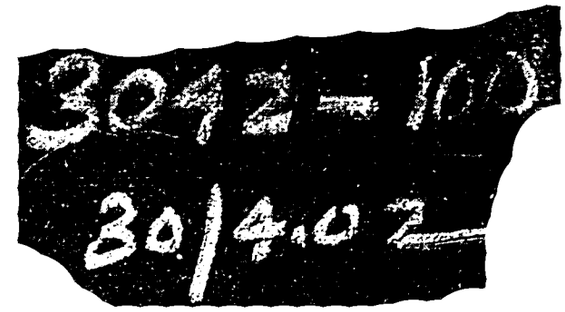
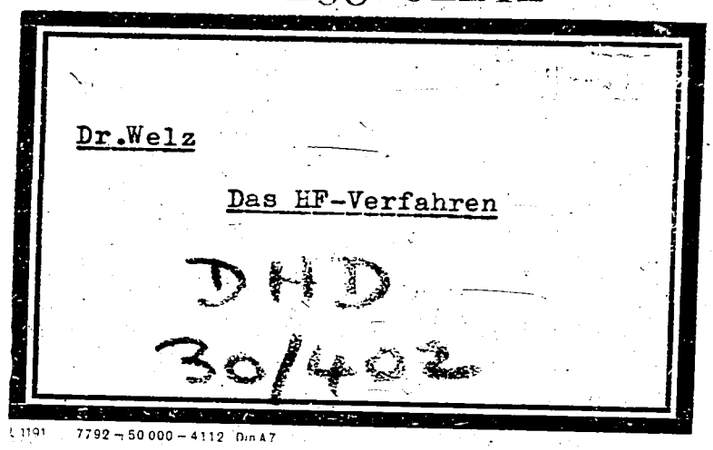


10000141



L 1191 7792 – 50 000 – 4112 DIN A7

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.363/43 g

Leuna Werke, den 12.Februar 1943

100001142

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des §88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluß.

Dr.Welz

Das HF-Verfahren

Nt.

100001143

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorbemerkung	1
A) Einleitung	3
B) Versuche im elektrisch beheizten Einrohrofen	3
1. Apparatur und Arbeitsweise	3
2. Kontaktstudien	3
a) Allgemeine Betrachtung zur Bewertung der HF-Kontakte	3
b) Einfluß der Aluminiumoxydkomponente auf die Kontaktaktivität	4
c) Andere Trägerkomponenten als Aluminiumoxyd	7
d) Einfluß der Dehydrierungskomponente auf die Kontaktaktivität	7
e) Einfluß der Korngröße auf die Aktivität des Kontaktes	8
3. Einfluß der Arbeitsbedingungen	9
a) Temperatur	9
b) Druck	12
c) Belastung	14
d) Kreislaufgasmenge und Zusammensetzung	16
e) Produktstudien	16
4. Wärmetönung	19
5. Regeneration	19
C) Versuche im halbtechnischen Maßstab	19
1. Unbeheizter Schachtofen	19
a) Arbeits- und Betriebsweise	19
b) Temperatur und Reaktionsverlauf	20
c) Versuchsergebnisse	22
d) Wärmetönung	25
e) Regeneration	26
2. Gasbeheizter Röhrenofen	27
a) Arbeits- und Betriebsweise	28
b) Temperatur und Reaktionsverlauf	28
c) Versuchsergebnisse	29
d) Regeneration	32
3. Kombination Röhrenofen - Schachtofen	32
4. Gegenüberstellung: Schachtofen und Röhrenofen	34
D) HF-Versuche mit reinen Kohlenwasserstoffen	34
1. Produktverteilung und Einfluß der Arbeitsbedingungen	34
2. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und Rückschluß auf den Chemismus des HF-Verfahrens	36
E) Qualität der beim HF-Prozeß entstandenen flüssigen Reaktionsprodukte	38
1. Zusammensetzung des HF-Benzins aus gemischtbasischen rumänischen Benzinen	38
2. Qualität des HF-Benzins	39
Motorische Eigenschaften	39
Lagerbeständigkeit	41
3. Qualität und Verwendbarkeit des "HF-Rückstandes"	42

