

LITTLE PAGE

2. Katalytische Verarbeitung schwerer Öle mit  
Kontakt 7360. 3. Wasserstoffverbrauch bei  
der Verarbeitung von Menhagener Ölrück-  
stand.  
Treatment of heavy oils over catalyst  
7360. 3. Consumption of hydrogen  
in the treatment of Menhagener oil  
residue.

Druckbl. 590 - 599

590

**Katalytische Verarbeitung schwerer Öle mit Kontakt 7360.**  
-----

3. Wasserstoffverbrauch bei der Verarbeitung von  
Nienhagener Ölrückstand <sup>1)</sup>

Zusammenfassung.

Die Spaltung von Nienhagener Erdölrückstand im geraden Durchgang über Kontakt 7360, über die schon eingehend berichtet wurde und die bei Temperaturen zwischen 460 und 510° bei verschiedenem Wasserstoffdruck bis zu 95 % Benzol + Mittelöl im flüssigen Anfall lieferte, verläuft im untersuchten Bereich im allgemeinen unter Wasserstoffverbrauch. Der Wasserstoffverbrauch beträgt je nach den Versuchsbedingungen bis zu 200 Ltr. pro kg verarbeiteten Öl. Mit steigender Temperatur und fallendem Druck wird er kleiner und schneidet bei etwa 510° und 25 atm Druck die Nulllinie.

Nienhagener Erdölrückstand > 350° wurde im geraden Durchgang über Kontakt 7360 bei Wasserstoffdrücken von 25, 50 und 100 atm unter jeweiliger Variation der Temperatur zwischen 24 und 27 mV gespalten. Über die Hauptergebnisse dieser Versuche wurde schon in Teil 2 berichtet. Nachtragend sind in der angehängten Tabelle 1 noch die Elementaranalysen des flüssigen Anfalls bei den verschiedenen Fahrweisen sowie die Bestimmungen von C und H, Verbrennungswärme und Heizwert des Schweröls > 350° im flüssigen Anfall mitgeteilt.

1) Sonstige Ergebnisse bei der Verarbeitung von Nienhagener Ölrückstand vgl. Teil 2 (Ber. 17 8591 von Dr. Reitz).

180304

Aus dem Vergleich <sup>mit</sup> der Elementaranalyse des Ausgangsöles erkennt man, daß der Wasserstoffgehalt im flüssigen Anfall unter den schärferen Fahrbedingungen abgenommen, <sup>hat</sup> unter den milderer Bedingungen dagegen angestiegen ist <sup>1)</sup>, und daß die gleichzeitig mit der Spaltung eingetretene Raffination sowohl mit dem Wasserstoffdruck als auch mit der Temperatur zunimmt und insbesondere unter den früher als günstig erkannten Fahrbedingungen (100 atm, 25 mV = 475°, Durchsatz 1 kg/Ltr. Std.) recht gut ist (N etwa 0,05 %; S etwa 0,05 %; O etwa 0,2 %).

Der Rückstand >350°, der, wie früher gezeigt wurde, gegenüber dem Ausgangsöl eine erheblich verbesserte Vakuum siedekurve aufweist, ist, von der mildesten Fahrweise (100 atm, 24 mV) abgesehen, stets wasserstoffärmer als dieses. Diese Dehydrierung des Schweröles ist bei 27 mV recht erheblich (7,7 und 8,3 % C gegenüber 11,8 im Ausgangsöl) und bringt eine erhebliche Abnahme des Heizwertes bei der Hochtemperaturfahrweise mit sich <sup>1)</sup>. Die Änderung des Wasserstoffdruckes äußert sich im H-Gehalt des Rückstandes <sup>weniger</sup> /stark.

