

6. Oktober 1942.

Herren Professor Martini

Dr. Hagemann

Sekretariat Hg.	
Datum	24.10.42
Lfd. Nr.	2062

Betr.: Herstellung von Fliegerbenzin aus einem rumänischen Erdölprodukt

Im Reisebericht über die Reise nach Rumänien vom 15. August 1941 wurden im Anfang eine Reihe von Vorschlägen gemacht, welche Möglichkeiten bestehen, technische Entwicklungen der RCH auf rumänische Erdöle anzuwenden. Die ersten 3 Punkte waren folgende:

- 1.) Fliegerbenzinherstellung. Herausschneiden der niedrigoktanigen Produkte, hauptsächlich n-Heptan aus paraffinösem Leichtbenzin.
- 2.) Aromatisierung der zwischen 90 und 150° siedenden paraffinösen Leichtbenzine, um die O.Z. von ca. 50 auf 74 heraufzusetzen und damit gleichfalls Fliegerbenzinqualität zu erreichen.

Im nachfolgenden sind die bisher durchgeführten Versuche zusammengestellt. Für die Destillation wurde zum Teil die Bruun'sche Kolonne mit 60 Böden gebraucht, zum Teil die automatische, im HL RCH entwickelte Raschigringkolonne. Es sei hier bemerkt, daß die destillative Aufbesserung hohe Anforderungen an die Destillationsapparatur stellte, da es sich als notwendig erwies, eine Trennung zwischen dem in ungefähr gleichen Mengen im Rumänienbenzin enthaltenen Methylzyklohexan und Heptan durchzuführen, die bekanntlich ca. 3° auseinander sieden und sehr schwer zu trennen sind.

Wie der nachfolgende Bericht zeigt, gelingt es, mit der Destillationsmethode mit Sicherheit nach der Aromatisierungsmethode mit großer Wahrscheinlichkeit, das gesteckte Ziel zu erreichen. Leider war gerade im Moment in der Aromatisierungsabteilung so viel dringende andere Arbeit, daß die letzten, abschließenden Versuche hier noch nicht durchgeführt werden konnten und z. Zt. auch nicht durchgeführt werden können. Sie sind aber für die nächsten Monate vorgesehen.

1.) Aromatisierungsmethode.

Nachstehend sollen zunächst die Ergebnisse der Aromatisierungsmethode diskutiert werden, im Anschluß daran werden die Resultate der Destillationsmethode angegeben.

Wie bereits im Bericht vom 25.2.42 erwähnt, war vorgeschlagen worden, vom Gesamtprodukt den bis 105° siedenden Anteil

Durchschrift

10/10/37

abzutoppen und den Rückstand zu aromatisieren. Eine größere Menge wurde also in einer kleinen halbertechnischen Kolonne fraktioniert, der bis 105° siedende Anteil (44 Vol.%), der neben Butan anscheinend sogar geringere Mengen Propan enthielt, unter guter Kühlung aufgehoben. Der Rückstand über 105° (56 Vol.%) wurde in einem der normalen Laboröfen in einer längeren Versuchsreihe über reinen Aromatisierungskontakt aromatisiert. (Reaktionstemperatur 470°, 20 Vol.% Flüssigeinsatz). Die Flüssigausbau betrug hierbei 90 Gew.%.
 J. M. B. B. B.

Die anschließende Hydrierung dieses Produktes verlief normal, die Dichte fiel geringfügig von 0,797 auf 0,794 (nicht aromatisierte Fraktion über 105°, d₂₀ = 0,759). Die Dichte ging bei einmaligem Durchsatz von 28 auf 4 zurück. Die Hydrierbedingungen: 20 atü, 460° Reaktionstemperatur, Kontakt, normaler Aromatisierungskontakt, 20 Vol.% Flüssigeinsatz/Stunde.

