

290000659

Reports and Patent applications

Alkylation

Bag 3041 — 29

Target 30/4.02

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. **201**

290000680

ALKYLATION

30/4.02

290000661

Versuchs-Laboratorium.
B. 113 

13. Februar 1939

Dr. Kaufmann u. Dr. Schrader

Versuche über die Eignung von Zinksulfid-Kontakten zur
Benzinierung von Steinkohleölen in der Gasphase

Versuche über die Eignung von Zinksulfid-Kontakten zur
Benzinierung von Steinkohleölen in der Gasphase

	Seite
A. Zweck und Aufgabe	2
B. Materialien	2
I. Kontakte	2
II. Einspritzprodukte	3
C. Versuchsergebnisse	4
Vorbemerkung	4
1. Meggener Zinkblende	5
2. Zinksulfid auf Terrana	5
3. Andere Kontakte	7
D. Zusammenfassung	8

A. Zweck und Aufgabe

Von der Ruhröl GmbH sind uns zwei Kontakte zur Verfügung gestellt worden, die aus den Sumpphase-Mittelölen der Steinkohleteerpech- bzw. Steinkohleextrakt-Hydrierung bei geringer Vergasung sehr klopfeste Benzine liefern sollten.

B. MaterialienI. Kontakte

Es standen uns zwei verschiedene Kontakte, jeder in zwei Lieferungen zur Verfügung:

- 1) Eine Meggener Zinkblende (K 36s), die sich nach Angabe der Ruhröl GmbH folgendermaßen zusammensetzt :

S	30,23	%
Fe	4,74	%
Al ₂ O ₃	1,54	%
Ca	0,013	%
Zn	54,6	%

Die Blende war in Welheim mit Salzsäure geätzt worden. Zum Einbau in unsere 50 ccm-Öfen mußten die etwas großen Stücke zerkleinert werden, sodaß die Kontakt-Oberfläche z.T. aus nicht geätzten Flächen bestand.

- 2) Derselbe Kontakt wie 1), jedoch ungeätzt geliefert. Die Ätzung wurde in Leuna nach der von der Ruhröl gegebenen Vorschrift durchgeführt:

Die auf 0,4-0,8 mm zerkleinerte und gesiebte Blende wurde mit 20 Gew.-% HCl übergossen und 1 Std. auf dem Wasserbad auf 60-80° erwärmt. Hierauf wurde die Salzsäure abgossen und die Blende nach dem Abtropfen ohne vorheriges Waschen bei 120° getrocknet.

- 3) Ein synthetischer Zinksulfid-Kontakt (K. 42), der nach Angabe der Ruhröl folgendermaßen hergestellt war:
Ein Gemisch von 80% mit Flußsäure geätzte Terrana und 20% $ZnCl_2$ wurde bei 400° mit H_2S behandelt.
Der Kontakt wurde in ziemlich weichen Pillen von 4 mm Durchmesser und 2-4 mm Höhe geliefert. Durch Formieren im H_2 -Strom bei 450° soll sich der Kontakt verfestigen.
- 4) Derselbe wie 3), jedoch spätere Lieferung; diese enthielt 0,64 % Cl.
- 5) Mit Schwefelsäure geätzte Terrana extra.
- 6) Schönebecker Bentonit und Aluminiumhydroxyd im Verhältnis 1:1 gemischt.

Die Kontakte 5 und 6 wurden zu Vergleichszwecken in die Untersuchung einbezogen.

II. Einspritzprodukte

1) Welheim-Dieselöl

a) 1. Lieferung

d_{20}	0,991					
Anilinpunkt	< -20°					
saure Öle	3,2 %					
Siedeanalyse	215°	220°	250°	280°	300°	307°C
		0,6	42,0	78,4	95,4	98,8%

b) 2. Lieferung

d_{20}	0,995					
Anilinpunkt	< -20°					
saure Öle	1,5 %					
Siedeanalyse	226°	230°	250°	280°	300°	309°C
		1,0	24,8	74,6	93,0	98,0%

2) Da anfangs keine ausreichenden Mengen von 1) zur Verfügung standen, wurde ein ähnliches Produkt aus den Lützkendorfer Sumpffphase-Versuchen gefahren. Es stammt aus der Sumpffphase-Hydrierung des für Lützkendorf bestimmten präparierten Steinkohlenteers. Das Öl ist durch folgende Daten charakterisiert:

d_{20}	0,973					
Anilinpunkt	-20°					
saure Öle	1,2 %					
Siedeanalyse	212°	220°	250°	280°	300°	312°C
	3,0	41,0	80,0	95,6	99,6%	

Es unterscheidet sich von den Welheimer Ölen also vor allem durch das geringe spez. Gewicht.