10C001144

Seite

4. Die Aufspaltung des Destillationsrückstandes in ein hocharomatisches Benzin 43

Literatur- und Patentübersicht 43

Nachtrag 45

Zusammenfassung 45

Inhaltsverzeichnis der Bilder

Bildgruppe a Ausbeuten, Benzineinsatz und Produktion

1a HF-Fraktionsausbeute im elektr. beheizten Einrohrofen

2a HF-Benzinausbeute im elektr. beheizten Einrohrofen

3a HF-Fraktionsausbeute im unbeheizten Ofen

4a HF-Benzinausbeute im unbeheizten Ofen

5a HF-Fraktionsausbeute im Röhrenofen

6a HF-Benzinausbeute im Röhrenofen

7a Abhängigkeit der HF-Fraktionsausbeute vom Siedebeginn der eingesetzten Rohbi-Fraktion

8a Leistung des HF-Kontaktes bei Anwendung versch. Rohbenzine

9a Rohbenzin-Einsatz u. Produktion in einer 21 m³-Schachtofen-Anlage

10a Rohbenzin-Einsatz u. Produktion in einer 21 m³-Röhrenofen-Anlage

Bildgruppe b Verschiedenes

1b Aktivitätsbereich verschiedener Aluminiumoxydarten

2b Abhängigkeit der Reaktionstemperatur v. MoO_3- u. Cr_2O_3-Gehalt a.d.Kontakt

3b Abhängigkeit des AP. vom Aromatengehalt

4b Ausbeute u. Qualität d. HF-Fraktion in Abhängigkeit v. d. Temperatur

5b Verteilung d. Aromatenneubildung ü. d. Kontakt

6b Abhangigkeit der Reaktionsdauer von der Belastung bei einer Temperatursteigerung von 30°C

7b Abhängigkeit d. Leistung v. d. Belastung

8b Abhängigkeit der Periodenlänge von der Qualität des Rohbenzins

9b Temperaturverlauf und Aromatenbildung über den Kontakt in der Schachtofenanlage

10b Temperaturverlauf und Aromatenbildung über den Kontakt in der Schachtofenanlage

11b Temperaturverlauf im Kontaktbett (Regener.)

12b Temperaturverlauf über den Kontakt und im Rauchgas bei der Durchführung des HF-Prozesses im Röhrenofen

13b Überladbarkeit von HF-Benzinen aus Vorhyd. Bi. Leuna

14b Überladbarkeit von HF-Benzinen aus einem gemischtbas. rum. straight run Bi. (Ru.III)

15b Überladbarkeit von verschiedenen HF-Benzinen

Inhaltsverzeichnis der Tabellen

Tabelle	1	Aktivität verschiedener Aluminiumoxydarten
"	2	Versuchsergebnisse mit den besten Al_2O_3-MoO_3-Kontakten
"	3	Gegenüberstellung von stückigem und gepilltem Kontakt 5931
"	4	HF-Kontakte mit verschiedenen Dehydrierungskomponenten
"	5	HF-Kontakte mit Molybdänsäure und einer Zusatz-Komponente
"	6	Aktivität vom Kontakt 5931 (Basis Aluminattondere peptisiert) bei verschiedenen Korngrößen
"	7	Temperaturabhängigkeit des HF-Prozesses (1,2 l-Ofen)
"	8	" " (4 l-Ofen)
"	9	Druckabhängigkeit des HF-Prozesses
"	10	Versuche bei verschieden hoher Belastung
"	11	Vorhydrierungsbenzin Leuna
"	12	Produktstudien: a) Benzin aus der Totalbenzinierung von Vorhydrierungsabtreifer über Kontakt 6434
		Produktstudien: b) Benzin aus der Totalbenzinierung von Vorhydrierungsabtreifer Leuna über Kontakt 5058
		Produktstudien: c) Benzin aus der Benzinierung von B-Mittelöl Leuna über Kontakt 6434
"	13	Ungarische Benzine
"	14	Rumänische Benzine (Naphthenbasisch)
"	15/1	" (Gemischtbasisch)
"	15/2	
"	16	" (Paraffinbasisch)
"	17-18	Ergebnisse im Schachtofen
"	19	Zu entfernende Leichtbenzinmenge in Abhängigkeit vom Aromatengehalt im HF-Benzin
"	20-26	Ergebnisse im Röhrenofen
"	27	Analytische Daten von Hydrierungsbenzinen und aus ihnen erhaltenen Fraktionen
"	28	Analytische Daten von verschiedenen rumänischen Benzinen
"	28a	Analytische Daten von verschiedenen rumänischen Benzinen
"	28b	Analytische Daten verschiedener ungarischer Benzine
"	29	HF-Versuche mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen bei 5 und 15 atü
"	30	HF-Versuche mit naphthenischen Kohlenwasserstoffen
"	31	HF-Versuche mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen bei 15 atü
"	32	Zusammenfassung der bei der HF-Behandlung von naphthenischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Reaktionsprodukte
"	33	Zusammensetzung der bei der HF-Behandlung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Reaktionsprodukte
	34	Zusammensetzung eines gemischtbasischen rumänischen straight run-Benzins (Ru XIII)