Wasserstoffbilanz bei den verschiedenen Fahrweisen: Aus den O- und H-Bestimmungen sowie aus dem mittleren C der Vergasung läßt sich die Wasserstoffbilanz bei der Spaltung aufstellen. Für den Koks wurde der Rechnung dabei eine Zusammensetzung von 92 Gew. % C und 8 % H zugrunde gelegt <sup>2)</sup>. Es ergibt sich ein Wasserstoffverbrauch, der je nach der Fahrweise bis zu 2 g für 100 g C im Ausgangsöl bzw. bis zu etwa 200 Ltr. (bei 1 atm-Druck und 200°C) je kg verarbeitetes Öl beträgt. Unter den schärfsten Fahrbedingungen (27 mV, 25 atm) wird der Wasserstoffverbrauch praktisch Null.

1) vgl. auch Kurvenblatt 1.

2) Bei einer Annahme 93 : 7 würde je % Koks nur ca. 1 Ltr. H<sub>2</sub> pro kg weniger verbraucht.

Auf Kurvenblatt 1 ist der Wasserstoffverbrauch in seiner Abhängigkeit sowohl von Wasserstoffdruck als auch von der Temperatur dargestellt. (Die Abhängigkeit vom Durchsatz ist s.T. ersichtlich.) Schließlich ist noch in Tabelle 2 sowie auf Kurvenblatt 2 die Aufteilung des Wasserstoffes im Gesamtanfall, bezogen auf 100 g C im Ausgangsöl ( $\approx$  100 g C im Gesamtanfall), auf Gas einschließlich Gasbenzin, flüssigen Anfall einschließlich darin gelöstem Gas, Koks und Raffinationsverbrauch ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ) wiedergegeben, wie sie sich bei der Bilanzierung ergibt.

Gemeinsam mit

Dr. Oettinger  
" Nonnenschäfer  
" Schiffmann  
" Meier

gez. Reitz  
" Donath

Anlagen: 2 Tabellen,  
2 Kurvenblätter.

Datum 1940		26.10.	28.10.	2.+4.11.
Druck atm		25	25	25
Durchsatz kg/Ltr.u.Std.		0,5	0,5	0,5
Temperatur mV		24	25,5	27
<u>Gewichts- % v. Gesamtanfall</u>				
Gas 1)	Ausgangsmaterial	8,5	13,0	15,3
Flüssiger Anfall 2)	P 1393	82,5	75,0	69,1
(Davon Rückst. >350°)	>350° (Niennag.)	31,0	10,3	11,5
Koks	Erdbückstand	9,0	(12,0)	15,6
<u>Gas 1), Mittleres C</u>		1,85	2,1	2,1
<u>Flüssiger Anfall 2),</u>				
% C	85,98	86,63	87,28	88,20
% H	11,84	12,55	11,86	11,01
% O	0,75	0,60	0,70	0,66
% N	0,26	0,09	0,07	0,04
% S	1,17	0,21	0,09	0,09
<u>Rückstand &gt;350°</u>				
% C		87,86	88,70	91,03
% H		11,38	10,25	8,33
Verbrennungswärme cal		10 540	10 300	10 035
Heizwert cal		9 925	9 746	9 585
<u>Gewichts-% v. Gesamtanfall</u>				
C im Gas		6,7	10,45	12,3
C im flüssigen Anfall		71,5	65,5	61,0
C im Koks 3)		8,3	(11,05)	14,4
<u>Gesamt-C</u>		86,5	87,0	87,7
H im Gas		1,74	2,56	3,02
H im flüssigen Anfall		10,35	8,90	7,61
(H im Rückstand >350°)		(3,52)	(1,06)	(0,96)
H im Koks 3)		0,72	(0,96)	1,25
H für Raffination (O, N, S)		0,09	0,08	0,09
<u>Gesamt - H</u>		12,90	12,50	11,97
<u>Gesamt-H auf 100 C</u>		13,76	14,91	13,66
<u>gH-Verbrauch für 100 g C</u>			1,15	0,60
<u>H<sub>2</sub>-Verbrauch in Ltr. pro kg Einspritzung</u>			120	62,5
				-10