C. Versuchsergebnisse

Vorbemerkung

Die Versuche wurden z.T. in Kleinöfen von 40 ccm (Ofen 17) und 50 ccm (Ofen 18 u. 19) Kontaktvolumen, z.T. in Kiloöfen von 4 bis 5,4 Liter Kontaktvolumen durchgeführt. Das Ofengas wurde über Dach gefahren. Bei den Kleinöfen wurden Ofengas und Produktgas zusammen gemessen. In der in den Tabellen angegebenen Gasmenge ist also in diesen Fällen auch das Produktgas enthalten.

Um zunächst einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der Kontakte zu erhalten, wurden in den Kleinöfen orientierende Versuche vorgenommen. Bei diesen wurde die Leistung durch Engleranalyse des Abstreifers bestimmt und das Gasbenzin nicht berücksichtigt. Da die so anfallenden Benzine nur sehr geringe bis 100° übergehende Anteile aufweisen, kann ein erheblicher Teil des Gasbenzins zum Benzin gegeben werden, ohne daß dessen Dampfdruck über das zulässige Maß erhöht wird. Infolgedessen weisen die im Ofen 18 und in Ka 4 aufgestellten Tages- bzw. Schichtbilanzen, bei denen das gesamte Gasbenzin zum Benzin gegeben und dieses dann stabilisiert wurde, eine teilweise erheblich höhere Leistung aus.

1) Meggener Zinkblende (36s)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es sind nur orientierende Versuche angestellt worden, da sich bald zeigte, daß bei den verschiedensten Belastungen (0,25 bis 1,0) nur ungenügende Leistungen (höchstens 0,19) erzielt wurden.

Die Wirkungsweise des Kontaktes scheint in hohem Maße vom Anfahren abzuhängen, denn bei einem Versuch in Ka 4 im 4 Liter-Ofen, bei dem mit Rücksicht auf die mangelnde Regulierfähigkeit der Einspritzpumpen mit einer Belastung von 0,75 angefahren werden mußte, wurde praktisch überhaupt keine Wirkung erzielt!

2) Zinksulfid auf Terrana (K 47)

Die orientierenden Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei Belastungen größer als 1 wurden gute Leistungen erzielt. Diese Leistungssteigerung mit wachsender Belastung ist bei 26,5 mV ausgeprägter als bei 26 mV. Bei einer Temperatur von 26 mV entspricht einer Steigerung der Belastung von 0,7 auf 1,0 nur eine Leistungssteigerung von 0,32 auf 0,37 (Versuch 13 u.14). Auch eine Steigerung der Belastung auf 1,5 hat nur eine Leistungssteigerung von 0,4 zur Folge (Versuch 25). Dasselbe Bild zeigen die Versuche im 5,4 Liter-Ofen (Tabelle 3, Versuch 1 u.2). Bei Steigerung der Belastung von 0,76 auf 1,0 steigt die Leistung nicht nennenswert (von 0,33 auf 0,34). Die Versuche 4 u.5 in Tabelle 3 weichen allerdings von dieser Regel ab. Ganz anders ist es jedoch bei 26,5 mV. Bei dieser Temperatur steigt die Leistung von 0,39 über 0,45 auf 0,52 bei Belastungen von 1,0 bzw. 1,2 und 1,5 (Versuch 15 bis 17). Naturgemäß wird das anfallende Benzin mit steigender Belastung immer weniger siedegerecht. Hierüber können die orientierenden Versuche jedoch keinen Aufschluß geben, da bei ihnen das Gasbenzin nicht berücksichtigt ist. Aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Bilanzversuchen geht jedoch hervor, daß bei Leistungen von mehr als 0,4 etwa 10-15% des

Benzins unter 100° sieden.

Die Bilanzversuche (Tabelle 3) ergeben nach dem in der Vorbemerkung gesagten eine erheblich höhere Leistung. Die höchste Leistung wurde im Ofen 18 (Versuch 7) mit 0,57 bei einer Belastung von 1,33 erzielt.