Dieses aromatisierte und hydrierte Produkt wurde mit dem Vorlauf wieder anteilmäßig entsprechend dem Ausgangsprodukt (44 Vol.% bis 105°, 56 Vol.% Rückstand) gemischt. Vorher seien noch kurz die MOZ der beiden Anteile getrennt voneinander angegeben:

Frakt. bis 105° nicht arom. ohne Blei	MOZ	64,6
" " " mit 1,2 Blei	"	86,5
" 105 - 165° " ohne Blei	"	48
" 105 - 165° arom. & hydr. mit 1,2 Blei	"	69,4
" " " " " mit 1,2 Blei	"	84,9

Die letzten Werte sind wichtig, weil, wie bereits erwähnt, im Folgerbenzin zweckmäßig keine über 165° siedenden Anteile enthalten sein sollen.

Trotzdem wurden zunächst zwei Oktanzahlproben gemischt, indem der bis 105° siedende Anteil und der von 105° bis Siedeschluß aromatisierte und hydrierte Anteil in den im Ausgangsprodukt vorhandenen Mengenverhältnissen zusammengegeben wurden. Die MOZ waren ohne Blei 66,9, mit 1,2 Blei 86,0. In einigen weiteren Proben wurde aus dem aromatisierten und hydrierten Produkt (105° bis Siedeschluß) der über 165° siedende Anteil durch Destillation entfernt. Die Fraktion über 105° wurde wieder zum Vorlauf bis 105° hinzugegeben. Mengemäßig ergibt sich folgendes Bild:

Vorlauf bis 105° = 44 Vol.% Rückstand über 105° aromatis. u. hydriert = 56 Vol.% 560 cem.

440 cem

destilliert

Frakt. bis
ib. 165°
(500)

Rückst. ib. 165°
60 cem

940 cem Fertigenzin.

Dieses Produkt ergab beim Klopfen folgenden Werte:

ohne Blei 69,4 (67,8 Wiederholung)
mit 1,2 Blei 85,7 (83,9 Wiederholung)
Es ist also durch Herausnahme des über 165° siedenden An-
teiles keine Erhöhung der O.Z. eingetreten, im Gegenteil,
man könnte bei einem Vergleich dieser und der vorganghenden
Benzinphase sagen, daß der über 165° siedende Anteil blei-
empfindlicher ist als das übrige Benzin. Zum Beweis dafür
sind folgende Oktanzahlen angegeben: Gesamtbenzin bis 165°
davon 105-165° aromatisiert und hydriert, O.Z. ohne Blei =
69,4, mit 1,2 com Blei 84,5. Wurde diesem Produkt der über
165° siedende aromatisierte und hydrierte Anteil zugefügt,
änderte sich die O.Z. wie folgt: ohne Blei 66,9, mit 1,2 com
Blei 86,0.
Mit diesen Ergebnissen wurden die Aromatisierungsversuche
des Rumänienbenzins vorläufig abgeschlossen. Eine O.Z. von
90 wurde bei diesen ersten Versuchen hoch nicht erreicht.
Dabei scheint es durchaus möglich, bei Herabsetzung der
Schnitttemperatur auf ca. 98°, unter Einbeziehung der
erheblichen Menge Methylzyklohexan und Heptan in den Aro-
matisierungsprozeß zwecks Umwandlung dieser Mengen in hoch-
wertiges Tolol, die hoch notwendigen Oktaneinheiten zu ho-
len. Eine andere Möglichkeit besteht in der stärkeren Durch-
aromatisierung der Fraktion 105-165°, die wir aber wegen
Erhöhung der Kohlenstoffmenge nicht empfehlen möchten. Man
kann also sagen, daß es mit großer Wahrscheinlichkeit gelin-
gen wird, unter Aromatisierung von ca. 60% des Benzins das
gesamte Benzin in einen Fliegerkraftstoff mit einer O.Z. von
ca. 90 umzuwandeln, wobei die Ausbeute, bezogen auf einge-
setztes Leichtbenzin, voraussichtlich über 90 % des Gesamt-
benzins betragen wird.