1) + Gasbenzin ohne gelöstes Gas

2) + gelöstes Gas ohne Gasbenzin

3) berechnet mit einer Zusammensetzung des Kokes von 92 % C + 8% H

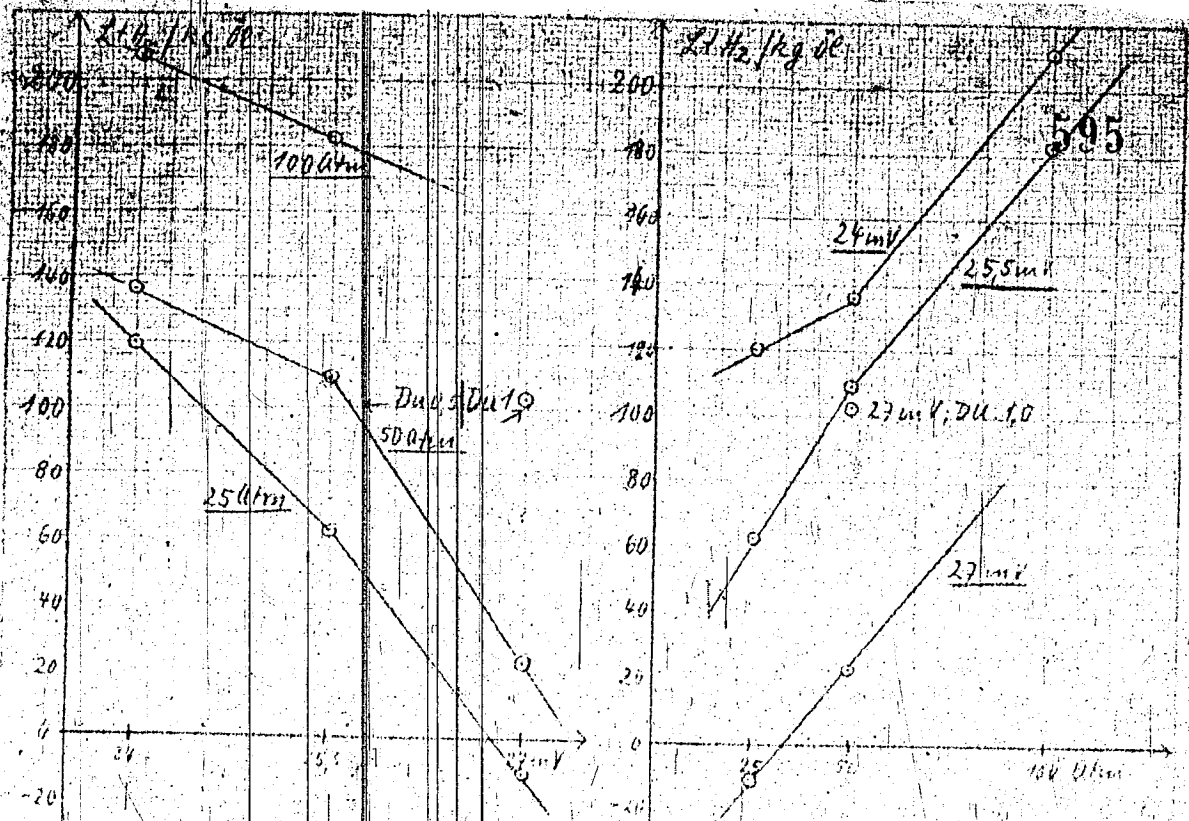
4) bei atm Druck bei 20° C

Tabelle 1.