100001147

Tabelle	35	Zusammensetzung vom HF-Anfall aus einem gemischtbasischen rum. straight run-Benzin (Ru XIII)
"	36	Qualitätsdaten von zwei HF-Benzinproben aus dem Röhrenofen
"	37	HF-Fraktionen bezw. -Benzin aus Vorhydrierungsbenzin Leuna für Überladbarkeitsprüfung
"	38	HF-Fraktionen bezw. -Benzine aus einem gemischtbasischen rum. Bi (Ru III) für Überladbarkeitsprüfung
"	39	HF-Benzine aus verschiedenen straight run-Benzinen für Überladbarkeitsprüfung
"	40	Untersuchung der Restbenzine aus verschiedenen rumänischen Benzinen
"	41	Bleibombentest von raffiniertem und unraffiniertem HF-Bi
"	42	Lagerbeständigkeit von verbleiten, unraffinierten und raffinierten HF-Benzinen
"	43	Analytische Daten von HF-Destillationsrückständen

Vorbemerkung

Der vorliegende Bericht bringt die Entwicklung und Ergebnisse der Bearbeitung des HF-Verfahrens im Versuchs- und halbtechnischen Maßstabe. Um einerseits den Rahmen nicht zu sprengen und andererseits die grundlegenden Ergebnisse möglichst vollständig wiedergeben zu können, wurde davon abgesehen, auf die technische Anlage in Moosbierbaum ("HF I" = Schachtofen- und "HF II" = Röhrenofen-Anlage) näher einzugehen, für deren Errichtung und Fahrweise die berichteten Versuchsergebnisse die Unterlagen lieferten. In diesem Zusammenhang sei auch auf die zahlreichen Aktennotizen und auf einen kurzen übersichtlichen Bericht x) verwiesen.

Die HF-Arbeiten wurden im Hauptlaboratorium (Dir.Dr.Herold) unter Führung von Dr.Kaufmann seit dem 1.10.1939 ununterbrochen durchgeführt. Der Verfasser, Dr.Welz, wurde bei der Bearbeitung in zeitlicher Reihenfolge von folgenden Herren unterstützt: Dr.Treuge vom 1.10.1939 - 1.2.1942, Dr.Zerrweck vom 1.10.1939 - 1.6.1940, Dr.Müller vom 1.6.1940 - 1.9.1941, Dr.Barkow seit dem 1.9.1941, Dr.Motz vom 1.12.1941 - 1.9.1942, Dr.Peham seit dem 1.10.1942.

Kontaktherstellung: Dr.Hill und Dr.Markus bis zum 1.10.1940, Dr.Kosterhon vom 1.9.1940 - 30.11.1942, Dr.Hula seit dem 1.12.1942.