2.) Aufarbeitung durch Feindestillation

Um das Rumänienbenzin auf eine O.Z. von ca. 90 zu bringen,
mußte zunächst festgestellt werden, in welchen Siedelagen
sich die klopftchnisch geringwertige Fraktion befand. Zu
erwarten waren n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, wie auch schwach
verzweigte Paraffine. Durch eine ziemlich umfangreiche Vor-
arbeit destillativer und analytischer Methoden, auf die hier
nicht näher eingegangen werden soll, konnten obige Vermutun-
gen bezüglich der geradkettigen Paraffine bestätigt werden.
Außerdem wurde noch gefunden, daß der Rückstand über 165°
gleichfalls eine (sehr schlechte) O.Z. aufwies (siehe Anlage
zum Bericht vom 14.2.42). Wir fügen wegen des besonderen
Interesses die mit dem Bericht vom 14.2.42 schon herausgege-
bene Tabelle auch dem jetzigen Bericht bei, da auf diese
Tabelle in diesem Bericht verschiedentlich Bezug genommen
wird und sie eine gute Übersicht über das außerordentliche
Schwanken der Eigenschaften der verschiedenen Fraktionen in-
nerhalb schon ganz enger Siedebereiche gibt.

Nachdem also die Mengen und Siedelagen der niedrigoktanigen Kohlenwasserstoffe festgestellt waren, wurde versucht, in einem Arbeitsgang die gewünschte Oktanzahlerhöhung zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde an einer 1 m hohen Füllkörperkolonne mit ca. 25 theoretischen Böden, wie sie z.Zt. fast ausschließlich für Feindestillationen innerhalb des Hauptlaboratoriums eingesetzt wird, verwendet. In 2,5 l der Gesamtfraktion des Rumänienbenzins wurden nun so aufgearbeitet, daß bei einem Rücklaufverhältnis von ca. 1:100 und 30 cm stündlicher Abnahme die Oktanzahl niedrigoktanigen Anteile genau an dem bekannten Siedebeginn bzw. Siedepunkt herausgenommen wurden. Das nunmehr von Heptan, Oktan und Nonan sowie dem über 168° siedenden Rückstand befreite Benzin wurde wieder zusammengegeben und hiervon die OZ. bestimmt. Es ließ sich hierbei jedoch nur eine Steigerung von 56,0 (Ausgangsprodukt) auf 61,1 ohne Blei und von 60,1 (Ausgangsprodukt) auf 63,2 mit 1,2 cm Blei feststellen. Zur Erklärung kann gesagt werden, daß die Gesamttransschärfe der kleinen Laborkolonne nicht ausreicht, um bei einmaligem Durchsatz des Gesamtproduktes dieses so quantitativ von der C₇, C₈ und C₉-Fraktion zu befreien, wie es für die gewünschte Oktanzahlerhöhung notwendig gewesen wäre. Es ist dieses Versagen der Kolonne aber weniger eine Frage der eigentlichen Schnittschärfe als hauptsächlich des verhältnismäßig hohen Betriebsinhaltes der Kolonne, d.h., um wirklich saubere Schnitte zu erzielen, muß man von größeren Mengen ausgehen. Wir gingen daher anschließend dazu über, einen größeren Destillationsversuch in einer ganz neuen automatischen Raschigringkolonne durchzuführen. Diese Kolonne hat statt der 10 m Kolonne eine 2 m - Kolonne, die Schnittschärfe beträgt etwa 45 theoretische Böden, das Rücklaufverhältnis war 1:75. Infolge des wesentlich erhöhten Blaseninhaltes von 15 l war das Verhältnis Betriebsinhalt der Kolonne zu Gesamtfraktion deutlich Erhöhung der Kolonne günstiger.

