

B. 30

2. Referat

000673

Dr. Kolling Ruhrchemie AG

Herstellung von Isogasolen und Flugbenzin aus Syntheseprodukten.

Bevor wir auf das eigentliche Thema eingehen, muss man sich über die technischen Anforderungen klar werden, die heute an einen Flugtreibstoff gestellt werden. Früher war die Motoroktanzahl der entscheidende Punkt. Man unterschied im wesentlichen zwischen 87- und 100-oktanigen Flugkraftstoffen. Heute ist anstelle der Motoroktanzahl die Prüfung nach dem sogenannten Überladeverfahren getreten. Man misst hier den höchstzulässigen Ladedruck bzw. den sich daraus ergebenden mittleren effektiven Kolbendruck bei beginnendem Klopfen in Abhängigkeit von der Luftüberschusszahl. Zu erwähnen ist, dass Motoroktanzahlen und Überladekurven zu ganz verschiedener Beurteilung der Benzine führen können.

Die Erreichung einer hohen Oktanzahl bzw. einer guten Überladefähigkeit bei der Herstellung der Fliegerbenzine ist aber erschwert durch eine Reihe zusätzlicher Anforderungen. So muß das Fliegerbenzin einen niedrigen Reiddruck haben, der zwischen 0,3 und 0,5 liegt, d.h. man kann niedrig siedende, im allgemeinen ja hochoktanige Kohlenwasserstoffe nur in ganz beschränktem Maß zufügen. Eine weitere Erschwernis bringt die Jodzahlvorschrift, die es ausschließt, Olefine als Klopfzahlsteigernde Mittel zuzusetzen. Die Jodzahl muß kleiner als 3 sein. Die übrigen Anforderungen, wie Siedegrenzen Schwefelgehalt, Säuregehalt, Sauerstoff-Festigkeit im Bombentest, Verdampfungsrückstand sind im allgemeinen von nicht so großer technischer Bedeutung wie die obengenannten.

Die heute verwendeten Flugtreibstoffe kann man in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt Benzine, die neben paraffinischen bzw. isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, die Benzine der zweiten Gruppe sind dagegen nur aus rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit stark verzweigter Kette, also aus Kohlenwasserstoffen vom Typ des Isooktans, aufgebaut.

Besondere Bedeutung gewinnen in letzter Zeit die Benzine der zweiten Gruppe, da sie nach Zusatz von 0,9 bzw. 1,2 Pb Motoroktanzahlen von über 100 besitzen und außerdem durch einen besonders flachen Verlauf der Überladekurven ausgezeichnet sind.

Die bei der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffe sind bekanntlich paraffinische bzw. olefinische rein aliphatische Kohlenwasserstoffe mit praktisch unverzweigter Kette. Nur in kleinen Anteilen sind einfach verzweigte Kohlenwasserstoffe vom Typ des Methylhexans vorhanden. Es erscheint daher auf den ersten Blick wenig aussichtsreich, aus den Syntheseprodukten Hochleistungskraftstoffe herzustellen.

Zur Gewinnung von Fliegertreibstoffen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind in der Erdölindustrie die beiden folgenden Verfahrensgruppen entwickelt worden:

1.) Die Polymerisationsverfahren,

2.) Die Kondensationsverfahren,

die ich hier bekannt voraussetzen darf. Von den erstgenannten Verfahren hat vor allem die katalytische Polymerisation über Phosphorsäurekontakten, von den unter 2.) genannten Verfahren die sogen. "Alkylation" Bedeutung erlangt.

Für die Gasole der Ruhrchemie-Synthese kommt hiervon direkt nur die Polymerisation in Frage, da der Isogehalt der  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe zu gering ist, als dass sich eine Aufarbeitung nach einem der anderen Verfahren lohnen würde. Aber auch die Polymerisation ~~über Phosphorsäurekontakten~~ der  $C_3$  und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe über Phosphorsäurekontakten hat wegen der verhältnismäßig niedrigen Olefingehalte dieser Kohlenwasserstoffe nur untergeordnete Bedeutung. Die Ausbeuten und die Eigenschaften der bei der Polymerisation von  $C_3$  und  $C_4$  erhaltenen Treibstoffe bringt Bild 1

Bild 1

Kohlenwasserstoffe	Polym.- Ausbeute bez. auf eingesetzte Olefine	Vom Polymeris. sieden von 60 - 165°C	Fraktion 60 - 165°C		
			nicht hydr.	hydriert	
				ROZ	MOZ
$C_3$	90 %	65 %	95	64	86
$C_4$	90 %	80 %	96	73	87

Man erkennt, dass die hydrierten Polybenzine nach Zusatz von 0,9 Blei Motoroktanzahlen ergeben, wie sie für normale Fliegerbenzine vorgeschrieben sind. Eine Prüfung dieser Benzine nach

000675

Blatt 13

Ausgangsprodukt	Therm. Spaltung nach dem Hubbs- Verfahren	Katalyt. Spaltg.	Katalyt. Spal- tung n.d. Hodgry-Verf.
	RCH-Dieselöl 200 - 350°	RCH-Dieselöl 180 - 350°	Get-Texas- Gasöl 220-350° 0,882/ 15°
Aufspaltung	15 - 20 %	15 - 20 %	ca. 45 %
Benzin	60 Gew. %	60 Gew. %	90 Gew. %
C <sub>5</sub>	10 "	10 "	1 "
C <sub>4</sub>	8 "	14 "	
C <sub>3</sub>	12 "	10 "	
C <sub>2</sub>	8 "	3 "	6 "
C <sub>1</sub> +H <sub>2</sub>	2 "	1 "	
Kohlenstoff	-	2 "	3 "
Olefingehalt von			
Benzin	85 %	40 %	Das Benzin siedet v. 52-200°C Säurewärme 16°F MOZ 77 MOZ+0,5 Pb-85
C <sub>5</sub>	80 %	50 %	
C <sub>4</sub>	75 %	65 %	
C <sub>3</sub>	65 %	70 %	
C <sub>2</sub>	50 %	55 %	
Isogehalt von			
C <sub>5</sub> -Paraffinen	-	65 %	Vom Gesamtbenzin sieden ca 50 % von 54-140°C Säurewärme 20°F
C <sub>5</sub> -Olefinen	-	40 %	
C <sub>4</sub> -Paraffinen	25 %	60 %	
C <sub>4</sub> -Olefinen	6 %	40 %	
Benzin 50-165°C hat			MOZ 78 MOZ + 0,9 Pb 90
ROZ unhydr.	64	65	
MOZ hydriert	24	45	
MOZ hydriert + 0,9 Pb	-	70	

Das charakteristische Merkmal ist der hohe Olefingehalt der Spaltprodukte. Das im Siedebereich des Fliegerbensins liegende Produkt hat eine ROZ von etwa 64, geht aber nach der Hydrierung auf eine MOZ von nur 24 zurück. Als Fliegertreibstoff ist es daher gänzlich ungeeignet. Auch die gasförmigen Spaltprodukte, unter denen der hohe Anteil an C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>

dem Überladeverfahren zeigt jedoch, dass die heute vom RLM geforderte Qualität nicht erreicht wird. Die Benzine sind daher als Flugtreibstoffe direkt nicht, sondern nur in Mischung mit höherwertigen Produkten verwendbar.

