

TABLE VIII

**4. DDD-Verarbeitung von Crackgasolin.
DDD treatment of cracking gasoline.**

Frame Nos. 524 - 533

H. J. Peters +
524

15 30 9

Hydrierwerke Politz
Aktiengesellschaft,
Politz bei Stettin.

1.4.44.

HOCHDRUCKVERSUCHE 8. Mai 1944 No/2c
P/Lu 1

DHD-Verarbeitung von Krackbenzin.

In Beantwortung Ihres Briefes vom 1. 4. ds. Js. teilen wir Ihnen in der Anlage 1 die Untersuchung des von Ihnen am 24. 7. 43 übersandten Krackbenzins mit.

Infolge seines hohen Gehaltes an Olefinen und Paraffinen von rund 12 bzw. 55 % ist das Benzin für die Verarbeitung nach dem DHD-Verfahren nicht besonders geeignet. Besonders störend ist der hohe Schwefelgehalt des Benzins von ca. 0,2 Gewichts-%. Wie Sie aus dem beigelegten Bericht (vgl. Anlage 2) ersehen, wird durch einen Gehalt von 0,1 % Schwefel die Zykluslänge bereits auf die Hälfte und durch einen Gehalt von 0,05 % auf 70 % herabgedrückt. Hieran kommt eine durch Schwefel bewirkte irreversible Schädigung der Kontakttätigkeit, die wahrscheinlich schon durch sehr kleine Schwefelmengen ausgelöst wird. Bei der Mischung dieses Krackbenzins zu Hydrierbenzin würde allein infolge des Schwefelgehaltes bei einem Zusatz von 15 % Krackbenzin eine Verminderung der Zykluslänge um 30 % eintreten, wobei die irreversible Verschlechterung des Kontaktes noch nicht in Betracht gezogen ist. Aus diesem Grunde halten wir es für zweckmäßig, wenn das Benzin vor seiner Verarbeitung einer hydrierenden Raffination unterzogen wird, bei der der Schwefel entfernt wird, der Aromatengehalt jedoch möglichst wenig erniedrigt wird. In Politz kommt für die Entfernung des Schwefels wohl nur eine Vorbehandlung in der Vorhydrierungsstufe in Frage.

Selbst wenn das Krackbenzin in geeigneter Weise vorraffiniert wird, halten wir mit Rücksicht auf seinen geringen Aromaten- und Naphtalengehalt und die schlechte Oktanzahl des Restbenzins hohe Zusätze zum Hydrierbenzin bei der Erzeugung von DHD-Benzin von Gg-Qualität für unerwünscht. Wir würden vorschlagen, die Zusätze dieses Krackbenzins, wenn nicht zwingende Notwendigkeiten vorliegen, unter 10 % zu halten.

Gleichzeitig senden wir Ihnen bei dieser Gelegenheit einen kurzen Bericht über die Untersuchung von Leichtschnottesteinen, die in Ihren DHD-Öfen eingebaut waren (Anlage 3). Hierzu gehören die mit gleicher Post Ihnen zugehenden farbigen Dispositive. Die Prüfung hat gezeigt, daß die aus Ihren DHD-Öfen ausgebauten schwarzen Isoliersteine genau die gleiche Vergarung ergeben wie frische helle Steine. Bei Steinen, die aus heißen Stellen der Innenisolation von Scholvaner DHD-Öfen

D.S.

Reaktionshemmung der Dehydrierung und Aromatisierung des
HDN-Kontakte durch Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-
Verbindungen und Ungesättigte.