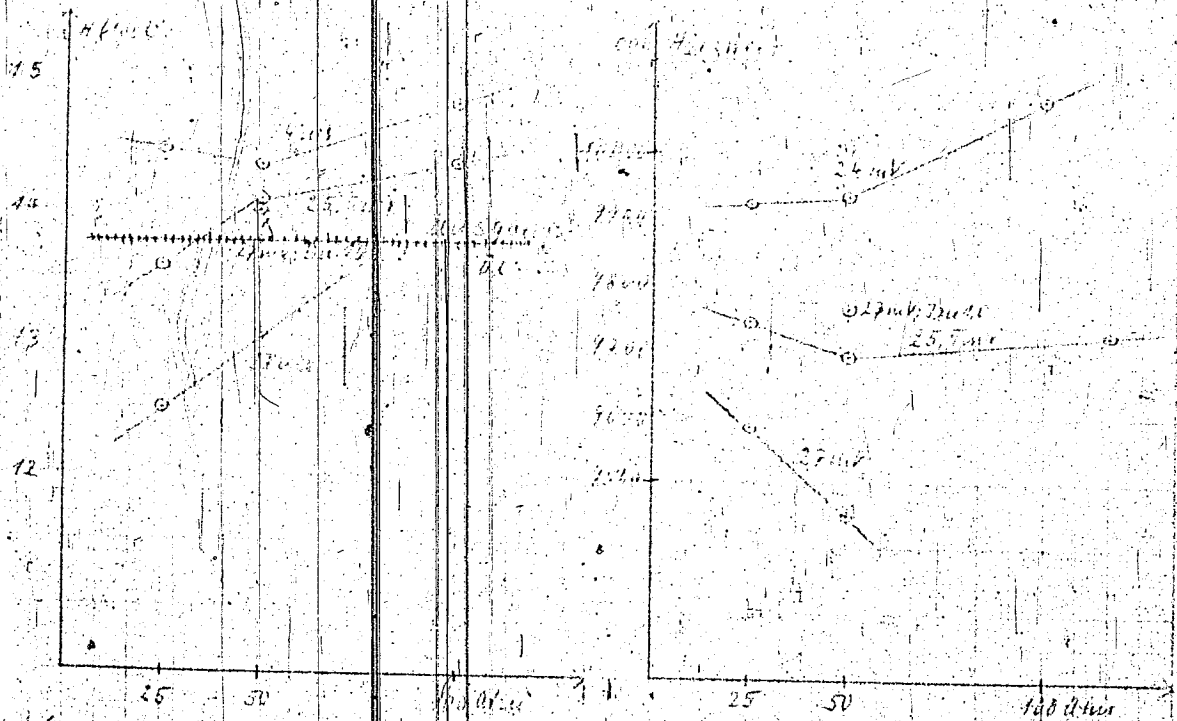
2.+4.11.	21.10.	29./30.10.	6./7.11.	8.11.	31.10.	5.11.
25 0,5 27	50 0,5 24	50 0,5 25,5	50 0,5 27	50 1,0 27	100 0,5 24	100 0,5 25,5
15,3 69,1 11,5 15,6	6,7 89,9 33,9 3,4	12,2 77,7 13,7 10,1	14,0 73,0 8,6 13,0	13,7 75,3 16,7 11,0	9,4 89,2 16,5 1,4	15,4 76,6 3,5 7,9
2,1	1,8	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1
88,20 11,01 0,66 0,04 0,09	87,39 12,55 0,00 0,12 0,07	87,47 12,33 0,14 0,02 0,04	88,00 11,50 0,44 0,02 0,04	87,47 12,26 0,06 0,07 0,14	86,86 12,90 0,12 0,09 0,03	87,16 12,53 0,26 0,03 0,02
91,03 8,33 10 035 9 585	87,98 11,82 10 575 9 937	89,66 9,61 10 211 9 693	91,93 7,67 9 864 9 450	89,46 10,15 10 311 9 763	86,89 12,03 10 733 10 083	89,99 9,98 10 266 9 727
12,3 61,0 14,4	5,35 78,6 3,1	10,2 67,9 9,3	11,3 64,2 11,95	11,0 65,8 10,2	7,6 77,5 1,3	12,3 66,8 7,3
87,7	87,05	87,4	87,45	87,0	86,4	86,4
3,02 7,61 (0,96) 1,25 0,09	1,37 11,30 (4,01) 0,27 0,17	2,38 9,58 (1,32) 0,81 0,16	2,75 8,38 (0,67) 1,04 0,05	2,70 9,23 (1,69) 0,88 0,02	1,85 11,51 (1,99) 0,11 0,16	3,03 9,60 (0,35) 0,63 0,14
11,97	13,11	12,93	12,22	12,83	13,63	13,40
13,66 -0,10	15,07 1,31	14,61 1,05	13,98 0,22	14,75 0,99	15,79 2,03	15,52 1,76
-10	136	109	23	103	211	183

