

Durch Boten!

An das
Reichsluftfahrtministerium
- Mineralölabteilung -

B e r l i n W 8
Leipziger Str. 7

Geheim!

- 1.) Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 69 NSIGG.
- 2.) Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung unter „Einschreiben“.
- 3.) Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gestiehem Verschluss.

Verw. Hg/Hst 11. Dezember 1944

Betr.: Katalytische Spaltung von Erdöl-Gasöl nach dem RCH-Verfahren!

Für die Erzeugung von Flugbenzin haben wir ein eigenes katalytisches Spaltverfahren entwickelt und eine nach diesem Verfahren arbeitende Anlage auf unserem Werksgelände in Bau. Die Fertigstellung dieser Anlage ist nur durch die vielen Luftangriffe der letzten Zeit bis jetzt nicht erreicht worden. Für diese Anlage war die Verarbeitung von Gasöl-Fraktionen vorgesehen, die in unserem eigenen Werke durch das Fischer-Tropsch-Verfahren erzeugt werden sollen. Dementsprechend sind umfangreiche Versuche, die zur Entwicklung dieses Verfahrens führten, auf der Basis dieser Gasölprodukte gemacht worden. Die Untersuchungsergebnisse haben wir Ihnen bekanntgemacht. Sie haben daraus ersehen können, dass wir in der Lage waren, durch die katalytische Spaltung von Gasölen der Fischer-Tropsch-Synthese einen hochwertigen, Isooktan-reichen Flugkraftstoff herzustellen. Die Verwendung von Erdöl-Gasöl war nicht vorgesehen. Dementsprechend sind auch nur einige orientierende Versuche mit Erdöl-Gasöl als Rohstoff durchgeführt worden. Diese Versuche zeigten, dass wir in der Lage sind, nach unserem Verfahren der katalytischen Spaltung Flugbenzin von mindestens B4-Qualität zu erzeugen. Die Durchführung des Spaltverfahrens vereinfachte sich dadurch sehr erheblich, dass im Gegensatz zu der Verarbeitung von Gasölen der Fischer-Tropsch-Synthese bei der Verarbeitung von Erdöl-Gasöl die Aufspaltung direkt zu einem Spaltbenzin führt, das nach der Hydrierung B4-Qualität darstellt.

In der Anlage geben wir Ihnen einen kurzen Bericht über die von uns im Jahre 1942/43 durchgeführten Spaltversuche mit Erdöl-Gasöl. Aus diesem Bericht können Sie ersehen, dass das hydrierte Spaltbenzin von B4-Qualität ist. Werden die C₄- und C₅-Anteile des Spaltbenzins polymerisiert und wird die Hydrierung mit einem von uns entwickelten Hydrierungskontakt so durchgeführt, dass die Aromaten nicht mit Wasserstoff abgesättigt werden, dann wird man mit einer weiteren, recht beträchtlichen Verbesserung der Qualität rechnen können. Hinzuweisen wäre noch darauf, dass das nach einmaligem Durchlauf des Rohstoffes nicht umgesetzte Gasöl von guter Kältebeschaffenheit ist, da bei der katalytischen Spaltung bevorzugt die Paraffine aufgespalten werden.

das Reichsluftfahrtministerium 11. Dezember 1944

Wir nehmen Bezug auf eine Unterredung, die Herr Flugstabsingenieur Dr. Beyer mit unserem Herrn Dir. Dr. Hagemann in dieser Angelegenheit gehabt hat. Wir wären Ihnen dankbar, wenn Sie nach Einsichtnahme dieses kleinen Berichtes über unsere Versuche und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass wir ja mit einem anderen Material eingehende katalytische Spaltversuche durchgeführt und zu Ihrer Kenntnis gebracht haben, dem Gebechem, Herrn Prof. Krauch, und dem Generalkommissar für Sofortmassnahmen, Herrn Dir. Geilenberg, eine Mitteilung zukommen lassen würden, dass die Ruhrchemie Ihnen den Beweis erbracht hätte, dass mit der Verarbeitung von Erdöl-Gasöl nach dem Verfahren der Ruhrchemie Flugbenzin von B4-Qualität erzielt wird, und dass das Reichsluftfahrtministerium Wert darauf legt, dass unsere hier auf dem Werk Holtent in Bau befindliche Anlage schnellstens verlagert und auf die Verarbeitung von Erdöl-Gasöl umgestellt wird. Als Verlagerungsort ist vorgesehen ein Seitental der Elbe in der Nähe von Tetschen. Diese Anlage soll dort, eingestellt auf Erdöl-Gasöl, - Monatsdurchschnitt 16.000 t - etwa 4.300 moto Flugbenzin von B4-Qualität, etwa 8.800 moto Gasöl mit einem Stockpunkt unter -20°C und 1430 moto Autobenzin erzeugen. Sämtliche Fragen, die die Verlagerung betreffen, sind geklärt, und der Bau kann beginnen, sobald Ihre Erklärung über die Qualität der nach unserem Verfahren erhaltenen Benzine dem Gebechem und Herrn Geilenberg zugestellt worden ist.