Über HDN-Kontakt vom Typus des 7360 und 7355 wurde in 1000 mm-Öfen ungarisches Schwerbenzin unter den üblichen HDN-Bedingungen (20 atm Erg-Druck, 0,5 g/ltr und Stunde Durchsatz, 0,8 cba Gas je kg Öl) in Dauerversuchen mit annähernd konstanter Anflugsdruck des stündlichen Anfalls (ca. -5 barschicht) dehydriert, wobei die (homogene) Reaktions-temperatur von ca. 25 mV bis 28 mV (je nach Aktivität des verwendeten Kontaktes) auf 28,5 mV gesteigert wurde. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde abgestellt. Durch Zusatz von Phenol, Anilin, Schwefelkohlenstoff und Nilschätylen zum Einspritzprodukt wurde der hemmende Einfluss von O-, N- und S-Verbindungen und Ungesättigten auf die Reaktion festgestellt. Zusätze von Phenol oder Anilin zum ungarischen Schwerbenzin bewirken eine reversible Reaktionshemmung, ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff hat außerdem eine irreversible, auch durch mehrfache Regeneration nicht völlig zu beseitigende Kontaktbeschädigung zur Folge. Ein Zusatz von 10 Gewichts-% Nilschätylen zum ungarischen Schwerbenzin hat keinen hemmenden Einfluss auf die Reaktion (Vergleichswertung: 10 Gewichts-% Isocotan). Über die Größe des hemmenden Einflusses orientiert das Kurvenblatt 1, auf dem die exponentielle Abnahme der Zykluslänge in Abhängigkeit von den Gewichts-% saurestoffhaltigen O, N und S aufgetragen wurde. Offenbar fügen sich bei den Versuchen mit Anilin- und Schwefelkohlenstoff-Zusatz die erhaltenen Versuchswerte an einer glatten Kurve, unabhängig davon, ob ein Kontakt mit langer oder kurzer Zykluslänge verwendet wurde. Die den Sauerstoffeinfluss wiedergebende Kurve soll nur zur röhren Orientierung dienen, da nur zwei Messpunkte vorhanden sind, von denen der mit einem Kontakt großer Zykluslänge erhaltene Wert als etwas zu niedrig, der mit einem Kontakt kurzer Zykluslänge erhaltene als etwas zu hoch angenommen wurde.

Ein Rückgang der Zykluslänge auf die Hälfte wird bewirkt durch Zusatz von ca. 0,2 bis 0,6 Gewichts-% O bzw. 0,05 Gewichts-% N bzw. 0,1 Gewichts-% S zum ungarischen Schwerbenzin.

Auf Kurvenblatt 2 sind (für den Kontakttyp 7355¹⁾) die Abstreiferausbeuten von Teilperioden²⁾ der Versuche mit und ohne Zusätze bezogen auf einen Aromatengehalt von 65 Gewichts-% sowie die γ -100° nach ASTM des Abstreifers in Abhängigkeit von der mittleren Reaktionstemperatur der Teilperioden aufgetragen. Die Kurven zeigen zunächst die bekannte Tatsache, dass bei gleichem Kontakttyp (z.B. 7355) die Ausbeute umso höher ist, je tiefer die Arbeitstemperatur (für einen bestimmten Aromatengehalt, z.B. 65 %) liegt. Die Kurven lassen weiter folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: Durch O- oder N-Zusatz zum Einspritzprodukt bewirkt eine Erhöhung der Vergasung (bezogen auf die gleiche Betriebsverhältnissen) geht, dagegen nehmen die γ -100°, wenn überhaupt, es doch in viel höherem Maße zu. Die Ausbeute bei O- oder N-Zusatz

- 1) Mit Katalysator 7360 liegen zu wenig Versuchsergebnisse mit genauen Abstreiferausbeuten vor.
- 2) 8 bis 24 Stunden.

ausgebaut wurden, haben wir inzwischen das gleiche Ergebnis erhalten. Auch diese Versuche bestätigen die schon früher von uns geäußerte Ansicht, daß die wesentliche Ursache der heißen Stellen in der Isolation der DHD-Ofen in Gaskubzschlüssen zu suchen ist, durch die einzelne Stellen der Isolation unspült und dadurch auf hohe Temperaturen gebracht werden. Erst in zweiter Linie tritt an diesen Stellen erhöhte Gasbildung und damit Wärmetönung ein.

Heil Hitler!