Da das Mengenverhältnis der Primärgase zu den bei normalen Bedingungen flüssigen Kohlenwasserstoffen der Synthese etwa 10 : 90 beträgt, so ist es jedoch weit wichtiger, zu untersuchen, ob es Möglichkeiten gibt, aus den flüssigen Produkten Hochleistungskraftstoffe zu erzeugen. Hier sind im wesentlichen drei Marschrichtungen gegeben:

- 1.) zu versuchen, die im Benzinsiedebereich liegenden Produkte durch Isomerisierung zu veredeln, oder
- 2.) aus den im Benzinsiedebereich liegenden paraffinischen Kohlenwasserstoffen der Synthese durch Aromatisierung hochwertig zyklische Kohlenwasserstoffe herzustellen oder
- 3.) aus den Primärkohlenwasserstoffen mit größtmöglichem Siedebereich durch thermische oder oder katalytische Spaltung geeignete Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

Auf die erste Verfahrensgruppe möchte ich nicht näher eingehen. M.E. hat diese Gruppe auch nur untergeordnete Bedeutung, da es sehr schwierig erscheint, längerkettige Kohlenwasserstoffe ohne starke Spaltung zu isomerisieren, da außerdem, soweit Kontakte vom Typ des  $AlCl_3$  angewendet werden, erhebliche Kontaktverbräuche auftreten, und weil zudem die Isomerisierung im wesentlichen bei der Verschiebung einer Methylgruppe in die Seitenkette stehen bleibt, die Oktanzahl-erhöhungen daher nur geringfügig sind.

Auf eine Schilderung unter 2.) genannten Verfahrens Richtung kann ich ebenfalls verzichten, da über diese Versuche Herr Dr. Rottig berichten wird.

Es bleibt also zu untersuchen, wieweit sich Verfahren der Spaltung für die Herstellung von Flugkraftstoffen aus Fischer-Produkten eignen. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit thermischer Spaltverfahren können die im Bild 2 in der ersten Spalte aufgeführten Werte, die auf der Ruhrchemie bei der Spaltung einer Dieselölfraction nach dem Dubbs-Verfahren erhalten wurden, herangezogen werden.

Kohlenwasserstoffen auffällt, dürften sich wegen des niedrigen Isogehaltes nur in beschränktem Maße für die Herstellung von Fliegetreibstoffen eignen.

In neuerer Zeit sind, vor allem in Amerika, katalytische Spaltprozesse immer mehr zur Einführung gekommen. Vor allem ist es der katalytische Spaltprozess nach dem Houdryverfahren, der seit etwa 1930 in den Vereinigten Staaten entwickelt wurde und nach dem im Jahre 1935 15 Großanlagen in Betrieb oder im Bau waren. Im Bild 2 sind in Spalte 3 einige Ausbeutezahlen für die Spaltung von Ost-Texas-Gasöl nach dem Houdryverfahren aufgeführt. Die Werte sind einer Veröffentlichung von Houdry im "The Oil and Gas-Journal" 1938 entnommen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Houdryanlagen den Krackstook nicht vollständig aufarbeiten, sondern entweder schon nach dem ersten Durchgang oder nach einigen weiteren Durchgängen des nicht aufgespaltene Material in einer thermischen Spaltanlage weiter verarbeiten. Die Werte der 3. Spalte im Bild 2 sind bei einmaligem Durchgang erhalten, es blieben überaus große Benzinanteile auf. Vom Gesamtbenzin sieden etwa 50 % im Bereich des Fliegerbenzins. Die MOZ beträgt 78 und mag geht nach Zusatz von 0,9 com Blei/Liter Benzin auf 90 herauf. Es entsteht also eine beträchtliche Menge an typgerechtem Fliegerbenzin normaler Qualität.

Es lag daher nahe, ungeachtet der technischen Schwierigkeiten, die mit der Anwendung katalytischer Spaltverfahren, wie wir nachher noch sehen werden, verbunden sind, auch für die Aufarbeitung von Produkten der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese diese Prozesse anzuwenden. Leider stellten sich hier doch zunächst erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Spalte 2 im Bild 2 bringt eine Übersicht über Ausbeutezahlen und Eigenschaften der Spaltprodukte beim Einsatz von Fischer-Dieselloil. Verglichen mit den Ergebnissen der thermischen Spaltung, wie sie in Spalte 1 dargestellt sind, ist zwar ein Fortschritt sowohl durch den kleineren Anfall  $C_1$ - und  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen als auch durch die höhere Oktanzahl des hydrierten Benzins gegeben. Die nach Zusatz von 0,9 com Blei/Liter Benzin erreichbare Oktanzahl beträgt aber doch nur 70, so dass eine direkte Herstellung von Fliegerbenzin auf diese Weise nicht durchzuführen ist. U.E. ist der große Unterschied zwischen den Ergebnissen der 2. und 3. Spalte auf die verschiedene chemische Zusammensetzung des Ausgangsproduktes,

die sich ja auch in der hohen Dichte des Ost-Texas-Gasöles ausdrückt, zurückzuführen. Diese Vermutung wird erhärtet durch eigene Versuche mit deutschen Erdölprodukten, die ähnlich wie die Ergebnisse der Spalte 3 hohe Ausbeuten an gutoktanigem Benzin ergeben und außerdem zeigten, dass Erdölprodukte wesentlich leichter katalytische zu spalten sind als Fischer-Produkte.

Eine Anwendung der in Amerika entwickelten katalytischen Spaltverfahren auf Fischer-Produkte erscheint nach alledem wenig aussichtsreich. Wir entschlossen uns deswegen, die Lösung des Problems in einer anderen Richtung zu verfolgen. Auf das nicht so wertvolle Spaltbenzin sollte nach Möglichkeit ganz verzichtet werden. Es sollte versucht werden, die gradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe zunächst in kleine Spaltstücke zu zerschlagen und aus diesen dann wieder geeignete Kohlenwasserstoffe aufzubauen. Für eine erfolgreiche Anwendung eines derartigen Verfahrens waren im wesentlichen folgende 6 Bedingungen zu erfüllen:

- 1.) Der Schwerpunkt der Abbauprodukte mußte bei den  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen liegen. Der Benzinanteil mußte möglichst klein gehalten werden. Eine Steigerung der  $C_1$ - und  $C_2$ -Anteile mußte vermieden werden.
- 2.) Der Abbau zu den  $C_4$ - bzw.  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen mußte unter Isomerisierung verlaufen.
- 3.) Es war anzustreben, der Ungesättigtengehalt der  $C_3$ - bis  $C_6$ -Spaltprodukte auf eine möglichst große Höhe zu bringen, damit ein leichter Wiederaufbau über eine einfache Polymerisation möglich war, ohne dass die umständlichen Prozesse der Dehydrierung und Alkylierung herangezogen werden mußten.
- 4.) Es mußte versucht werden, den gesamten Krackeeinsatz ohne Rückstand zu spalten.
- 5.) Der Siedebereich, der in der katalytischen Spaltung zu verarbeitenden Kohlenwasserstoffe mußte so groß wie möglich genommen werden können, vor allem erschien es wünschenswert auch die zwischen 100 und 200 °C siedenden Kohlenwasserstoffe mit einzusetzen.
- 6.) Schließlich war zu versuchen, die technische Durchbildung eines solchen katalytischen Spaltverfahrens so zu gestalten, daß nach Möglichkeit die, wie wir im folgenden sehen werden, recht komplizierten Anordnungen der amerikanischen Verfahren vermieden werden konnten.