Tabelle 2.

Druck atm	25	25	25	50	50	50	50	100	100
Durchsatz kg/Ltr. Std.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5
Temp. mV	24	25,5	27	24	25,5	27	27	24	25,5
Auf 100 C im Gesamtanfall									
H im Gas	2,01	2,94	3,44	1,57	2,72	3,14	3,10	2,14	3,51
H im flüss. Anfall	11,96	10,23	8,68	12,97	10,96	9,58	10,60	13,33	11,12
(H im Rückst. >350°)	(4,07	(1,22)	(1,10)	(4,60)	(1,51)	(0,77)	(1,94)	(2,31)	(0,40)
H im Koks	0,83	1,10	1,43	0,31	0,93	1,19	1,01	0,13	0,73
H für Raffi- nation(O,H,S)	0,10	0,09	0,10	0,20	0,18	0,06	0,02	0,18	0,16
Gesamt - H	14,91	14,36	13,66	15,04	14,81	13,98	14,75	15,79	15,52
H auf 100 C im flüssigen An- fall	14,49	13,60	12,49	14,87	14,10	13,08	14,02	14,64	14,38

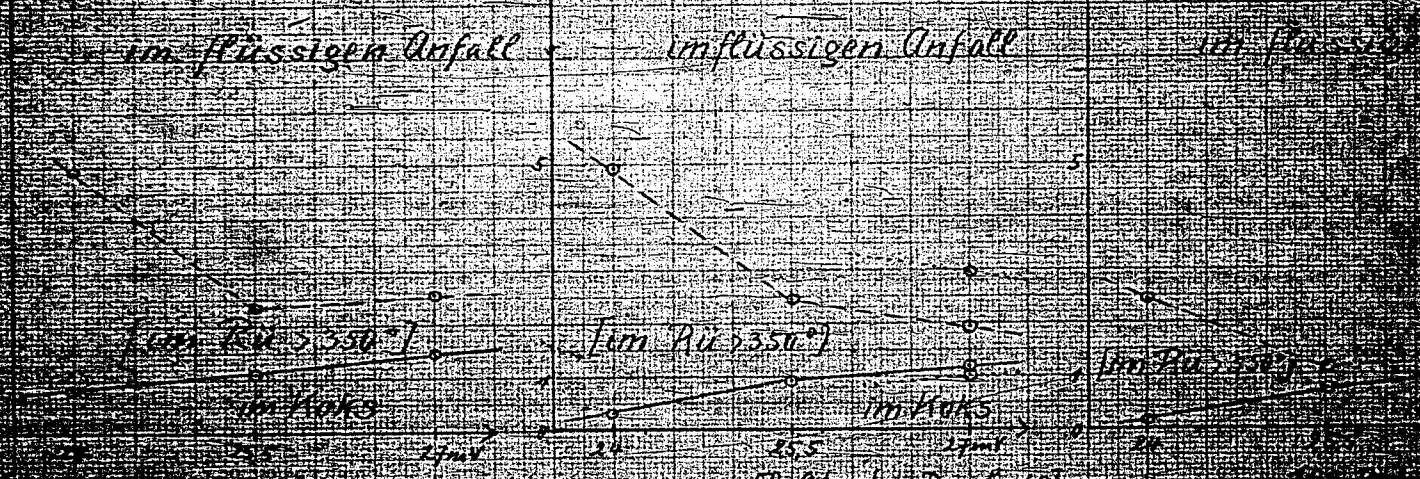
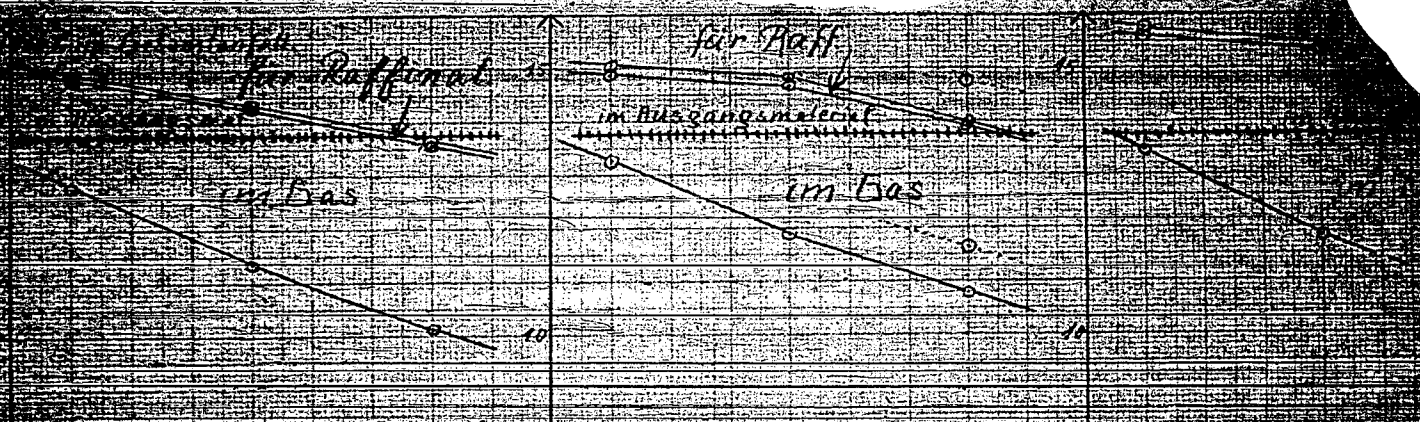


H<sub>2</sub> Verbrauch in Lit. (1 atm, 20 °) pro kg Einspeitzöl  
 in Abhängigkeit von Temperatur (links) u. Druck (rechts)



g/100g im flüssigen Anfall Heizwert des Rückstandes  
 in Abhängigkeit vom Druck





im flüssigen Anfall