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen

526

Untersuchung eines Crackbenzins aus Pölitz

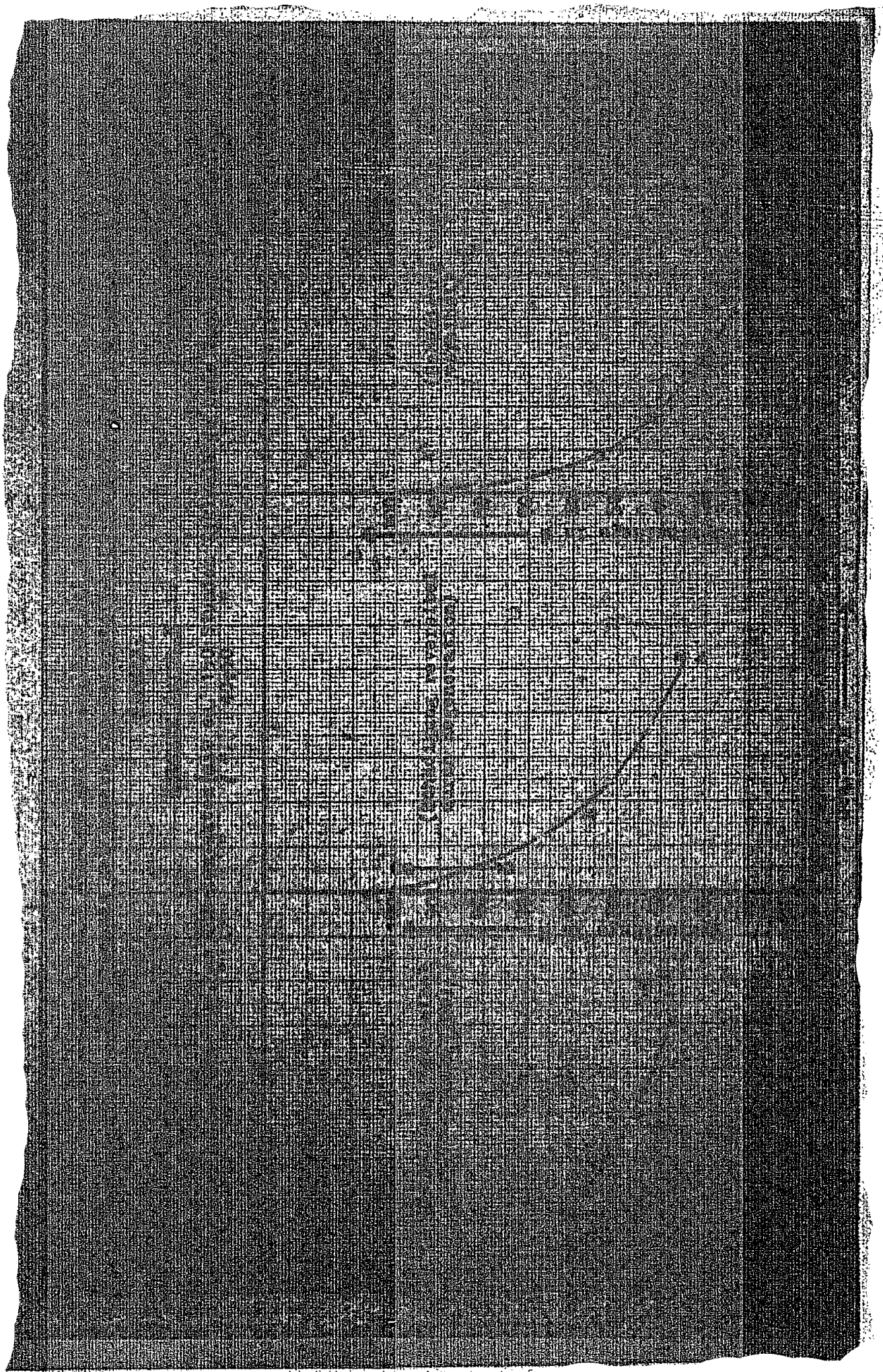
(eingelangen am 24. 7. 43)