Zum Verständnis des Folgenden sei es mir gestattet, ganz kurz auf die apparative Seite der amerikanischen katalytischen Spaltverfahren einzugehen. Am ausführlichsten beschrieben und auch wohl am weitesten in der Entwicklung ist das Houdry-Verfahren. Eine interessante Schilderung einer Houdry-Anlage bei der Magnolia Petroleum Compagnie mit einem Tagesdurchsatz von ca. 2000 t gibt von Voorhis in "National Petroleum News" vom August 1939. Nach dieser Veröffentlichung geht der Krackeeinsatz von der Einsatzpumpe über eine Reihe

von Wärmeaustauschern zu einem Röhrenofen, in dem es auf etwa 440°C erhitzt wird, und gelangt dann über einen Teerscheider nach Zusatz von Dampf und erneuter Überhitzung im Röhrenofen bis auf 470°C zu den automatisch gesteuerten Absperrventilen der Kraackkammern. Es sind drei Gruppen von Reaktoren vorhanden, von denen immer eine Gruppe auf Reaktion steht. Der Druck in den Reaktoren beträgt 2,1 atü. Nach Durchtritt durch die Reaktoren gehen die Spaltdämpfe über die oben erwähnten Wärmeaustauscher zur Aufarbeitung in Fraktionier- und Stabilisierkolonnen.

Bei der Reaktion bilden sich auf der Kontaktfläche kohlenstoffhaltige Ausscheidungen, die in einer Regenerierperiode mit Luft abgebrannt werden müssen. Die hierzu erforderlichen Luftmengen werden von Brown-Bovery-Turbokompressoren angesaugt und nach entsprechender Erwärmung in die Reaktoren geleitet. Die die Reaktoren verlassenden Rauchgase werden zunächst über einem Kontakt nachverbrannt und gehen dann in eine Brown-Bovery-Heizgas-Turbine, die mit dem Kompressor gekuppelt ist.

Zur Aufrechterhaltung der geeigneten Temperatur in den Reaktionskammern wird umlaufende Salzschnmelze verwendet. Bei dieser Anlage erfordert das Salzsystem z. B. eine Füllung von 500 t. Die Salzschnmelze geht nach Verlassen der Reaktoren zunächst in einen Ausdehnungstank, dann in einen Pumpentank und wird von dort zum Teil in die Reaktoren, zum Teil zur Abgabe von Wärme in eine Dampferzeugungsanlage gepumpt.

Über die Konstruktion der Kontaktkammern ist in dieser Arbeit nur gesagt, dass sie einen Durchmesser von 3,2 m und eine Höhe von ca 11 m haben, und dass die Durchkonstruktion sehr speziell gehalten sei. Man wird aber annehmen dürfen, dass es sich hier um Reaktoren ähnlicher Konstruktion handelt, wie sie in A.P. 2 161 677 beschrieben sind. Das wesentliche Prinzip des Houdryverfahrens ist die Temperatursteuerung des Kontaktes mit Hilfe von in die Kontaktkammern eingebauten und die Kontaktkammern umgebenden Rohrsystemen, durch die das wärmeübertragende Medium, in diesem Falle die Salzschnmelze, gepumpt wird. Es ist ausdrücklich betont, dass der Abstand zwischen zwei Wärmeübertragungsflächen an allen Stellen des Kontaktes nicht größer als 1 Zoll sein darf. Die Salzschnmelze bringt also einerseits die für die endotherme Reaktion benötigte Wärme und führt andererseits während der Regeneration die freiwerdende Kohlenstoffverbrennungswärme ab. Überschüssige Wärmemengen werden wie schon vorhin angedeutet, zur Erzeugung von Dampf verwendet. Die übrige Konstruktion der Kontakt-

kammern ergibt sich aus der Darstellung. Der ganze Kontakturm, ist offenbar zur besseren Gasverteilung, in 6 Einzelbetten verteilt. Es ist auf diese Weise möglich, verschiedene Schaltungen durchzuführen, beispielsweise das Einsatzprodukt von oben und unten einzuführen und in der Mitte abzuführen usw. Es ist schon aus dieser Abbildung zu ersehen, daß ein derartiger Kontaktapparat eine recht komplizierte Konstruktion darstellt. Zu berücksichtigen ist ferner, daß wegen der hohen Reaktionstemperatur und der wechselnden Beanspruchung oxydrierender und reduzierender Atmosphäre für das Kühlsystem nur besonders ausgesuchte Stähle überhaupt zu verwenden sind und es dürfte auch dann an Einfluß der großen Stahloberfläche auf den Reaktionsverlauf nach unserer Erfahrung nicht ganz ausgeschaltet werden können. Die Houdry hat zur Herstellung dieser Kontaktapparate bei der Sun Ship Building Co. eine ganz spezielle Fabrikation mit großen maschinellen Einrichtungen treffen müssen. Hinzu kommen die apparativen Aufwendungen für den Salzkreislauf, so daß man annehmen möchte, daß die Houdry-Anlagen nur für größere Einheiten, wie sie in der amerikanischen Erdölindustrie möglich sind, nicht aber für Anlagen in der Größenordnung, wie sie für Fischer-Anlage benötigt werden, wirtschaftlich arbeiten.

Zu erwähnen ist noch, daß das Zeitschema der Magnolia-Houdry-Anlage wie folgt aussieht:

- 10 Min. Reaktion
- 5 Min. Dampfausblasung
- 10 Min. Luftbehandlung
- 5 Min. Dampfausblasung
- 10 Min. Reaktion usw.

Die Reaktionszeit verhält sich also zur Wiederbelebungszeit wie 1 : 2.

Der verwendete Kontakt wird nicht näher beschrieben. Es ist aber anzunehmen, daß es ein dem Houdry-Patent AP. 2078945 entsprechender, durch Druckformung hergestellter, reiner Aluminiumhydroxylsilikatkontakt ist.

Im Gegensatz zu dem Houdry-Verfahren arbeiten von der Standard sowie auch von der Kellogg ausgearbeitete Verfahren mit bewegtem-Kontakt. Hier ist die Schwierigkeit, die sich durch den Wechsel von endothermer Spaltreaktion und exothermer Regenerierung ergibt, dadurch überbrückt, daß Reaktion und Regenerierung an verschiedenen Stellen durchgeführt werden. Eine schematische Darstellung dieses Verfahrens ist im Standard-Patent F.P. 865 901 aus dem Jahre 1941 enthalten. Sie dürfte etwa dem heutigen Entwicklungsstand entsprechen. Der Krackeeinsatz wird zunächst in einem Vorwärmer auf 205° erwärmt, dann in einem Mischer mit regeneriertem pulverförmigen Kontakt und einem vorgewärmten Inertgas, z.B.



der Kontaktoberfläche abzuscheiden, daß die bei seiner Verbrennung erzeugte Wärmemenge zur Deckung der Spaltwärme ausreicht. Da bei der Verbrennung von 1 Kg Kohlenstoff ca. 9 000 WE frei werden, mußten also etwa 1,7 Kg Kohlenstoff gebildet werden. Doch erschien es zunächst recht aussichtslos einen so komplizierten Prozeß wie die katalytische Spaltung in dieser bestimmten Weise zu lenken, zumal bei verschiedenen Kontakten und verschiedenen Spalteinsätzen. Durch mühevolleres, sorgfältiges Studium in Laboratoriums- und Halbtechnischenversuchen glückte es jedoch schließlich, sämtliche Arbeitsbedingungen in ihrer Wirkung auf die Kohlenstoffabscheidung so genau kennen zu lernen, daß wir heute in der Lage sind, den Spaltprozeß in der gewünschten Richtung vollkommen zu beherrschen. Es gehört zu diesen Arbeitsbedingungen u. a. Kontaktbelastung, Dauer der Reaktionsperiode, Reaktionstemperatur, Kontaktaktivität, ja selbst die Größe des Reaktors.