Technische Ausgestaltung und Verwertung der Versuche für Moosbierbaum: O.I.Keinke, D.I.Otto und vom Uhde-Büro D.I.Hutter.

x) Bericht vom 9.12.1941: Dr.Kaufmann: HF-Verfahren und Anlage Moosbierbaum

A) Einleitung

Die Entwicklung der Flugmotoren ging in den letzten Jahren immer mehr dahin, im Interesse wirtschaftlicher Fahrweise und zur Erzielung von Spitzenlei - stungen in Spezialmotoren, Anforderungen an das Benzin zu stellen, denen unsere bis dahin in Deutschland gebräuchlichen Flugkraftstoffe nicht mehr genügen konnten. Der Bedarf an solchen Benzinen, die sich durch ausgesprochen isoparaffinischen oder aromatischen Charakter auszeichnen, führte zur schnellen Entwicklung einiger katalytischer Aufbau- und Reformierungsprozesse, zu denen auch das in diesem Bericht beschriebene Verfahren zählt. Bereits kurz nach Ausbruch des Krieges wurde zur Deckung des Hauptbedarfs an solchen Spezialbenzinen die Herstellung von aromatenreichen Benzinen (mit ca. 50 Vol.-%) gefordert. Die Benzine wurden als Hochleistungsbenzine bezeichnet. Die Verfahren zur Herstellung solcher Kraftstoffe, die bis zu diesem Zeitpunkt in Deutschland angewandt wurden, nämlich die sog. Aromatisierung ringreicher Mittelöle über Spezialkontakten bei 200 atü und die Hydrierung von Steinkohlenpech mit anschließender Benzinierung bei 700 atü reichten jedoch bei weitem nicht aus, um den Bedarf zu decken und sind auch nur geeignet, Produkte aus Steinkohlenteer oder Hydrierungsprodukten aus Steinkohle zu verarbeiten. Auch ein im Versuchslaboratorium in Leuna entwickeltes sogenanntes Dehydrierungsverfahren[1]) für Benzine über einen Nickel-Wolframsulfid-Kontakt ist nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, weil es sich nur auf die Dehydrierung der im Benzin vorhandenen 6-Ring-Naphthene zu Aromaten beschränkt, also nur dort eine wesentliche Qualitätsverbesserung bewirkt, wo solche Naphthene in genügender Menge vorhanden sind (z.B. Steinkohlenhydrierbenzine). Außerdem waren vor allen Dingen durch amerikanische Arbeiten bereits Methoden zur Erzeugung von Aromaten auf katalytischem Wege aus rein paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen bekannt, die unseres Wissens jedoch nicht über den Laboratoriumsmaßstab hinausgekommen sind. Es handelte sich hierbei um eine drucklose Behandlung der genannten Kohlenwasserstoffe über Metalloxydkatalysatoren, speziell Cr_2O_3 oder V_2O_5, bei Temperaturen um ca. 500°. Dieser Prozeß war auch der Ausgangspunkt für die ersten Aromatisierungsversuche, die von der Standard Oil Co. of New-Jersey an Benzinen durchgeführt wurden. Hierbei war jedoch die Bildung von hochmolekularen, koksähnlichen Ablagerungen auf dem Kontakt zu hoch. Die Standard ging deshalb einen Schritt weiter, indem sie den beim Aromatisieren entstehenden Wasserstoff mit in den Arbeitsprozeß einbezog und so die drucklose Arbeitsweise durch ein Arbeiten in Gegenwart von Wasserstoff bei 10 bis 15 at ersetzte. Letztere Arbeitsweise nannte sie anfänglich Druckaromatisieren, später Hydroforming (s. Bericht: Aromatisierung, Standard Oil Development Co., v. 25.2.38).

Im Rahmen unseres früheren Standard - I.G.-Vertrages nahmen wir seit Anfang 1939 praktisches Interesse an diesem Verfahren insbesondere nach einem Besuch in USA im Juli/August 1939. Die Versuche erstreckten sich auch bei der Standard damals hauptsächlich auf eine im Autobenzin-Siedebereich liegende Schwerbenzinfraktion von 100 bis 200°. Uns schien dieses Verfahren geeignet zu sein, aus Benzinen jeglicher Art, z. B. auch paraffinbasischen straight-run-Benzinen, Flugbenzine von genügender Qualität herzustellen und damit die Basis für Flugkraftstoffe zu verbreitern.