Die in dieser Kolonne durchgeführten Versuche ergaben einen vollkommenen Erfolg. Wie die im Anhang beiliegenden Überladekurven zeigen, gelingt es, durch reine destillative Aufarbeitung aus einem Ausgangsbenzin, das bei 0,7 Luftüberschusszahl sein Maximum bei 10 Atm mittlerem effektiven Druck liegen hat und das bei 1,2 sein Minimum bei 7 Atm. aufweist, durch Herausnahme derjenigen Anteile, die auf der obeliegenden Tabelle eine O.Z. von unter 75 aufweisen, das mit 0297 bezeichnete Benzin herzustellen, dessen entsprechende Zahlen 5,5 bzw. 112,8 lauten. Die Zusammenfassung der gesamten Fraktionen ergibt ca. 65 % niedrigoktaniges Benzin und 35 % hochoktaniges, teilweise über den 0,4-Kraftstoffen liegendes Material. Schneidet man statt der über 75 O.Z. liegenden Fraktionen alle über 60 O.Z. liegenden Fraktionen heraus und setzt sie zum Fliegenbenzintreibstoff zusammen, so erhält man das Benzin 0104, das, wie man sieht, über den 0,4-Kraftstoffen liegt. Nach Zusatz von 25 g ET 100 erhält man aus diesem

Benzin die Überladekurve des Benzins 0299, die im ganzen Verlauf um ca. eine Einheit gebessert liegt. Die destillative Aufarbeitung geschah in folgender Weise:

Ungefähr 80 l Ausgangsprodukt wurden in der oben angegebenen Kolonne in folgende Einzelfractionen verfraktioniert:

Vorlauf bis	63°
1. Fraktion	63 - 70°
2. "	70 - 88°
3. "	88 - 99°
4. "	99 - 116°
5. "	116 - 130°
6. "	130 - 139°
Rückstand	über 139°

Der Vorlauf mit guter O.Z. (ungefähr 90 ohne Blei) wurde zunächst bei guter Kühlung aufgehoben, der Rückstand in diesem Zusammenhang nicht weiter aufgearbeitet. Die Einzelfractionen, die in Mengen von 7 - 15 l je nach Größe zur Verfügung standen, wurden erneut in der obigen Kolonne zur Feinfraktionierung eingesetzt. Die Unterteilung der Einzelfractionen erfolgte, wie in der anliegenden Haupttabelle angegeben, wobei praktisch übereinstimmende Werte bezüglich Dichte und Refraktionszahl erhalten wurden, d.h. also, die verwendete automatische Kolonne arbeitet mit derselben Schnittschärfe wie eine Braun'sche Kolonne mit 50 Böden, in der die Resultate der Tabelle erhalten wurden. Wie man, wie Tabelle 2 zeigt, diejenigen Einzelfractionen, die eine O.Z. von über 75 aufweisen, zusammen heraus, so erhält man das Produkt 304 mit einer O.Z. von 9, nach Zusatz von 1% von Blei. Die Konstanten dieses Produktes seien nachstehend aufgeführt:

Anfangspunkt	40,5°
S.P.L.	24 %
Refrakt	1,478
Dichte	0,718

Werkwürdig ist, daß trotz Hervorhebung des Zusammenhangs geschnittener Aromatenfraktion das S.P.L. nur auf 24% gestiegen ist gegenüber 16% im Ausgangsprodukt.

Fast man, wie ebenfalls schon erwähnt, alle Fraktionen mit einer O.Z. über 60 zusammen, so erhält man das Produkt 304, das nach Hinschlagen von 1,2% von Blei eine O.Z. von 93,5 aufweist (Wiederholung 92,5), mit anderen Worten: die Eigenschaften zeigen eine außerordentlich hohe Bleisättigbarkeit, so daß die Gesamt-O.Z. noch um 3 Einheiten höher liegt als die des vorangegangenen Produktes. Interessant ist, daß bei der Prüfung der Überladefähigkeit der gebleiten Produkte das Produkt 297 das Produkt 304 weit überlegen ist. Die O.Z. ohne Blei lagen von 297 bei 80,3 und von 304 bei 74,9. Die Lage der ungebleiten O.Z. entspricht also in etwa der Lage der Überladekurven. Die Konstanten von 304 sind folgende:

D ₂₀	10,787°
n _{D20}	1,4088°
Anilinpunkt	42,5
Siedepunkt	122,8
Jodsahl	5,4
Reiddruck	0,57°
S.K.Z.	91

Es wurde dann noch ein Versuch durchgeführt, das Produkt 304 mit 25 % BT 100 zu versetzen. Dadurch erhält man das Benzin 299 mit folgenden Analysendaten:

D ₂₀	0,722°
n _{D20}	1,4078°
Anilinpunkt	42,5
Siedepunkt	122,8
Jodsahl	5,4
Reiddruck	0,57°
S.K.Z.	91

Der mittlere effektive Druck über den gesamten Luftüberschussbereich ist um ca. 10% höher als der von 104.