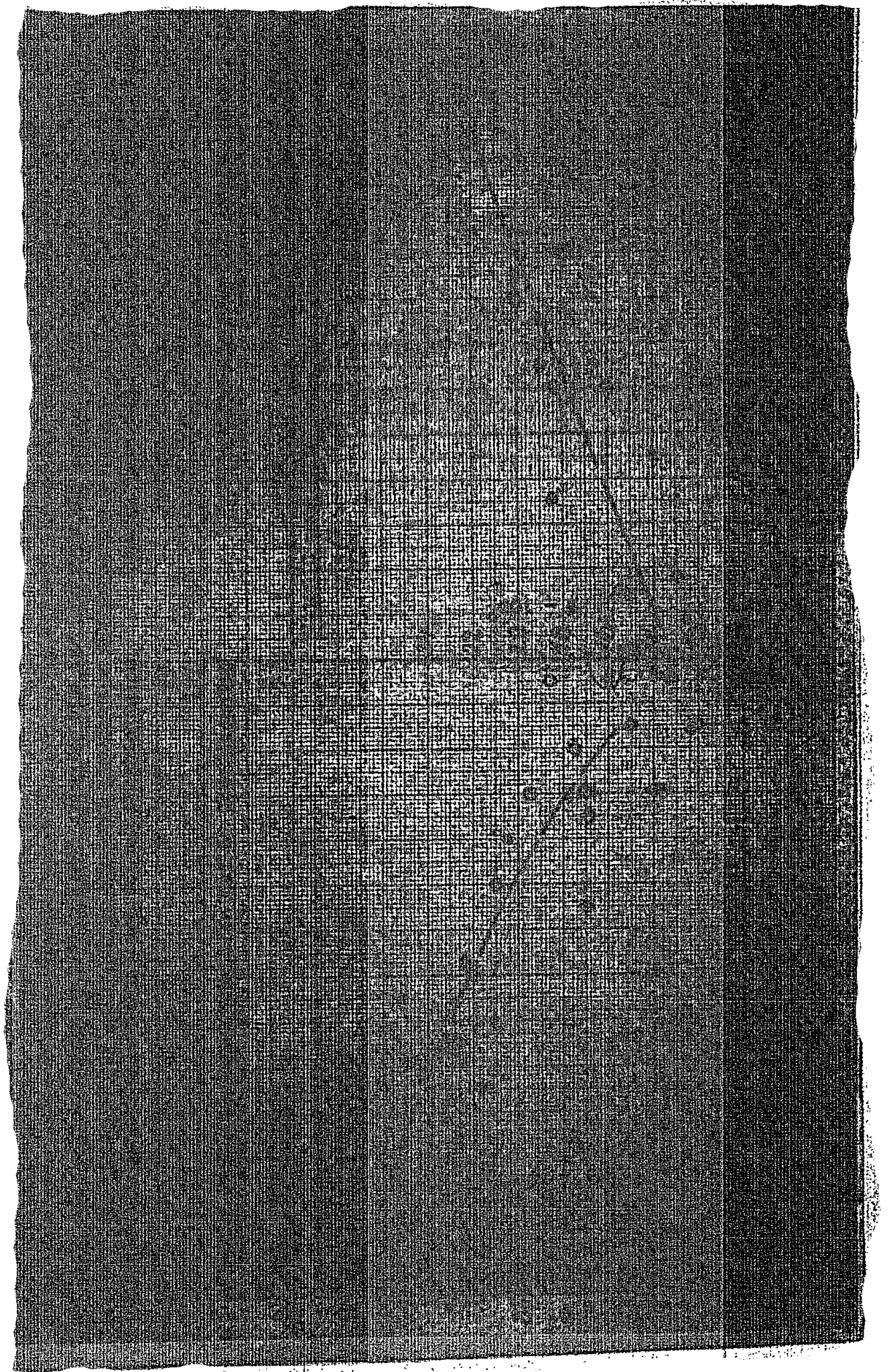
Spezifisches Gewicht/20°	0,747
Anilinpunkt I °C	36,5
II °C	67,5
Siedebeginn °C	49
% - 60°	2,5
% - 70°	7,0
- 80°	16,0
% - 90°	23,0
% - 100°	28,5
% - 110°	34,0
% - 120°	39,5
% - 130°	49,0
% - 140°	55,0
% - 150°	62,0
% - 160°	67,0
% - 170°	74,0
% - 180°	80,0
% - 190°	86,0
% - 200°	91,0
Endpunkt °C/%	215/97
Rückstand %	1,5
Gasverlust %	1,5
Bromzahl	19,5
Jodzahl	42,5
Schwefel Gewichts-%	0,2
Brenzählung	1,7
Zusammensetzung: % Paraffine	ca. 55
" Naphthene	" 5
" Aromaten	" 28
% Ungesättigte (nach Bromzahl)	" 12

wird also ebenso stark erniedrigt wie durch Kontaktlagerung, die die gleiche Temperaturerhöhung notwendig macht. Bei S-Zusatz liegt die Zunahme der Verformung und in geringererem Maße auch der Spaltung über dem durch die bloße Temperaturerhöhung hervorgerufenen Wert.

Die Ursache des durch S-Zusatz bewirkten irreversiblen Kontaktverschleißes ist bisher noch nicht geklärt. Zwei an dem gleichen Kontakt vor und nach der Vergiftung aufgenommene Elektronenbeugungsaufnahmen weisen auf eine durch den Schwefel bzw. durch die bei der Regeneration entstehende SO_2 beschleunigte Rekristallisation hin. Untersuchungen hierzu sind im Gange.