Bei der nun möglichen genauen Abstimmung der Wärmelieferung auf dem Wärmebedarf gelingt es auch, außerordentlich kurze Regenerierzeiten zu erzielen. Die Reaktionszeit verhält sich zur Wiederbelebungszeit, - wobei die Dampfzwischenblasungen zur Wiederbelebungszeit gerechnet sind - wie 2 : 1, statt wie beim Houdry-Verfahren wie 1 : 2. Das ist eine wichtige Tatsache, arbeiten doch von beispielsweise 100 cbm, eingebautem Kontakt beim Houdry-Verfahren dauernd nur etwa 33 cbm, bei unserem Verfahren dagegen dauernd etwa 66 cbm, also die doppelte Menge.

Bei einer im Bau befindlichen Großanlage sind daher 3 Gruppen von Reaktoren vorgesehen, von denen immer zwei Gruppen auf Reaktion und eine Gruppe auf Regenerierung steht. Der Arbeitsgang dieser Anlage ist folgender. (Vergleiche Anlage.)

Aus Einsaugetanks, die in Wechselschaltung stehen, gehen die zu spaltenden Produkte in einen Röhrenofen, in dem sie verdampft und auf Reaktionstemperatur vorgewärmt werden. Der Röhrenofen hat außerdem einen besonderen Ofenteil, in dem der beim einmaligen Durchgang nicht gespalte-  
~~ne sogen. Krackrücklauf vorgewärmt wird.~~ Die verdampften Produkte gelangen nun über eine Mischkammer, in der Wasserdampf zugegeben werden kann, zu den Reaktoren, die Reaktoren sind besonders ausgebildete, aus einem Spezialmaterial hergestellte Behälter in denen der Kontakt ruht. Die Reaktion findet bei normalen Druck und bei Temperaturen in der Größenordnung von 500° C. statt. Die die Reaktoren verlassenden

Stickstoff, versetzt und in der von außen beheizten Krackschlange bei 0,35 atü, etwa 400°C und einer Aufenthaltszeit von etwa 15 Sek. gespalten. Das Verhältnis Kontakt : Öl beträgt im Gew. % 3 : 1. In einem Kontakttrennapparat wird der Kontakt anschließend durch Ausblasen mit Stickstoff von den Öldämpfen getrennt. Der Kontakt gelangt dann über verschiedene Schleusen in ein Sammelgefäß, aus dem er nach Zusatz von erwärmter Luft bezw. Luftinertgasmischung in die zur Regenerierung dienende, von außen beheizte Schlange gedrückt wird, in der bei 3,5 atü und Temperaturen zwischen 315 und 760° der abgeschiedene Kohlenstoff abgebrannt wird. Nach erneuter Ausblasung mit Inertgas in einem 2. Kontakttrennapparat kann der Kontakt wieder zur Reaktion eingesetzt werden.

Ein Urteil über die Brauchbarkeit dieser Verfahren mit bewegtem Kontakt ist aus Patentveröffentlichungen nicht zu entnehmen. Es dürfte aber jedenfalls ein technisch recht schwieriger Vorgang sein, eine pulverförmige Kontaktmasse bei derartig hohen Temperaturen unzuwälzen und sie besonders auch durch die engen Reaktionsrohre zu transportieren. Im Grunde bedeutet auch dieses Verfahren einen Schritt zurück zum thermischen Spaltverfahren. Wie dort wird die gesamte für die Reaktion benötigte Wärmemenge durch die Wandungen dünner Rohre übertragen. Es dürfte daher hinsichtlich der Materialauswahl besondere Schwierigkeiten machen, den Einfluß der Wandoberflächen auszuschalten.

Bei dem Hauptlaboratorium der Ruhrchemie von Herrn Dr. Tramm unter Mitarbeit der Herren Dr. Dahm, Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer, Dr. Kallipke und des Vortragenden entwickelten Verfahren sind alle diese Schwierigkeiten vermieden. Das wesentliche technische Problem, die Beherrschung der Wärmebewegungen zwischen endothermer Spaltreaktion und exothermer Kontaktregenerierung, konnte auf sehr viel einfachere Weise gelöst werden. Ein kleines Zahlenbeispiel möge die Sachlage beleuchten. Nehmen wir beispielsweise an 100 Kg Einsatzmaterial würden bei einmaligem Durchgang durch den Kontakt zu 50 % gekrakt. Zum Spalten von 50 Kg benötigt man etwa  $50 \times 300 = 15\ 000$  WE. Wir stellten uns nun die Aufgabe, den ganzen Prozeß so zu seiten, daß genau diese 15 000 WE während der Regenerierung auf den Kontakt erzeugt werden. Dann konnte auf das ausgedehnte, von Salzschnmelze durchflossende Wärmeübertragungssystem der Houdryanlagen sowie auf die komplizierten Einrichtungen der Kontaktbewegung verzichtet werden. Es war möglich, mit einfach angeordnetem, ruhendem Kontakt zu arbeiten, wobei die Kontaktmasse gleichzeitig Wärmeregenerator für die Spaltung ist. Zur Erfüllung dieser Aufgaben müßte es gelingen, bei der Reaktion gerade soviel Kohlenstoff auf

Produkte gehen zunächst durch Abhitzkessel, in denen sie unter Erzeugung einer entsprechenden Menge Dampf auf ca. 250°C heruntergekühlt werden.

Auch die zur Kohlenstoffausbrennung benötigten Luftmengen, die in Röhrenerhitzern auf Reaktionstemperatur vorgewärmt werden, gehen nach Durchtritt durch die Reaktoren ihre Wärme an diese Abhitzkessel ab. Die zur Ausbläsung und Zumischung zu den Eintrittsprodukten erforderlichen Dampfmenngen werden in den gleichen Röhrenerhitzern wie die Luft vorgewärmt.

Die Umsteuerung von Reaktion auf Luft - bzw. Dampfblasung geschieht durch eine vollautomatische Steuerungsanlage, die auf elektrisch-pneumatischem Wege arbeitet. Über eine Schaltwalze werden elektrische Kontakte bestätigt, die ihrerseits wieder durch Magnetsteuerung Ventile freigeben, über die ein pneumatisches Medium, beispielsweise Druckluft die eigentlichen Steuerschieber bestätigt. Durch entsprechende Rückmeldevorrichtungen ist eine technisch absolute Sicherheit der Schaltung gewährleistet.