---

1) Siehe Bericht Dr. Kaufmann v. 3.11.32: Das Dehydrierverfahren zum Klopffestermachen von Benzinen

Da auch gegen eine technische Durchführung des Verfahrens aus apparativen Gründen wenig Bedenken bestanden, wurde uns kurz nach Ausbruch des Krieges von Herrn Direktor Dr. Bütefisch der Auftrag zur Planung einer Großanlage in der Ostmark (Moosbierbaum) erteilt.

Bei der nun einsetzenden schnellen Entwicklung dieses Prozesses (von uns als "HF-Verfahren" bezeichnet) waren wir zunächst gezwungen, besonders, da es sich hier um eine völlig neuartige periodische Arbeitsweise handelt, auf die amerikanischen Erfahrungen zurückzugreifen, wenn diese auch bis dahin nur im kleintechnischen Versuchsmaßstabe vorlagen. In Bezug auf die Qualität wurden unsere Erwartungen bedeutend übertroffen, denn eine Prüfung der von uns nach der Arbeitsweise des Hydroforming-Verfahrens hergestellten Benzine ergab, daß hier nicht Flugbenzine der bisher üblichen Qualität, sondern sogenannte Hochleistungsbenzine entstanden waren.

Inzwischen ist dieses Verfahren, vor allen Dingen durch Versuche im halbtechnischen Maßstabe, von uns rasch weiterentwickelt worden, so daß es heute im Versuchsmaßstab als praktisch abgeschlossen gelten kann. Es wird von uns "HF-Verfahren" genannt und kann durch folgende Angaben kurz charakterisiert werden:

Wie bereits oben angedeutet, wird der HF-Prozeß in Gegenwart von Wasserstoff unter niedrigem Druck durchgeführt. Es lassen sich jedoch auch unter diesen Bedingungen die Abscheidungen von hochmolekularen, kohlenstoffreichen Verbindungen auf dem Kontakt nicht völlig vermeiden. Der Kontakt muß also ähnlich wie beim katalytischen Kracken nach einer allerdings in diesem Falle wesentlich längeren Reaktionsperiode durch Abbrennen mit sauerstoffhaltigen Gasen von diesen Ablagerungen befreit werden, wodurch seine Aktivität wieder hergestellt wird.

Ausgangsprodukte: bis 165° siedende Benzine aller Art, aus denen vor der Behandlung ein Teil des Leichtbenzins entfernt wird.

Dauer einer Reaktionsperiode: über 10 Stunden.

Reaktionstemperatur: um 500°.

Druck: 15 bis 30 atü in Gegenwart von H_2

Katalysatoren: Al_2O_3 - MoO_3.

Chemismus: vorwiegend Neubildung von Aromaten. Nebenreaktionen sind Spaltung und Isomerisierung.

Da die Versuchsarbeiten jetzt weitgehend abgeschlossen sind und inzwischen der erste Teil der HF Anlage Moosbierbaum, welcher auf Grund dieser Versuche entwickelt wurde, in Betrieb genommen ist, soll in Form dieses Berichtes ein ausführlicher Überblick über die Entwicklung und den heutigen Stand des Verfahrens gegeben werden. (Ein kurzer zusammenfassender Bericht mit Stand vom November 1941 liegt vor und entspricht einem in der Mineralöl-Besprechung in Berlin am 26.11.41 gehaltenen Referat[1]).

1) Siehe Bericht Dr. Kaufmann v. 9.12.1941: HF-Verfahren und Anlage Moosbierbaum

B) Versuche im elektrisch beheizten Einrohrofen

1) Apparatur und Arbeitsweise

Für die Untersuchungen standen an Apparaten zunächst 3 Öfen à 1,2 l, 3 Öfen à 4 l und 1 Ofen zu 25 l zur Verfügung, die sämtlich außenbeheizt (elektr.) waren und Arbeitsdrücke bis zu 50 at und mehr erlaubten. Die Vorheizung von Produkt und Wasserstoff erfolgte in Bleibädern um Überhitzung zu vermeiden.