Es wurde sodann noch untersucht, welche Qualität die Restbenzine aufweisen, die übrig bleiben, wenn man die bis 135° siedenden niedrigkottanigen Benzine zusammenzieht und mit 0,4 cem Blei versetzt. Die Fraktionen, die nach Herausnahme der Anzeile aus Fliegertreibstoff 297 zurückbleiben, wurden ebenfalls wieder zusammengegeben, wobei jedoch die C₇- und die C₈-Fraktion mit einer Research-Oktanzahl unter 20 sowie der über 139° siedende Rückstand nicht mit hinzugegeben wurden. Dieses Produkt ergab mit 0,4 cem Blei eine R.O.Z. von 72,7. Da der Reiddruck eines solchen Produktes sehr niedrig ist, ist ohne weiteres nach der Zusatz von 5-7 % Butan möglich, wodurch die Oktanzahl auf ca. 75 (geschätzt) ansteigt.

Bei Herstellung des Fliegertreibstoffes 304 hinterbleibt ebenfalls wieder nach dem Verlassen der niedrigkottanigen C₇- und C₈-Fraktion sowie des über 139° siedenden Rückstandes und Zusatz von 0,4 cem Blei ein Fahrbenzin mit einer R.O.Z. von 67,1. Nach dem Zusatz von 5-7 % Butan eine R.O.Z. von 69 besitzen.

Zum Vergleich sei die R.O.Z. des Ausgangsproduktes nach Zusatz von 0,4 cem Blei angegeben, die 72,7 beträgt. (Nachstehend sei noch einmal zusammenfassend die Aufarbeitung des Gesamtproduktes während der Herstellung des Fliegertreibstoffes 297, ferner bei Herstellung des Fliegertreibstoffes 304 angegeben.)

R.O.Z. nach Zugabe von 1,2 cem Blei beträgt 69.

Aufarbeitung Schema 1.

Herstellung von Fliegertreibstoff 297.

Herausnahme der Fraktionen 1-5, 8, 9, 10, 11, 12, 19, 20, 29, 30
Zusammen Vol. %

32,3

Ins Dieselöl kommen Fraktion 25 u. 26 sowie 32-41, Zusammen Vol. %

27,1

Für Autobenzin vorgesehene Frakt. 6, 7, 13, 14, 17, 18, 21-24, 27, 28, 31. Zusammen Vol. %

36,2

Zurück bleiben die C₇-Frakt. 15, 16.
Zusammen Vol. %

4,4

Vol. % 100

Aufarbeitung Schema 2.

Herstellung von Fliegertreibstoff 304.

Herausnahme der Fraktionen lt. nebenstehender Aufstellung, dazu kommen außerdem Frakt. 13, 18, 21, 28, 31, zus. Vol. %

47,9

Dieselöl a. links.
Vol. %

27,1

Für Autobenzin vorgesehene Frakt. 6, 7, 14, 17, 22-24, 27.
Zusammen Vol. %

20,6

Zurück bleiben die C₇-Frakt. 15, 16.
Zusammen Vol. %

4,4

Vol. % 100

Es läßt sich also zusammenfassend sagen, daß aus einem rumänischen Ausgangsbenzin mit den in der anliegenden Tabelle aufgeführten Daten durch destillative Aufarbeitung die verschiedensten Produkte herausfraktioniert und diese nach Oktanzahlen zu einem Fliegertreibstoff guter Qualität zusammengefaßt werden können. Rechnet man mit einem Gesamtanfall von 600 000 t Benzin in Rumänien, so könnte man nach diesem Verfahren rd. 200 000 t Fliegertreibstoff 297 und rd. 300 000 t Fliegertreibstoff 304 gewinnen. Es würden sich annähernd 150 000 t Dieselkraftstoffkomponenten ergeben und 220 000 t bzw. 120 000 t Autobenzin zurückbleiben.