Es ist nunmehr noch über die Weiterverarbeitung der Produkte zu sprechen. Aus den Abhitzkesseln gelangt das Gemisch der Crackprodukte in eine Kühlanlage, die aus einem Berieselungskühler mit nachgeschaltetem indirekten Kühler besteht. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe ~~thru...~~ gehen zur Fraktionierung, die gasförmigen Kohlenwasserstoffe über ein Gasometer zu einer Kompressorstation. In einer ersten Kolonne wird am Boden der Crackrücklauf, als Seitenstrom ein über 100°C siedendes Schwerbenzin und über Kopf die unter C<sub>7</sub> siedenden Kohlenwasserstoffe abgezogen. Diese Kohlenwasserstoffe werden - gemischt mit den in der ersten bei 10 Atm arbeitenden Kompressorstufe anfallenden Produkten - in einer zweiten Druckdestillation in C<sub>6</sub>-und C<sub>6</sub>-Bodenprodukt und C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>C<sub>5</sub>-Kopfprodukt getrennt. Das Kopfprodukt geht - gemischt mit den in der zweiten bei 35atü arbeitenden Kompressorstufe anfallenden Produkten - in einer dritten Kolonne, in der als Bodenprodukt C<sub>5</sub> und als Kopfprodukt C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> abgenommen werden. Das C<sub>3</sub>C<sub>4</sub> wird dann in einer vierten Kolonne in C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> aufgeteilt.

C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe können nun in Polymerisationsanlagen über festangeordnetem Kontakt polymerisiert werden. Nach der Polymerisation folgen noch Stabilisier- und Destillationskolumnen, in denen die Fliegertreibstoffe auf typgerechte Siedelage und richtigen Reiddruck eingestellt werden, und schließlich noch eine Hydrieranlage.

Auf weitere Einzelheiten des Schemas möchte ich jetzt nicht eingehen, ich hoffe aber, daß ich Ihnen zeigen konnte, daß es uns gelungen ist, ein technisch recht einfaches katalytisches Spaltverfahren zu entwickeln, das auch für kleinere Spaltanlagen, wie sie auf Fischer-Werken gebraucht werden, wirtschaftlich durchaus tragbar ist. Die eingangs erwähnte unter 6 genannte Voraussetzung für ein brauchbares katalytisches Spaltverfahren dürfte daher erfüllt sein.

Im folgenden möchte ich Ihnen nun zeigen, wie weit auch die unter 1) bis 5) genannten Punkte verwirklicht werden konnten. Bild 3 bringt eine Zusammenstellung von Ausbeutezahlen, wie sie bei der Spaltung eines von 160 - 350 °C siedenden Produktes der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese in unserer Halbtechnischen-Versuchsanlage viele Monate hindurch erhalten wurden.

Bild 3

Einsatzmaterial	RCH-Produkte
Siedegrenzen	170 - 350°C
d <sub>20</sub>	0,763
Gew. % Umwandlung	ca. 40 %
Die umgewandelten Produkte teilen sich in:	
Gew. % Benzin	15 - 20
" C <sub>5</sub>	19 - 24
" C <sub>4</sub>	25 - 30
" C <sub>3</sub>	20 - 25
" C <sub>2</sub>	5 - 7
" C <sub>1</sub> +H <sub>2</sub>	1 - 2
Kohlenstoff	3 - 4
Olefingehalt von	
C <sub>5</sub>	85 - 90 %
C <sub>4</sub>	90 - 95 %
C <sub>3</sub>	<del>90 - 95 %</del>
C <sub>2</sub>	60 - 65 %
Isogehalt von dem	
C <sub>5</sub> -Paraffinen	60 - 65 %
C <sub>5</sub> -Olefinen	45 - 50 %
C <sub>4</sub> -Paraffinen	60 - 65 %
C <sub>4</sub> -Olefinen	38 - 43 %

Es wurde dabei keinerlei Spalttrückstand abgezogen. Die Aufspaltung

Es kommen den Werten von Bild 3 am nächsten. Wenn es gelingt, hier noch den Olefingehalt der Spaltstücker etwas zu steigern, so dürfte dieser Kontakt dem bisher verwendeten noch überlegen sein.

Die Lebensdauer der Kontakte ist im allgemeinen recht gut. Der von uns in der halbtechnischen Anlage eingesetzte Kontakt wurde bei einem Versuchsgang z.B. bis zu einem Alter von 3500 Reaktionsstunden gefahren, das sind also 5 Monate reine Betriebszeit. Der Abfall der Aktivität des Kontaktes kann überdies durch geeignete Voränderung der Versuchsbedingungen ausgeglichen werden, wobei allerdings ein geringer Anstieg der  $C_1$ - $C_2$ -Werte in Kauf genommen werden muß. Es dürfte daher wohl zweckmäßig sein, den Kontakt etwa 2 - 3 mal im Jahr auszuwechseln.

Es ist interessant einmal die Aufteilung der zur Spaltung eingesetzten und der erhaltenen Produkte, nach C-Zahlen genau geordnet zu betrachten. In Bild 5 (Anlage 1) ist ein derartiges Untersuchungsergebnis graphisch dargestellt. Die gestrichelte Kurve zeigt die Aufteilung des Einsatzmaterials, die ausgezogene die der gesamtangebrachten Produkte, in Gew.-% für die einzelnen Kohlenwasserstoffe. Außerdem sind die entsprechenden Olefinkurven eingezeichnet. Man erkennt zunächst wieder recht schön die Verlagerung der Spaltung zu den  $C_3$ - bis  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu den  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen hin und die weitgehende Unterdrückung der Benzinzubildung, mit einem Minimum beim  $C_8$ . Die Fortsetzung der Kurve zum Recycle-Material zeigt die stärkere Aufspaltung der höchst siedenden Anteile und offenbar auch eine bevorzugte Aufspaltung der  $C_{12}$ - und  $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffe. Man möchte vermuten, daß hier eine gewisse Mittenspaltung, die beispielsweise über  $C_8$  zum  $C_4$  geht, eingetreten ist. Beim Vergleich der Olefinkurven ist zu erkennen, daß die Kohlenwasserstoffe der gespaltenen Produkte den auch n erwähnten hohen Olefingehalt, die Kohlenwasserstoffe, des Spaltrücklaufes dagegen geringere Olefanzahlen als die des Einsatzmaterials besitzen.

Die Vermutung einer bei der katalytischen Spaltung auftretenden Mittenspaltung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe konnten wir durch Ergebnisse von Spaltversuchen bestätigen, bei denen  $C_5$ - bis  $C_9$ -Kohlenwasserstoffe aus der Fischer-Synthese eingesetzt wurden. Bild 6 (Anlage 2) zeigt zunächst die Ergebnisse beim Einsatz einer  $C_8$ - $C_9$ -

Mischung. Deutlich ist die bevorzugte Aufspaltung der  $C_8$ -Kohlenwasserstoffe und ganz besonders der  $C_8$ -Olefine zu zwei  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen zu erkennen. Die Aufteilung der Spaltprodukte entspricht

bei einmaligem Durchgang war, wie aus Bild 3 zu ersehen ist etwa 40%. Die umgewandelten Produkte teilen sich auf in 15 - 20 Gew.% Benzin, 19 - 24 Gew.% C<sub>5</sub>, 25 - 30 Gew.% C<sub>4</sub>, 20 - 25 Gew.% C<sub>3</sub>, 5 - 7 Gew.% C<sub>2</sub>, 1 - 2 Gew.% C<sub>1</sub>+H<sub>2</sub> und 3 - 4 Gew.% Kohlenstoff.

Es ist also nicht gelungen, den Schwerpunkt der Spaltprodukte von Benzin weg zum C<sub>4</sub> zu verlagern, bei nur ganz geringer Steigerung der C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>-Anteile, sondern auch, wie aus der unteren Spalte von Bild 3 zu ersehen ist, C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub>-Spaltstücke mit ausreichendem Isogehalt und, was besonders wichtig ist, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe mit 90 - 95 % Olefingehalt herzustellen. Durch eine einfache Polymerisation über Phosphorsäurekontakt ist es dann möglich, C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe mit guter Ausbeute in hochwertige Polybenzine umzuwandeln. Wir werden später noch näher auf diese Prozesse eingehen.