H e i l H i t l e r !
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberhausen-Höfen, den 11. Dezember 1944
VL Rg/Se.

Herren Professor Dr. M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n

Betrifft: Katalytische Spaltung von Deurag- bzw. Herag-Gasöl.

Neben der Umwandlung des aus der Kohlenoxydhydrierung stammenden Dieselöls in hochwertiges Fliegerbenzin durch katalytische Spaltung wurden in gewissem Umfange auch Versuche mit deutschen Gasölen durchgeführt. Es war die Aufgabe gestellt, das Gasöl derart aufzuspalten, daß das anfallende Flüssigprodukt innerhalb der vorgeschriebenen Siedegrenzen nach der Hydrierung ein typgerechtes Fliegerbenzin darstellen sollte.

Sämtliche Versuche wurden in unseren schon seit längerer Zeit verwendeten Laboratoriums-Aluminiumblocköfen durchgeführt. Diese besitzen eine Gesamtlänge von 1200 mm und sind in vier Einzelabschnitte, die voneinander getrennt elektrisch beheizt werden, unterteilt. Jeder Ofen vermag drei Rohre gleichzeitig aufzunehmen. Das einzelne Rohr enthält 300 ccm Kontakt. Die Öfen sind weitgehend automatisiert. Das Einsatzprodukt wird auf den Kopf des Reaktionsrohres gegeben, die Kondensation des Flüssigproduktes erfolgt nach Passieren des Reaktionsrohres in einem wassergekühlten Schlangenkühler. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in evakuierten Gassammelgefäßen aufgefangen, die mittels eines Manometers auf einen bestimmten Überdruck eingesteuert sind.

Zahlreiche Versuche, die mit Dieselöl aus der Kohlenoxydhydrierung in technischem Maßstabe durchgeführt wurden, ergaben, daß zwischen den hier erhaltenen Zahlen und den entsprechenden Laboratoriumswerten praktisch kein Unterschied bestand. Es kann also mit großer Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß, trotzdem mit Naturgasöl keine katalytischen Spaltversuche in technischem Maßstabe durchgeführt wurden, sich auch hier die gleichen Zahlen erhalten lassen, wie bei Versuchen im Laboratoriumsmaßstab.

Da es sich bei vorliegenden Versuchen zur katalytischen Umwandlung von Naturgasöl um die direkte Herstellung eines möglichst hochwertigen Fliegerbensins handelt, konnten unsere Erfahrungen mit Dieselöl aus der Kohlenoxydhydratierung nicht ohne weiteres hierauf angewandt werden. Kontaktbelastung und Reaktionstemperatur mußte geändert werden, auch ließ sich hier die Spaltung zweckmäßig ohne Wassereinsatz durchführen.

Für die unter dem Namen "Granosil" bekannte aktivierte natürliche Bleicherde liegt ein optimaler Temperaturbereich zwischen 425 und 475°, für synthetische Kontakte dürfte der Bereich zwischen 410 und 460° in Frage kommen. Oberhalb dieser Temperaturen ist die Aufspaltung zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen sehr groß, unterhalb dieser Temperaturen die Umwandlung nur gering. - Die Kontaktbelastung wurde zweckmäßig auf 50 Vol. % Flüssigeinsatz eingesteuert.

Sämtliche Versuche wurden mit zwei Deurag-Herag-Gasölen durchgeführt. Das Öl Nr. 1 besaß folgende Konstanten:

d ₂₀	0,858
Siedebeginn	200°
2 %	240°
5,5 %	260°
15 %	280°
26 %	295°
35 %	300°

Öl Nr. 2

d ₂₀	0,871
Siedebeginn	240°
5 %	280°
15 %	300°
25 %	310°
35 %	315°

Wie schon erwähnt, gelangten neben Granosil noch einige synthetische Kontakte zum Einsatz. Die Herstellung erfolgt in bekannter Weise aus Wasserglas und Aluminiumnitrat. Das entstandene Gel wurde 6 - 8 mal weitgehend alkalifrei gewaschen und bei erhöhten Temperaturen einige Zeit getrocknet.