Von den bisher aufgezählten Öfen konnten die 1,2 l Öfen nur mit Frischwasserstoff im geraden Durchgang betrieben werden. Diese Öfen wurden deshalb nur zur Kontaktausprüfung herangezogen. Um einen Vergleich der Kontakte untereinander zu ermöglichen, waren einheitliche Versuchsbedingungen erforderlich (mit Ausnahme der Temperatur), die wie folgt festgelegt wurden: Durchsatz 0,5 v/v/h, Drück 15 atü, soviel Wasserstoff im geraden Durchgang. daß am Ofenausgang (drucklos) 500 l Gas/l Öl (die eigentliche H_2-Menge betrug also nur ca. 450 l/l Öl) gemessen wurden, Versuchsdauer 5 Stunden. Propan und Butan werden durch Aktivkohle und Kühlen mit Kohlensäureschnee weitgehend aus dem Gas entfernt. In diesen Öfen konnten zwar bei gleichen Kontakten unter gleichen Versuchsbedingungen jederzeit gleiche Produktqualitäten erhalten werden, jedoch waren die Produktbilanzen durch die Kleinheit der Apparatur, die kurze Reaktionsperiode und die Verwendung von Frischwasserstoff bedingt, zu ungenau, um gleichzeitig Rückschlüsse auf die Produktverteilung zu ermöglichen.

Die anderen oben aufgeführten Öfen wurden für Produktstudien und zur Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen benutzt. Sie wurden mit eigenem Gaskreislauf ohne Zusatz von Frischwasserstoff betrieben, wobei der Wasserstoffgehalt des Gases laufend mit einem Dichteschreiber überprüft wurde. Während bei den Ausbeuten an flüssigem Anfall die Fehlergrenze ca. 1 bis 2 % betrug, waren die Gasverluste infolge der langen Gaswege und der im Vergleich zum Ofenraum großen Gasräume oft beträchtlich hoch. Die Aufarbeitung der erhaltenen Anfälle erfolgte durch Abdestillieren des bis 165° siedenden Benzins an einer 1 m hohen Raschigring-Kolonne, welches dann mit einem entsprechenden Teil der während des Versuches angefallenen Tiefkühlung stabilisiert wurde. Da, wie bereits vorher beschrieben, bei den Versuchen hohe Gasverluste zu verzeichnen sind, ist meistens auch die erhaltene Tiefkühlungsmenge zu niedrig. Die Tiefkühlung enthält immer noch einen Teil Benzin-Kohlenwasserstoffe, woraus wiederum folgt, daß auch die in diesen Öfen gefundenen Benzinausbeuten bei Tiefkühlungsverlusten etwas zu niedrig ausfallen.

Die frühzeitig in Angriff genommene Planung einer HF-Großanlage in Moosbierbaum erforderte die Durchführung von Versuchen im halbtechnischen Maßstabe. Hierfür waren Versuchsöfen vorgesehen, die nach verschiedenen Prinzipien arbeiten und zwar der erste nach dem Prinzip des unbeheizten Großraumofens und der zweite nach dem des außenbeheizten (gasbeheizt) Röhrenofens. Die Beschreibung der Öfen erfolgt eingehend im Abschnitt C über die halbtechnischen Versuche.

2) Kontaktstudien

a) Allgemeine Betrachtungen zur Bewertung der HF-Kontakte

Für den größten Teil der im straight-run-Benzin vorkommenden Kohlenwasserstoffe liegen die für die Umwandlung in aromatische Kohlenwasserstoffe notwendigen Arbeitsbedingungen, was Temperatur und Wasserstoff-Partialdruck anbelangt, in einem Bereich, in dem sich eine Koksabscheidung nicht mehr

100001152

vermeiden läßt. Will man also eine höhere Aromatenbildung erreichen als es durch Dehydrierung der im Erdölbenzin nur in geringen Mengen vorhandenen 6-Ringnaphthene möglich ist, so muß eine Koksabscheidung mit in Kauf genommen werden, was praktisch einen dauernden Wechsel zwischen Fahrperioden und Perioden der Wiederbelebung (Koksabbrennung) bedeutet. Ein Kontakt für einen solchen Prozeß müßte somit nicht nur vorzügliche dehydrierende und cyclisierende Eigenschaften besitzen, sondern auch dem Wechsel von Fahr- (Reduktion, da H_2 zugegen) und Wiederbelebungsperioden (Oxydation, da O_2 zugegen) über eine lange Zeit standhalten. Dehydrierungskontakte sulfidischer Natur schieden dabei von vornherein aus. Hingegen mußten Kontakte oxydischer Natur, sofern sie bei dem Wechselspiel wenig Veränderungen erleiden, hierzu am besten geeignet sein.