Die entsprechenden Versuche Nr. 8 (Ofen 18) und Nr. 3 (Ka. 4) weisen im wesentlichen eine gute Übereinstimmung auf. Die geringen Unterschiede sind z.T. auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen. Die verwendeten Öle unterscheiden sich durch den Phenolgehalt (3,2 bzw. 1,5%); das Gas- zu Öl-Verhältnis ist bei Kammer 4 etwas größer und hat eine etwas stärkere Aufhydrierung zur Folge. Die beiden Kontakte entstammen zwei verschiedenen Lieferungen. Hierauf ist wohl z.T. auch der einzige erhebliche Unterschied zwischen beiden Versuchen zurückzuführen, nämlich die erheblich geringere Vergasung bei dem Versuch in Ka 4 (nur 70% von Ofen 18). Zum anderen Teil dürfte dieser Unterschied wohl durch den Ofentyp bedingt sein, da im Kleinofen die Temperatur nicht so sorgfältig geregelt werden kann wie im 5,4 Liter-Ofen. Deshalb sind die Versuche in der Kammer 4 für die Beurteilung der Vergasung als allein maßgeblich zu betrachten. Bemerkenswert ist, daß mit der Temperaturerhöhung von 26 auf 26,5 mV die Vergasung sich nicht erhöht, da die Leistung in demselben Verhältnis steigt.

Die Phenolreduktion ist nur anfänglich gut und läßt bald erheblich nach. Es werden, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, nur etwa 50% der eingeführten Phenole reduziert.

Der Siedepunkt des B-Produktes nach der Engleranalyse liegt etwa $15-20^{\circ}$ höher als der Siedepunkt des Einsatzöles. Da er jedoch nach Erreichung dieses Wertes nicht weiter steigt, gibt dies zu Besorgnissen keinen Anlaß.

Die Oktanzahlen der stabilisierten Benzine liegen bei einem Gas- zu Öl-Verhältnis von $1,6 \text{ m}^3 \text{ Gas/kg Öl}$ und darunter bei oder über 100. Bei größeren Gas- zu Öl-Verhältnissen erhält man Oktanzahlen von 95-98.

Die Haltbarkeit des Kontaktes muß als sehr gut bezeichnet werden, denn nach einer Betriebszeit von 100 Tagen ist noch kein Abklingen festzustellen.

Es kann also zusammenfassend gesagt werden, daß in Anbetracht der Qualität des Benzins eine Vergasung von 18% durchaus tragbar ist.

5) Andere Kontakte

Die Tatsache, daß sich reines Zinksulfid als inaktiv erwies, während der verdünnte Kontakt (K 47) sehr gute Leistung ergibt, läßt vermuten, daß es sich bei dem letzteren eher um eine Wirkung des Trägers als des Zinksulfides handelt. Um diese Frage zu klären, wurden zwei Versuche mit großoberflächigen Kontakten unternommen und zwar wurde einmal mit H_2SO_4 angeätzte Terrana benutzt und zweitens ein Gemisch aus Bentonit und Aluminiumhydroxyd. Von den Ergebnissen sind in Tabelle 3 zwei Bilanzversuche angeführt, aus denen hervorgeht, daß man auch mit diesen Kontakten hochklopfeste Benzine erhält. Jedoch ist die Leistung geringer als bei dem Welheimer Kontakt. Trotzdem glauben wir, daß es sich auch bei dem Welheimer Kontakt im wesentlichen um die Wirkung des Trägers handelt, während der Einfluß des Zinksulfides gering ist. Es sollen deshalb noch Versuche in dieser Richtung unternommen werden.

D. Zusammenfassung

Es wurden zwei von der Ruhröl GmbH gelieferte Benzinierungskontakte untersucht: eine natürliche Zinkblende und Zinksulfid auf Terrana.

Die natürliche Zinkblende erwies sich als vollkommen inaktiv.

Zinksulfid auf Terrana gibt mit Leistungen von etwa 0,5 bei 26,5 mV und 660 Atm. ein Benzin mit Oktanzahlen um 100. Die Phenolreduktion ist unzureichend, sodaß sich der Kontakt nur für phenolarme Mittelöle eignet. Die Vergasung liegt bei 18%. Die Haltbarkeit des Kontaktes wurde in einem 100 Tage Dauerversuch erprobt.

Andere großoberflächige Kontakte geben Benzine gleicher Qualität jedoch geringerer Leistung.