Das Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde innerhalb weiter Grenzen variiert, doch wurde überwiegend mit "sauren" Kontakten gearbeitet, d.h., Kontakten, welche hauptsächlich SiO_2 enthielten.

Wie die beigegebene Tabelle zeigt, wird mit Granosil bei 425° eine Umwandlung von rund 20 % erhalten. Der Anteil der umgewandelten Produkte ist aus der Tabelle selbst ersichtlich, für die Praxis dürfte eine Umwandlung von 20 % zu gering sein.

Bei 455° steigt der Spaltgrad auf 40 % an. Bei den umgewandelten Produkten geht der Benzanteil etwas zurück, entsprechend erhöht sich der Anteil an C_5 - und den gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Bei 475° ist ein weiteres Abfallen des Benzanteiles festzustellen, entsprechend nehmen die niedermolekularen Kohlenwasserstoffe zu.

Über die Eigenschaften der entsprechenden Produkte seien die nachstehenden Angaben als Beispiel eines Versuches bei $455 - 460^\circ$ genannt:

Gew. % Umwandlung	43 %
" Gasöl nach dem Abtoppen des Fliegerbensins	57 %
" Fliegerbenzin	26 %
" $\text{C}_5, \text{C}_4, \text{C}_3$	12 %
" C_2, C_1 u. H_2	3 %
" CH	2 %

Das Fliegerbenzin, dessen Siedebeginn bei 50° und Siedeschluß bei 165° lag, besaß nach der Hydrierung folgende Konstanten:

Jodzahl	0
Reiddruck	0,26
MOZ ohne Blei	75
MOZ mit 0,9 Blei	87,4
MOZ mit 1,2 Blei	89,1

Die Überladekurve deckt sich praktisch mit derjenigen des B_4 -Eichbensins.

Bei Berücksichtigung des verhältnismäßig niedrigen Reiddruckes von 0,26 besteht die Möglichkeit, einen erheblichen Anteil von C_3 mit in das Fliegerbenzin zu übernehmen. Außerdem läßt sich die Ausbeute durch Herausnahme des bis 190° , evtl. sogar bis 200° siedenden Anteiles vom Primärsplaltprodukt weiter steigern. Ferner besteht die Möglichkeit, aus den olefinischen C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen durch Polymerisation ein ebenfalls hochoctaniges Produkt zu gewinnen, das einschließlich der Polyenden bis ca. 190° ebenfalls als Fliegerbenzin Verwendung finden kann. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse läßt sich in voranstehend geschildertem Beispiel der Anteil an Fliegerbenzin von 26 auf schätzungsweise 32 - 34 % erhöhen.

Es sei noch bemerkt, daß die Hydrierung des voranstehend angeführten Fliegerbenzins seinerzeit mittels Kobaltkontaktes durchgeführt wurde. Bei dieser Arbeitsweise werden bekanntlich auch die vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Naphthene überführt. Nach einer von uns durchgeführten Arbeitsweise der selektiven Hydrierung kann die Anlagerung von Wasserstoff an die Olefine auch bei $400 - 450^\circ$ unter Verwendung von Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakt durchgeführt werden. Der Wasserstoffdruck muß in diesem Falle 20 - 25 atü betragen. Aromaten werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Eine Überschlagsrechnung unter der Annahme von 25 % Aromaten im Flüssigprodukt der katalytischen Spaltung zeigt, daß die Umwandlung in Naphthene einem Verlust von 3 - 4 MOZ-Einheiten gleichkommt. Bei dem obigen Beispiel wurde somit die MOZ mit 1,2 Blei vermutlich anstatt 89, 92 - 93 betragen.

Das anfallende Gasöl besaß einen Stockpunkt von -22° und kann als tiefstockendes Produkt sofort Verwendung finden.