im flüssigen Anfall

im flüssigen Anfall

Verbreitung des Wasserstoffes im Gesamtgewicht

Aktennotiz.

Besprechung im R.L.M. am 15. Januar 1941 über  
Hochleistungskraftstoffe.

<u>Anwesend</u>	Stabsing. Mücklich	}	R.L.M.
	Dr. Dehmlow		
	Dr. List		
	Dipl. Ing. Keilpflug		
	Dipl. Ing. Adam Maier		
	Dr. Pier	}	I.G. Ludwigshafen.
	Dr. Hirschberger		
	Dr. Cettinger		
	Obering. Raichle		

Es wurden in der Hauptsache drei Punkte behandelt:

- 1) Bericht der Hochdruckversuche Ludwigshafen vom 13.1.41 über Stand und Entwicklung der Hochleistungskraftstoffe
- 2) Russenbensin,
- 3) Rumänisches Bensin.

Zu 1.) Zu einigen Punkten wird wie folgt Stellung genommen:

a) Schwerbensol.

Herr Mücklich will versuchen, durch Dr. Weller von B.V. einen Kesselwagen Schwerbensol (Siedebereich 145-180°C bzw. 200°C) für Hochdruckversuche Lu zu besorgen.

b) Béthune und Liévin sollen für die Produktion von Hochleistungskraftstoff herangezogen werden. Herr Mücklich will entsprechende Schritte unternehmen.

c) DHD-Benzin-Erzeugung/Pöhlitz.