Zur Beurteilung unseres katalytischen Spaltverfahrens ist es noch notwendig, einige Angaben über den verwendeten Kontakt zu machen. Welche Unterschiede sich durch die Wahl verschiedener Kontakte ergeben, zeigt Bild 4.

Bild 4

Gew. Die umgewandelten Produkte zerlegen sich in Gew. %

Kon- Um-	Benzin	C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	Kohlen-	% C <sub>4</sub> -	% iso-C <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> -
takt wandl.						stoff		
A	ca. 30	<u>53</u>	12	<u>11</u>	7	7	<u>11</u>	85
B	ca. 30	<u>36</u>	16	17	14	6	<u>11</u>	40
C	ca. 45	<u>11</u>	15	<u>33</u>	27	2	<u>5</u>	80
D	ca. 40	<u>10</u>	13	<u>38</u>	31	4	<u>4</u>	35
E	ca. 40	<u>11</u>	16	<u>35</u>	29	6	<u>3</u>	40
								<u>85</u>
								40

Die Kontakte A bis E sind unter ähnlichen Bedingungen gefahren worden. Trotzdem ergeben sich starke Abweichungen in der Aufteilung der der Analyse der Spaltprodukte. Kontakt A z.B. verschiebt wieder ganz zur Benzinsseite, obwohl gleiche Versuchsbedingungen gewählt wurden wie bei den Versuchen, die in Bild 3 zusammengestellt waren. Außerdem fällt die grobe Kohlenstoffabscheidung auf. Kontakt B zeigt ähnliche Ergebnisse. Die Kontakte C und D dagegen geben bezgl. der Benzin und C<sub>4</sub>-Werte noch bessere Ausbeuten als bei den Versuchen von Bild 3 verwendeten Kontakte. Leider sind jedoch die Olefinzahlen sehr schlecht und bei Kontakt C auch die Isowerte. Die Ausbeutezahlen von Kontakt

sonst den im Bild 3 mitgeteilten Werten, auch die Olefin- und Isowerte der Spaltstücke sind die gleichen wie dort. Bild 7 (Anlage 3) bringt die Spaltergebnisse von  $C_7$ -Kohlenwasserstoffen. Hier scheint die Spaltung, wie aus der Abbildung klar zu erkennen ist, bevorzugt in der Richtung:  $C_7 \rightarrow C_3 + C_4$  zu verlaufen. Die Aufteilung der Spaltprodukte ergibt sich zu 5 Gew.%  $C_6$ , 15 Gew.%  $C_5$ , 35 Gew.%  $C_4$ , 38 Gew.%  $C_3$ , 4 Gew.%  $C_1C_2$  und 3 Gew.% Kohlenstoff. Die übrigen Zahlen entsprechen den Werten von Bild 3. Bild 8 (Anlage 4) zeigt schließlich noch die Ergebnisse der Spaltung einer mit geringen Anteilen von  $C_4$  und  $C_5$  verunreinigten  $C_6$ -Fraktionen. Die Spaltreaktion verläuft fast ganz nach der Gleichung:  $C_6 = 2 C_3$ .

Es ist danach also möglich, Kohlenwasserstoffe bis herunter zum  $C_6$  nach unserem katalytischen Spaltverfahren vornehmlich in  $C_3$  bis  $C_5$ -Spaltstücke mit hohem Olefingehalt und genügend großem Isogehalt zu zerlegen, aus denen durch Polymerisation über Phosphorsäurekontakten mit guter Ausbeute Fliegertreibstoffe aufgebaut werden können. Die einzige Einschränkung besteht in der Verschlechterung der Spaltbarkeit mit fallender C-Zahl, wie es aus Bild 9 zu erkennen ist.

Bild 9

Einsatz	160 - 350°	$C_8C_9$ -Frakt.	$C_7$ -Frakt.	$C_6$ -Frakt.	$C_5$ -Frakt.
Gew.%	46	33	32	19	10
Umwandl.					

Bei gleichen Versuchsbedingungen fällt die Aufspaltung z.B. von 46 % auf 33 %, 32 %, 19 % und beim  $C_5$  sogar bis auf 10 % ab.

Von einer katalytischen Spaltung von  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen ist also wohl abzusehen, ebenso dürfte auch eine Spaltung von  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen nur in Ausnahmefällen ratsam sein, dagegen ist es ohne weiteres möglich, alle Kohlenwasserstoffe der Fischer-Synthese bis herunter zum  $C_7$  in die katalytische Spaltung einzusetzen.

Als besonderer zusätzlicher Effekt unseres katalytischen Spaltverfahrens muß schließlich noch hervorgehoben werden, daß es gelingt,  $C_4$ - und  $C_5$ -Olefine, die man ohne Herabminderung der Spaltleistung der Anlage mit durch die Reaktoren durchsetzen kann, in einem Ausmaß von 40 - 50 % zu isomerisieren. Das bedeutet für Fischer-Anlagen, in denen  $C_4$  und  $C_5$ -Olefine aus anderen Quellen vorhanden sind, eine erhebliche Steigerung der Fliegerbenzinausbeute. Die  $C_4$ -Isomerisierung arbeitet dabei vollständig verlustfrei, bei der  $C_5$ -Isomerisierung

tritt ein geringer Verlust durch Umwandlung eines Teiles der  $C_5$ -Olefine vornehmlich in  $C_3$ - und  $C_2$ -Spaltstücke ein.

Es bleibt jetzt noch zu sprechen über die Aufarbeitung der bei der katalytischen Spaltung anfallenden  $C_3$ - bis  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe zu Flugkraftstoffen. Auf nähere Einzelheiten der Polymerisation und Hydrierung einzugehen, würde nicht im Rahmen dieses Vortrages liegen. Es interessieren hier nur die erzielten Ausbeuten und die Qualität der Polybenzine. Ich gebe im Bild 10 eine Zusammenstellung dieser Werte.

Bild 10

Kohlenwasserstoffe	Polym.- Ausbeute bez. auf eingesetzte Olefine	Vom Polymeris. siedend. von 60 - 165°C	Fraktion 60 - 165° hydr.		
			MOZ	MOZ+0,9 Pb	MOZ+1,2 Pb
$C_3$	90 %	65 %	64	86	88
$C_4$	90 %	88 %	91	104	106
$C_5$	70 %	80 %	89	103	104

Im Vergleich zu den zu Anfang dieses Vortrages im Bild 1 mitgeteilten, bei der Polymerisation der Primärgasole erhaltenen Werten, ist die infolge des gesteigerten Isogehaltes der  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe eingetretene Verbesserung der Qualität des  $C_4$ -Polybenzins deutlich zu erkennen. Überraschend ist, daß es auch gelingt, aus den  $C_5$ -Olefinen Polybenzine ähnlich guter Qualität zu erzeugen, ohne daß dabei der Anteil an höher siedenden Produkten wesentlich ansteigt.

Die Ausbeuten an Polybenzinen im Siedebereich des Fliegerbenzins und an bei der Polymerisation anfallenden Nebenprodukten, bezogen auf den Krackeinsatz, bringt Bild 11.