Diesen Überlegungen zur Folge wurden bei den systematischen Kontaktstudien von der oxydischen Kontakten solche der Elemente Mo, Cr, W, U und V vorwiegend zur Ausprüfung herangezogen. Auch diese Metalloxyde erweisen sich jedoch, wenn sie allein angewandt werden, unter den Versuchsbedingungen als zu unbeständig (sie werden bei der hohen Wiederbelebungstemperatur inaktiv), so daß gleichzeitig die Anwesenheit einer Träger - und Schutzkomponente erforderlich war.

Für die Reihenfolge der Ausprüfung der für den HF Prozeß in Frage kommenden Kontakt kombinationen waren außer eigenen Erfahrungen diejenigen ausschlaggebend, die die Standard und die Kellogg auf dem Kontaktgebiet bereits gemacht hatten, sowie Erkenntnisse, die auf Grund der zahlreichen Literatur über die Dehydrierung an anderen Stellen gemacht wurden. In erster Linie erstreckten sich deshalb die Untersuchungen auf die Ausprüfung und Verbesserung der Al_2O_3 - MoO_3 und Al_2O_3- Cr_2O_3 - Kombinationen.

Zur Auswertung der nachstehend in Tabellen zusammengestellten Versuche zur Kontaktausprüfung muß noch auf folgendes hingewiesen werden: Für die Kontaktstudien wurden im Laufe der Ausprüfung verschiedene Benzine verwendet. Diese wiesen jedoch bei unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführten kurzperiodischen Versuchen (5 h) in Bezug auf Aromatengehalt und Anilinpunkt des anfallenden HF-Benzins keinen merklichen Unterschied auf. Die Aktivität des Kontaktes ergibt sich aus der Arbeitstemperatur und dem dabei erhaltenen Aromatengehalt und zwar ist ein Kontakt um so aktiver, je niedriger die Arbeitstemperatur ist, bei der ein bestimmter Aromatengehalt erhalten werden kann. Der Aromatengehalt wurde an Hand des Anilinpunktes verfolgt (Abhängigkeit des Anilinpunktes vom Aromatengehalt siehe Bild 3 b). Es wurde versucht bei jedem Kontakt die Temperatur zu bestimmen, bei welcher ein Anilinpunkt von -10 im stab. Anfall erreicht werden kann (ein A.P. von -10 entspricht einem Aromatengehalt von ca. 60 Vol.-%). Diese Temperatur wurde als die Reaktionstemperatur des Kontaktes bezeichnet. Während für eine günstige Produktverteilung eine möglichst hohe Aktivität, d. h. also eine möglichst tiefe Fahrtemperatur, erforderlich zu sein schien, mußte vom Standpunkt der technischen Durchführung auch eine möglichst lange Fahrperiode bei möglichst kurzer Wiederbelebungszeit (d.h. also geringe Koksbildung) wünschenswert sein. Deshalb wurde bei einigen besonders aktiven Kontakten die Länge der Fahrperiode bei einer Temperatursteigerung bis auf 500° ermittelt.

b) Einfluß der Aluminiumoxydkomponente auf die Kontaktaktivität

Da ein HF Kontakt, wie bereits erwähnt, aus zwei verschiedenen Komponenten besteht, denen beiden ein großer Einfluß auf die Aktivität zugesprochen werden muß, war es für systematische Untersuchen erforderlich, die Art und Herstellung der einen Komponente zu variieren, während die andere unverändert beibehalten werden mußte. Deshalb wurde zunächst der Träger und zwar speziell die Verwendung verschiedener Aluminiumoxydarten untersucht, während als Dehydrierkomponente nur Molybdänsäure zur Anwendung kam. Letztere wurde hier als Dehydrierungskomponente bevorzugt, weil sie nicht nur aktiv, sondern auch in einer leicht reproduzierbaren, für den Kontakt immer gleichaktiven Form herzustellen war.