2 Anlagen





Von Politz wurden uns am 24. 7. 43 (vgl. Brief vom 7. 8. 43) Leichtschamottesteine von Annawerk, die zur Innenisolation der DHD-Öfen verwendet waren, zugesandt. Die Steine unterschieden sich im Aussehen (hell, dunkel) und waren teils neu, teils gebraucht. Die gebrauchten Steine stammten aus Ofen 4 der DHD-Kammer 22, der wegen zu hoher Manteltemperaturen ausgebaut worden war. Es sollte die Ursache der Verschiedenheit im Aussehen der Steine aufgeklärt und festgestellt werden, ob sich die Steine auch katalytisch unterschiedlich verhalten.

Von den Steinen wurden zunächst je 2 x 200 ccn Proben von 6/10 mm Körnung hergestellt und die eine Reihe mit Luft, die andere mit H_2 8 Stunden bei 540°C behandelt.

Von den behandelten Steinen wurden farbige Diapositive angefertigt. Sie zeigen, daß die Steine durch die oxydierende Behandlung mit Luft eine helle, gelblich-braune Farbe, durch die reduzierende Behandlung mit H_2 dagegen eine dunkle, graue Farbe annehmen. Daraus ist zu schließen, daß die Verschiedenheit im Aussehen der Steine vor der Behandlung davon herrührt, in welchem Zustand sich das in den Steinen vorhandene Eisen befindet. Danach ist nicht anzunehmen, daß sich die Steine katalytisch in einer reduzierenden Atmosphäre unterschiedlich verhalten.

Von den beiden dunkelsten Steinen (Nr. 1 und 4, ausgebaut aus Ofen 4 der DHD-Kammer 22) wurde 1 Liter 6/10 mm gekörnt und in einen 1-ltr-DHD-Ofen als Katalysator eingebaut. Die Prüfung der katalytischen Aktivität erfolgte bei einem H_2 -Druck von 20 atm, Temperatur von 510 bis 544°C, einem Durchsatz von 0,5 kg Benzol pro ltr und Stunde und einem H_2 : Benzol-Verhältnis von 1,0 bzw. je kg. Als Binspritsprodukt wurde ein ungarisches Schwebensin mit einem Siedebereich von 107° bis 180°C, Anilinpunkten I und II von 39 und 59° und einem Aromatengehalt von 23 % verwendet (P 1518 Schwebensin vom 30. 11. 42). Die wichtigsten Ergebnisse (%-100° und Aromatengehalt im Abstreifer, % Gas/Binspritzung) sind auf dem folgenden Kurvenblatt in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte mit eingezeichnet, die unter den gleichen Versuchsbedingungen und einem ähnlichen Binspritsprodukt in einem früheren Versuch¹⁾ mit 6/10 mm Körnung aus einem neuen Leichtschamottestein heller Färbung erhalten wurden. Innerhalb der Versuchsfehler wurden die gleichen Werte erhalten. Die geringen Unterschiede in der Vergasung finden ihre Erklärung in den Unterschieden der verwendeten Binspritsprodukte.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die in einigen DHD-Öfen auftretenden hohen Manteltemperaturen nicht darauf zurückzuführen werden können, daß die an dieser Stelle befindlichen Isoliersteine besonders stark vergast. Wie schon früher von uns angenommen ist vielmehr die primäre Ursache der hohen Manteltemperaturen in einem Gaskurschluß innerhalb der Isolation zu suchen.

1) Ofen 303 vom 20.-23. 6. 43.

2) Bericht Dr. Kammacher vom 14. 8. 43 "Versuche in 1 ltr-Öfen mit Isoliermaterial der DHD-Öfen".

Nach Brief der Hydrierwerke Pölitz Aktiengesellschaft, Pölitz bei
Stettin, vom 24. Juli 1943 bezeichnet:

Stein Nr. 1	dunkel	aus der 2. Lage (am Eisenmantel)	
" " 4	"	" " 1. "	
" " 2	hell	" " 1. "	- Stein Nr. 2 lag in der Ausmauerung neben Stein Nr. 4
" " 3	"	" " 1. "	- lag in der Ausmauerung unter Stein Nr. 1
" " 5 u. 6		aus derselben Sendung wie Steine Nr. 1 - "	
" " 7 u. 8		aus einer Sendung vom Jahre 1941 - Die Abmaue- rung dieser Sendung ist bis jetzt noch gut.	