Bild 11

Kohlenwasserstoffe	Bild 11				
	$C_3$	$C_4$	$C_5$		
Gew.-%	22,5	27,5	21,5		
Olefingenalt	92,5 %	92,5 %	87,5 %		
Frakt. 60 - 165°	12,2	24,1	10,5	Sa:	42,8
Frakt. 60°C	-	-	8,3	Sa:	8,3
Frakt. 165-200°C	4,6	2,0	1,8	Sa:	8,4
200°C siedende Polyenden	1,9	0,8	0,8	Sa:	3,5
Treibgas:	3,8	4,7	-	Sa:	8,5



Es werden danach also ~~im~~ insgesamt gebildet: 42,8 % zwischen 60 und 165°C siedendes Polybenzin, 84 % zwischen 165 und 200° siedendes Polybenzin, 8,3 % zwischen 60° siedende Produkte aus der C<sub>5</sub>-Polymerisation, 3,5 % über 200° siedende sogen. Polyenden und 8,5 % Treibgas.

Die zwischen 60 und 165° siedenden Polybenzine haben, wie Bild 10 zeigte, nach der Hydrierung und nach Zusatz von 0,9 bzw. 1,2 Pb Motoroktanzahlen, die zum Teil den normalen 87er, zum Teil den 100 oktanzigen Fliegertreibstoff entsprechen. Es ist aber heute üblich, wie ich eingangs ausführte, die Fliegerbenzine nach den Überladeverfahren zu prüfen. Aufgrund dieser Messungen ergeben sich 2 Möglichkeiten der Herstellung von Flugkraftstoffen, nämlich einmal die Herstellung eines hochwertigeren, dem Isooktan entsprechenden Produktes, das wir im folgenden mit "Fliegerbenzin I" bezeichnen wollen, und zum anderen die Herstellung eines Fliegertreibstoffes normaler Qualität, den wir "Fliegerbenzin II" nennen wollen.

Für das Fliegerbenzin I eignen sich aufgrund der Überladepfahrungen nur die C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Polybenzine. Das C<sub>3</sub>-Polybenzin, die zwischen 165 - und 200° siedenden Polymerisate der C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe, die unter 60° siedenden Anteile aus der C<sub>5</sub>-Polymerisation und das zwischen 60 und 160° siedende katalytische Spaltbenzin ergeben das Autobenzin. Die ROZ dieser Mischung beträgt ohne Bleizusatz 87. Eine Übersicht über die Mengenverhältnisse bringt Bild 12.

Bild 12

	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Fliegerbenzin I	31,7	32	
Autobenzin	48,1	48	80
ROZ ohne Pb = 87	8,8	9	
Treibgas			
C <sub>5</sub> -Kohlenw. mit 60 % Olefinen	6,2		
CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	1,6	11	
Kohlenstoff	3,6		

Alle Werte sind auf den Krackeeinsatz bezogen. Die oben erwähnten 3,5 Polyenden sind nicht mehr aufgeführt. Da sich diese Polyenden nämlich ohne weiteres in gleicher Weise wie der übrige Spalteinsatz katalytisch spalten lassen, so können die Ausbeutezahlen ohne

Berücksichtigung der Polyenden unter entsprechender Umrechnung angegeben werden. Wie Bild 12 zeigt, beträgt die Ausbeute an Fliegerbenzin I etwa 32 %, an  $C_4$ -freiem Autobenzin etwa 48 % und an Treibgas etwa 9 %. Die Gesamtbenzinausbeute ergibt sich also etwa zu 80 %, die Gesamtausbeute an Motortreibstoffen zu etwa 89 %. Die restlichen 11 % setzen sich überdies noch aus etwa 6%  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen, bzw. etwa 4 %  $C_2H_4$  zusammen. Ja selbst die 4% Kohlenstoff, die sich beim Spaltprozeß bilden, sind nicht als reiner Verlust zu bewerten, wird doch mit der bei der Verbrennung dieser Kohlenstoffmengen frei werdenden Wärmemenge, wie ich früher ausführte, die gesamte Spaltwärme gedeckt. Es ist also gelungen, aus gradkettigen Produkten der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese durch katalytische Spaltung, ~~mit~~ verbunden mit einer Polymerisation der bei der Spaltung erhaltenen Olefine und nachfolgenden Hydrierung, eine verhältnismäßig große Menge eines höchstwertigen Fliegertreibstoffes herzustellen, wobei gleichzeitig ein Autobenzin anfällt, das bei einer Oktanzahl von 87 ohne Bleizusatz als wertvolle Zumischung zur Aufbesserung von Primärbenzinen dienen kann.

Das kann besonders dann von großer Bedeutung sein, wenn man aus ~~anderen~~ anderen Gründen gezwungen ist, das Primärbenzin durch Herausnahme bestimmter Kohlenwasserstoffe z.B. von Olefinkohlenwasserstoffen, in der Oktanzahl zu verschlechtern. Das gewonnene Fliegerbenzin I ist dadurch ausgezeichnet, daß man es genau so wie das technische Isooktan verwenden kann, d.h. es ist brauchbar als die hochwertige isoparaffinische Komponente, die notwendig ist, um die zu steil verlaufende Überladekurve der aromatischen Hydrierbenzine so zu verbessern, daß diese für den Flugbetrieb geeignet werden. Seine Herstellung ist also besonders dringlich. Zur Veranschaulichung zeige ich Ihnen in Bild 13 (Anlage 5) die entsprechenden Überladekurven. Kurve I entspricht unserem Fliegerbenzin-I, Kurve II einem aromatischen Hydrierbenzin, Kurve III einer Mischung von 80 % Hydrierbenzin mit 20 % Fliegerbenzin I.

Verzichtet man auf die Herstellung von Fliegerbenzin mit Spitzenqualität, wie es unser Fliegerbenzin I darstellt, so kann eine größere Menge an Flugbenzin normaler Qualität, das wir "Fliegerbenzin II" genannt haben, erzeugt werden. In diesem Falle ist es möglich, auch das  $C_3$ -Polymerisat, ja selbst die bis etwa  $120^\circ C$  siedenden Anteile des hydrierten katalytischen Spaltbenzins, dem Flugtreibstoff

Die Werte sind dabei auf 1 t Krackeinsatz bezogen und schließen in beiden Fällen die destillative Aufarbeitung der Krackprodukte mit ein. Es ist klar, daß der Energiebedarf bei unseren Verfahren höher sein muß, weil im Gegensatz zu dem direkt zur Benzinsseite hin arbeitenden Houdry-Verfahren große Mengen gasförmige Spaltprodukte verarbeitet werden müssen. Der Mehraufwand an Energie beträgt, wie aus Bild 15 zu entnehmen ist, in Pfg umgerechnet, etwa 0,5 Pfg/Kg Spalteinsatz, oder, wenn man den Aufspaltungsgrad bei einmaligem Durchgang sowohl für das Houdry-Verfahren in Anlehnung an die Werte von Bild 3 auf 40 % festsetzt, etwa 1,2 Pfg/Kg umgewandeltes Spalteinsatzmaterial. Werden hierzu noch die in Bild 15 nicht aufgeführten Kosten für Polymerisation, Stabilisierung und Hydrierung addiert, so ergibt sich ein Gesamtmehrpriß von etwa 1,8 Pfg/kg umgewandelter Spalteinsatz. Berücksichtigt man daß bei dem Houdry-Verfahren etwa 45 % Fliegerbenzin normaler Qualität bei unserem Verfahren dagegen 56 % anfallen, daß man ferner nach unserem Verfahren im Gegensatz zum Houdry-Verfahren die Möglichkeit hat, ein Fliegerbenzin 1, also ein technisches Isooktan herzustellen, so muß man, wenn man an die im Vergleich zum Houdry-Verfahren <sup>2,7 mal</sup> ungleich schwerere Aufgabe denkt, aus Fischer-Produkten Fliegerbenzine herzustellen, dieses Ergebnis als durchaus befriedigend bezeichnen.