Ist eine Erhöhung der Fliegerbensinausbeute beabsichtigt, so kann ohne weiteres der Recycle erneut zur katalytischen Spaltung eingesetzt werden, allerdings liegen die Arbeitstemperaturen wegen der etwas schwierigeren Spaltbarkeit des Einsatzproduktes höher. In der prozentualen Verteilung der anfallenden Gas- und Flüssigprodukte sind jedoch wesentliche Unterschiede gegenüber dem Primäreinsatz. Würde also bei obigem Beispiel der Recycle

erneut zur Spaltung eingesetzt, so läßt sich die Gesamtausbeute an Fliegerbenzin bei Berücksichtigung der oben geschilderten Verhältnisse auf ca. 42 - 45 % steigern.

Die Versuche mit synthetischen Kontakten ergaben, daß die Reaktionstemperaturen erheblich herabgesetzt werden können, wenn man auf die gleichen Umsätze, wie sie mit Grancosil erhalten werden, kommen will. Der prozentuale Anteil der Reaktionsprodukte ist gegenüber den Verhältnissen mit Grancosil etwas verschieden, wie folgendes Beispiel zeigen möge:

Einsatzprodukt: Deurag-Gasöl Nr. 2
50 Vol. % Flüssigeinsatz,
Reaktionstemperatur 425°.

Umwandlung	43 %
Flüssigprodukt	67 %
C ₅	12 %
C ₄	11 %
C ₃	5 %
C ₂ , C ₁ u. H ₂	2 %
OH	3 %

Wie ersichtlich, ist der Benzin- und C₅-Anteil gegenüber Grancosil etwas erhöht, dafür sind an C₃- und C₂-Kohlenwasserstoffen entsprechend weniger gebildet worden. Allerdings ist der Olefingehalt der C₄- und C₃-Kohlenwasserstoffe erheblich geringer als bei Anwendung von Grancosil, C₄-Olefine sind nur zu 20 % vorhanden, C₃-Olefine zu etwa 40 %. Bei 450° würde sich unter Verwendung dieses Einsatzproduktes eine Umwandlung von 50 - 55 % ergeben.

Unter Verwendung dieses Kontaktes wurde auch das Gasöl Nr. 1, das erheblich tiefer siedet und sich entsprechend schwieriger spalten läßt, untersucht. Nachstehend nur kurz die Ergebnisse:

50 Vol. % Flüssigeinsatz,
Reaktionstemperatur 450°.

Umwandlung	43 %
Flüssigprodukt	60 %
C ₅	11 %
C ₄	12 %
C ₃	10 %
C ₂ , C ₁ u. H ₂	4 %
OH	3 %

Bemerkenswert ist der verhältnismäßig hohe Anteil an C₃.
Der Olefingehalt der C₄-Fraktion belief sich auch auf 40 %,
derjenige der C₃-Fraktion auf 50 %.

Aus den vorhandenen Ergebnissen ist ersichtlich, daß die
Herstellung eines typgerechten Fliegerbensins sowie Gasöles
auf dem Wege der katalytischen Spaltung ohne weiteres auch
beim Einsatz von deutschen Erdölprodukten möglich ist. Durch
Verbesserung der bisher verwendeten Katalysatoren sowie wei-
teres Studium der Versuchsbedingungen erscheint eine Erhöhung
der Fliegerbenzinausbeute, Qualität sowie Überladefähigkeit
durchaus als im Bereich des Möglichen liegend. Zur Zeit
werden Versuche mit diesem Ziele durchgeführt, über die dem-
nächst weiter berichtet werden soll.

Handwritten signature

Anlage

Versuche mit Granosil und Deurag-Gasöl Nr. 2

50 Vol. % Flüssigeinsatz

	425°	455°	475°	
Gew. % Umwandlung	20	40	50	x)
" Flüssigprodukt	72	62	55	
" C ₅	7	9	10	
" C ₄	8	12	15	
" C ₃	6	6	9	
" C ₂ , C ₁ und H ₂	3	6	6	
" OH	4	5	5	
Olefingehalt der C ₄ -Fraktion	43	45	46	
Olefingehalt der C ₃ -Fraktion	66	65	68	
Isobutylengehalt der C ₄ -Fraktion	30	33	35	

In vorstehender Tabelle ist die Umwandlung jeweils $\pm 100\%$ gesetzt, sodaß sich die einzelnen Prozentsahlen hierauf beziehen. Der Isobutylengehalt versteht sich unter Zugrundelegung der Gesamt-C₄-Olefine = 100 %.

x) Unter umgewandelten Produkten sind sämtliche gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die unterhalb des Siedebeginnes vom Einsatzprodukt destillieren. Hinzukommt der während der Reaktion entstehende Wasserstoff sowie der gebildete Kohlenstoff.