3 Tabellen

Verteilung

Direktion (2x)

Herrn Dr. Herold

" Dr. Schunck

" Dr. Kaufmann

" Dr. Schrader

Hauptberichtesammlung (3x)

Reserve (3x)

Tabelle 1. Versuche mit Meggener Zinkblende (K 36s)

Nr.	Öl	Kontakt	Ofentemp. mV	Druck Atm.	Belastung ccm/com·h	Ltr. H ₂ / com Öl	Leistung g/ccm·h	Bi-Konz. % < 200°	% < 100° im Bi	Okta- zahl	Fahrweise
1	Abstreifer Ka 2	K 36s 1. Lieferung	26,0	640	0,25	5	0,12	62 → 53	4		im Durchgang
2	"	"	26,5	640	0,5	2,5	0,16	52	3		"
3	Abstreifer Ka 2	K 36s 2. Lieferung	26,0	660	0,25	5	0,12	55	10 → 4		im Durchgang
4	"	"	26,0	660	0,25	5	0,11	55	12		mit Rückführg
5	"	"	26,0	660	0,5	2,5	0,16	40	3		"
6	"	"	26,0	660	0,75	1,7	0,19	37 → 33	3	> 100	"
7	"	"	26,0	660	1,0	1,9	0,15	20	2		"
8	"	"	26,0	660	1,0	5	0,1	12	0		"

62 — 53 bedeutet: von 62 auf 53 abklingend.

290000670

2900000672

Tabelle 3. Bilanz-Versuche

	5,4 Liter-Ofen (Ka 4)		50 ccm-Ofen (Ofen 19)		50 ccm-Ofen (Ofen 18)		40 ccm-Ofen (17)		50 ccm-Ofen (16)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kontakt	K 47 (2. Lieferung)	660	660	K 47 (2. Lieferung)	660	K 47 (1. Lieferung)	660	Terrana mit H2SO4 geätzt	660	Bentonit + Al2O3 (1:1)
Druck atm.	26	26	26,5	26	26	26,5	26,5	26,5	26,5	26
Ofentemp. mV/40°	Welheim-Dieselöl (2. Lieferung)	1,0	1,02	Welheim-Dieselöl (1. Lieferung)	1,43	Abstr. Ka 2	Welheim-Dieselöl (1. Lieferung)	Abstr. Ka 2	Abstr. Ka 2	Abstr. Ka 2
Öl	0,76	1,85	1,85	1,6	1,4	0,99	0,97	0,95	0,98	0,98
Belastung kg/l.h	2,5	0,34	0,46	0,4	0,52	1,5	1,5	1,5	4,0	4,0
m ³ H2/kg Öl	0,33	18,3	17,9	22,4	18,1	0,47	0,43	0,3	0,29	0,29
Leistung kg/l.h	20,2	1,23	1,22	1,29	1,22	29	26	24,6	28,0	28,0
Vergasung %	1,25					1,42	1,35	1,32	1,39	1,39
Produktfaktor										
<u>Produkte</u>										
Abstreifer: d20	0,895	0,910	0,900	0,917	0,921	0,895	0,900	0,913	0,922	0,922
Bi 200 Konz. Vol-%	50	40	52	46	40	58	55	50	46	37
B-Produkt: d20	-0,963	0,959	0,966	0,984	0,976	0,979	0,979	0,978	0,986	0,972
Anilinpunkt	-18,3°	-20°	-18,2°	-20°	-20°	-20°	-20°	-20°	-20°	-20°
Siedende	326°	346°	337°	330°	325°	320°	347°	326°	329°	305°
saure Öle	0,13	0,1	0,08	0,6	-	0,15	0,35	0,40	0,31	0,19
Benzin 200°: d20	0,830	0,830	0,830	0,859	0,854	0,840	0,844	0,850	0,852	0,853
Anilinpunkt	-10,5°	-18,2°	-19,6°	-20°	-20°	-19,8°	-20°	-20°	-20°	-18,2°
Dampfdruck	0,62	0,58	0,58	0,45	0,53	0,52	0,51	0,44	0,61	0,52
Oktan-Zahl I.G. Research	95	96,5	97,5	100	100	100	100	100	100	100
saure Öle	-0,23	0,1	0,1	1,2	1,6	0,15	0,35	0,84	0,42	0,35
Glasschale mg/100 ccm	3,1	1,5	1,0	-	5	1,5	4	-	-	9
100° in Bi Vol-%	20,4	13,4	15,0	8,5	8,0	18,5	14,0	10,5	9,8	12,0