Wir möchten noch ein paar Worte über die gesamte Wirtschaftlichkeit einer Flugbenzinsanlage machen, wobei wir als Einsatzmenge 26 bis 27 000 t Material gewählt haben, die eine Fliegerbenzinsmenge von 15 000 tato ergibt. Es handelt sich hier also um eine Anlage in einer Größe, wie sie etwa auf den einzelnen Synthesewerken errichtet werden könnte, ohne daß diese Werke von 3. Seite her Krackstock zu beziehen brauchten. Der Umgang der Anlage ist der gleiche wie wir ihn (430 x) in Bild 5 gebracht haben. Die Anlagekosten betragen <sup>RM</sup> RM/t erzeugtes Fliegerbenzin. Außer den 15 000 t Fliegerbenzin entstehen 6 400 t Autobenzin mit ROZ 80, 2 400 t Treibgas, 960 t Äthylen ~~mit 18 Pfg~~ und 1 070 t Gas. Benötigt werden 26 800 t Einsatz, die mit 30 Pfg gerechnet werden. Das Autobenzin wird mit 32 Pfg/kg gutgeschrieben, das Treibgas mit 29 Pfg, das Äthylen mit 18 Pfg und das Heizgas mit 1,7 Pfg/kg. Nach Abzug der Gutschrift ergibt sich für das Fliegerbenzin ein Einsatzpreis von 34 Pfg. Die Anlagekosten betragen ca. 6,5 Mill. RM. hieraus errechnet sich eine Amortisation un Verzinsung von 6,5 Pfg. Die Betriebskosten errechnen sich einschließlich der Kontaktkosten zu 5,7 Pfg, Löhne und Gehälter betragen 2,6 Pfg, Reparaturen 2,2 Pfg. Der Gesamtpriß für das Fliegerbenzin ergibt sich auf dieser 1. Bild 2 wie auch für das R C H - Verfahren in Anlehnung an die Werte von

beizumischen. Das so erhaltene Fliegerbenzin 11 ergibt die in Bild 13 eingezeichnete Kurve 1V, die in ihrer Lage z.B. dem Flugtreibstoff "B 4" (Kurve 5) entspricht. Die Ausbeutezahlen, bezogen auf den Krackeinsatz, sind in Bild 14 zusammengestellt.

Bild 14

	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Fliegerbenzin 11	56,1	56	80
Autobenzin	23,7	24	
ROZ ohne Pb = 80			
Treibgas	8,8	9	
C <sub>2</sub> -Kohlenw.	6,2		
m. 60 % Olefinen			
CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	1,6	11	
Kohlenstoff	3,6		

Man erhält danach etwa 56 % Fliegerbenzin 11, etwa 24 % Autobenzin mit einer ROZ von 80, etwa 9 % Treibgas und etwa 11 % C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff. Die Herstellung von Fliegertreibstoffen normaler Qualität gelingt also mit überraschend guten Ausbeuten.

Es interessiert vielleicht noch, zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Ruhrchemie-Verfahrens einen Vergleich der Energieverbrauchsbedarfszahlen zu ziehen mit Angaben, die über Energieverbrauche des Houdry-Verfahrens in der schon erwähnten Veröffentlichung von van Voorhis über die Houdry-Magnolia-Anlage gemacht wurden. Bild 15 bringt diese Gegenüberstellung.

Bild 15

	ROH-Verfahren		Houdry-Verfahren	
		RM		RM
Heizgas	800 000 WE	3,52	320 000 WE	1,41
Strom	55 kWh	0,99	10 kWh	0,18
Dampf	0,6 t 15 atü	1,80	0,05 t	0,15
Frischwasser	3 cbm	0,21	1,2 cbm	0,08
		Sa. 6,52		Sa. 1,82
Das ergibt:	0,65 Pfg/ Kg Spalteinsatz		0,18 Pfg/ Kg Spalteinsatz	
oder	1,62 Pfg/Kg Spaltprodukte		0,45 Pfg/Kg Spaltprodukte	

000693

Blatt 2 30 zur Aktennotiz vom

Basis zu 51 Pf/Kg. Zu berücksichtigen ist bei dieser Wirtschaftlichkeitsrechnung noch, daß die anfallenden 6 400 t Autobenzin sehr hochwertig sind und an sich mit einem höheren Preise als mit 32 Pf/Kg angesetzt werden können.

Abschließend möchte ich noch erwähnen, daß das RCH-Spaltverfahren zunächst nur für die Erzeugung von Flugtreibstoffen aus Produkten der RCH-Fischer-Tropsch-Synthese ausgearbeitet wurde. Wir wissen heute aber, daß es auch auf Erdölprodukte anwendbar ist. Es ergeben sich dann natürlich infolge der anderen chemischen Zusammensetzung des Ausgangsproduktes gewisse Änderungen der Ausbeutezahlen, wegen der Einfachheit unseres Verfahrens eröffnen sich aber auch hier interessante Perspektiven.

gez. Kolling

Martin: Diese Arbeiten wurden schon vor dem Kriege begonnen und mit Absicht durchgeführt, die Qualität des Fischer-Benzins zu verbessern. Die jetzt vorgetragenen Ergebnisse wurden in einer halbtechnischen Anlage erzielt. Da eine Großanlage in Bau ist, werden in absehbarer Zeit Großbetriebzahlen vorliegen. Während nach dem Houdry-Verfahren in den USA nur Werke mit großer Kapazität von etwa 1 Mill. t Jahresleistungen und mehr gebaut werden, ist das vorliegende Verfahren auch für kleineren Einsatz und daher besonders für die deutschen Verhältnisse geeignet. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Spaltungsart Kohlenwasserstoffe mit einer durch 4 teilbaren C-Zahl in  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe zerfallen und dass dabei hauptsächlich Isoparaffine entstehen.

Löpmann weist darauf hin, daß das günstige Arbeiten einer solchen Anlage stark abhängig von der Ausgeglichenheit des Wärmehaushaltes ist und fragt an, ob der Wärmeaustausch auch bei Einsatz eines ungleichmäßigen Produktes gut beherrscht werden kann.

Kolling erklärt hierzu, daß obwohl  $C_5$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, keine Schwierigkeiten auftreten, während Martin glaubt, daß höher molekulare Nebel zu Störungen führen können. Ullrich fragt an, ob die Anwesenheit von  $C_3$  und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen das Gleichgewicht der Spaltung stört. Dazu bemerkt Kolling das sowohl  $C_4$ - wie  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe das Gleichgewicht nicht stören, daß aber auch  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen zum Teil  $C_3$  und  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe und Kohlen-

000694

Blatt 3.

stoffabscheidungen entstehen, wobei die Verluste durch Kohlenstoffabscheidung gering sind.

Kölling weist darauf hin, daß obwohl die Temperaturen bei dem RCH-Spaltverfahren höher als bei dem Houdry-Verfahren sind und die Temperaturen ~~das~~ während des Prozesses um 30-40° schwanken, die Kontakte sehr stabil und empfindlich gegen diese Temperaturänderungen sind.