Dr. Pier weist darauf hin, dass die Rohstofflage für DHD-Benzin-Erzeugung in Pöhlitz zumächst ungünstig ist und dass wegen des durch Fliegenschäden entstandenen Tankraumangels  $OV_2b$  und DHD-Kraftstoff voraussichtlich vor September nicht getrennt hergestellt werden können.

In diesem Zusammenhang erwähnt Dr. Pier, dass es wünschenswert wäre, unabhängig vom Rohstoff einheitliche Endprodukte zu schaffen. Dies könnte man zwar weitgehend durch Wahl geeigneter Bedingungen beim Herstellungsverfahren erreichen, müsste aber dabei entsprechenden Ausbeuteverlust in Kauf nehmen und hätte Schwierigkeiten in der Gasverarbeitung.

Ein aussichtsreicher Weg, der in Ludwigshafen augenblicklich geprüft wird, ist die Anwendung der  $SO_2$ -Extraktion zur Einstellung geeigneter wasserstoffarmer Rohstoffe für die Dehydrierung.

d) Alkyloktan.

Herr Mücklich erwähnt eine Besprechung mit Herrn Dr. Bütelisch, in der zusammenfassend festgelegt wurde:

Durch die Umstellung auf Alkyloktan darf die Fertigstellung der im Bau befindlichen T 52-Anlagen nicht gestört werden. Die für Alkyloktan-Erzeugung notwendigen Anlagenteile werden fertiggestellt und zu gegebener Zeit die T 52-Anlagen auf Alkyloktan umgestellt.

Der Nachteil, dass man die Alkyloktananlagen nur unter Stilllegung von Teilen der Anlage auf Sicherheitskraftstoff umstellen kann, wird in Kauf genommen.

Eine endgültige Entscheidung soll von dem Ergebnis der Motorversuche mit Sicherheitskraftstoff abhängig gemacht werden.

e) Verwendung von Leichtbenzin.

Aufgrund der bisherigen Vorversuche sollen möglichst bald Motor-Versuche in grösserem Umfange durchgeführt werden.

Es soll geprüft werden, auf welche Weise etwa 1500-2000 t/Monat Leichtbenzin rein oder in Mischung mit Hochleistungskraftstoff hergestellt werden können.

Wichtig ist, dass bei Ersetzen des ET 110 durch Leichtbenzin die gleiche Verflachung der Überladekurven erreicht wird wie mit ET 110 allein.

Für eine kleine Produktion an Leichtbenzin aus höheren Alkoholen in Ludwigshafen wurde ein Preis von etwa 80 Pfg/kg genannt. Das R.L.M. wird diese Produktion abnehmen.

f) Katalytisches Kracken.

Es wäre zu prüfen, ob die z.Zt. stillliegende Houdry-Anlage in Neapel vielleicht mit rumänischem Öl in Betrieb genommen werden kann.

Versuche könnten in Ludwigshafen bzw. in der Kleinanlage Messbierbaum durchgeführt werden.

g) Motortechnisches.

Versuche in DE 601:

Bei Daimler-Benz waren technische Schwierigkeiten zu überwinden. Nach den neuesten Versuchen genügt G<sub>3</sub>-Kraftstoff. Die Toleranzen einer Motorserie sind erheblich und werden künftig genau definiert.

Die Bestimmung der Schmelzgrenze ist ein sehr ungenaues Verfahren<sup>1)</sup>, auch die  $\lambda$ -Messung bringt noch grosse Ungenauigkeiten

1) Herr Mücklich schlägt vor, dass sich am zweckmässigsten Herr Pensig vom Techn.Prüfstand Op. mit der Ausarbeitung eines brauchbaren Messverfahrens beschäftigen werde.