Das Heptan in einer Menge von ca. 25 000 t, für das eine Verwendung bisher nicht vorgesehen wurde, könnte evtl. in einer Aromatisierungsanlage in hochwertiges Toluol umgewandelt werden. Z.Zt. sind Versuche im Gange, derartige Versuche in kleinem Maßstabe durchzuführen.

1 Tabelle.

Notly

T a b e l l e .

Nr. der Frakt.	Siede- bereich	Menge Vol. %	Dichte	n_D^{20}	Anilin- punkt	n_D^{20}	Blendwert 1:1 mit n-Heptan
1	Tiefkond.	3,90	0,55	-	-	100	-
2	bis 40°	6,92	0,628	1,3585	-	-	78,0
3	40 - 53°	2,02	0,665	1,3747	-	-	81
4			0,679	1,3810	-	-	
5	53 - 58	4,03	0,662	1,3753	-	79,6	-
6	58 - 62	3,31	0,674	1,3825	65,7	47,9	-
7	62 - 66	3,29	0,694	1,3914	54,6	48,5	-
8	66 - 68	2,59	0,750	1,4152	28,9	77,5	-
9	68 - 71	1,15	0,794	1,4435	>20	-	110
10	71 - 79	2,34	0,757	1,4175	39,2	80,1	-
11			0,763	1,4195	39,7		
12	79 - 81	0,63	0,743	1,4103	48,6	-	110
13	81 - 88	5,92	0,707	1,3961	66,4	65,4	-
14	88 - 92	0,98	0,707	1,3987	66,6	-	59
15	92 - 95	2,42	0,703	1,3975	66,7	24	-
16	95 - 98	1,96	0,709	1,4010	63,5	27,0	-
17	98 - 99	3,8	0,734	1,4113	55,7	47,4	-
18	99 - 100	3,69	0,768	1,4265	40,9	67,7	-
19	100-103	2,42	0,790	1,4460	>20	93	-
20	103-109	1,56	0,840	1,4800	>20	-	106
21	109-111	1,78	0,737	1,4130	59,3	62,6	-
22	111-116	2,82	0,722	1,4045	69,2	47,9	-
23	116-118	2,37	0,731	1,4087	66,1	48,5	-
24	118-120	2,84	0,744	1,4135	61,7	47,9	-
25	120-122	2,59	0,730	1,4085	66,1	20,0	-
26	122-125	2,54	0,716	1,4034	70	8,0	-
27	125-126	1,44	0,749	1,4185	56,9	36	-
28	126-130	2,88	0,777	1,4342	42,5	62,0	-
29	130-133	1,44	0,787	1,4420	33,9	79,5	-
30	133-134	3,4	0,802	1,4528	>23	86,6	-
31	134-137	1,33	0,784	1,4426	35,4	66,0	-
32	137-139	2,25	0,753	1,4215	62,2	20,0	-
33	139-147	3,46	0,751	1,4195	69,9	13,0	-

Nr. der Frakt.	Siedebereich	Menge Vol. %	Dichte 20	Anilin-punkt	Blendw. 1:1 m.n-Heptan	
34	151-152	2,71	0,753	1,4210	64,2	16,0
35	152-154		0,760	1,4245	63,0	
36	154-158	1,32	0,773	1,4317	56,5	44,0
37	158-169	5,07	0,783	1,4395	52,7	-
38	169-175	3,60	0,770	1,4356	62,3	-
39	175-178		0,775	1,4325	63,6	-
40	178-181	0,72	0,785	1,4383	60,8	20
41	Rückstand	2,53	0,784	1,4377	79,7	-

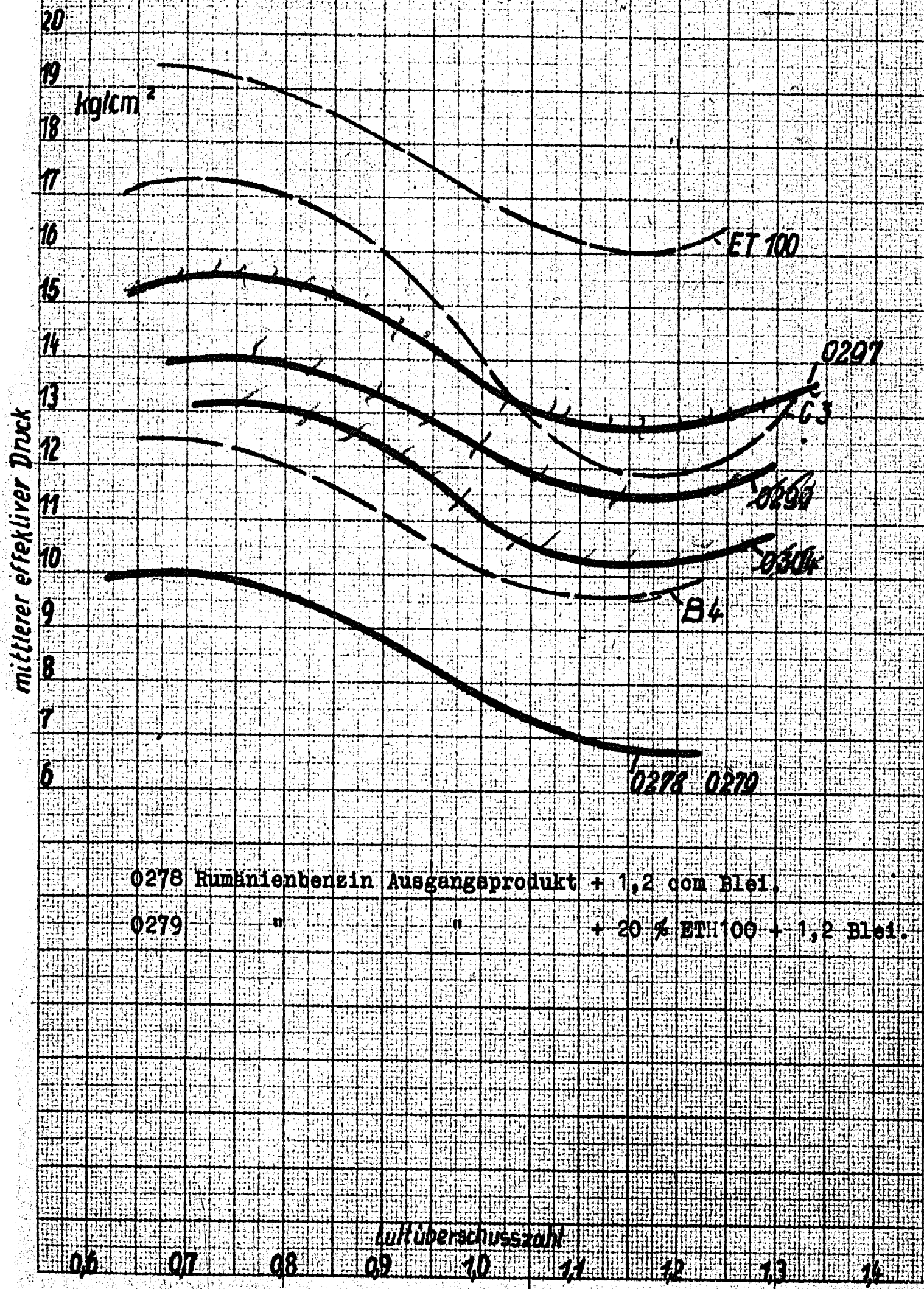
KPr 381

Überladeprüfung NSU 501.0SL RCH-Prüfstand

Brennstoff: 0278
0279
0297
0299
0304

n = 1600 U/min
t_a = 130 °C
Zündpkt. = 30° vor T
ε = 1.65

Datum: 2.3.10.42
16.5.42 000335



0278 Rumänienbenzin Ausgangsprodukt + 1,2 com Blei.
 0279 " " " + 20 % ETH100 + 1,2 Blei.

Luftüberschusszahl

0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4