Zur besseren Übersicht wurden zunächst einige Kontakte einander gegenübergestellt (Tabelle 1 und Bild 1b), für die entweder schon im technischen Maßstab greifbares Aluminiumoxyd oder solches, das mindestens leicht im technischen Maßstab darstellbar zu sein schien, verwendet wurde. Von den in der Tabelle angeführten Aluminiumoxydarten ist das von den Firmen Giulini oder Hoesch nach dem Bayer-Verfahren hergestellte technische Tonerdehydrat am inaktivsten, das aus Aluminiumchlorid durch Dechlorierung entstehende Aluminiumoxyd am aktivsten. Bei den gefällten Aluminiumoxyden muß, um eine hohe Aktivität zu erzielen, ein pH von 6,5 oder darunter eingehalten werden, was nur bei den Kontakten 5358 und 3252 möglich war, nicht dagegen beim Kontakt 2345, der mit Kohlensäure aus Aluminat gefällt wurde. Letzterer ist deshalb auch wesentlich inaktiver. Außerdem wurde noch ein Ende 1939 erhaltener amerikanischer Al_2O_3 - MoO_3 - Kontakt aufgeführt, der aber keine besonders hohe Aktivität besitzt.

Alle bisher beschriebenen Aluminiumoxydarten konnten durch Erhitzen oder durch Peptisieren mit Säuren aktiviert werden (siehe Bild 1 b), was jedoch vor dem Hinzufügen der Molybdänsäure geschehen mußte. Die Aktivierungsmöglichkeiten wurden an allen in der Tabelle aufgeführten Kontakten eingehend studiert. Durch welche der beiden Nachbehandlungsarten sich der größte Erfolg erzielen läßt, hängt von der Art des Aluminiumoxyds ab. So läßt sich z.B. das technische Tonerdehydrat am besten durch Erhitzen aktivieren. Der größte Effekt in dieser Hinsicht war in dem Temperaturbereich von 450 bis 600° vorhanden, um endlich bei 800° und darüber wieder nachzulassen. Dabei braucht die Tonerde nur kurze Zeit auf diese Temperatur erhitzt zu werden. Ein allzulanges Erhitzen kann sich sogar schädlich auswirken. Die Verbesserungen, die durch Erhitzen auf höhere Temperaturen bei dem technischen Tonerdehydrat erzielt wurden, sind so erheblich, daß die mit ihr hergestellten Katalysatoren den guten Kontakten der Tabelle 1 (ohne Nachbehandlung des Aluminiumoxyds hergestellt) gleichkommen. Das auf diese Art aktivierte Tonerdehydrat wies mit 10 % Molybdänsäure eine Reaktionstemperatur von 490 bis 500° auf. Durch Peptisieren mit Säure oder Ammoniak war bei dieser Tonerde kein merklicher Aktivierungseffekt zu erzielen. Auch eine Kombination von Peptisierung und Erhitzen hatte keine größere Aktivitätssteigerung zur Folge als das Erhitzen allein. Das gleiche gilt auch für einen Versuch, die Aktivität der Tonerde durch Mischen mit Aluminiumnitrat und gemeinsames Erhitzen dieses Gemisches auf 450° zu steigern.

Auf die gleiche Art wie beim technischen Tonerdehydrat kann auch beim unbehandelten amerikanischen Bauxit die Aktivität (Reaktionstemperatur 490 bis 500°) erhöht werden.

Anders verhält sich dagegen frisch gefälltes Aluminiumoxyd. Hier läßt sich der größte Erfolg durch Peptisieren mit Säuren erzielen. Eingehende Untersuchungen dieser Art wurden mit dem durch Fällen mit Ammoniak aus Aluminiumnitrat gewonnenen Aluminiumoxyd (im folgenden kurz als Nitrattonerde bezeichnet) durchgeführt. Mit Salpetersäurepeptisation konnten aus der Nitrattonerde Kontakte mit Reaktionstemperaturen von 460 bis 480° erhalten werden. Ähnliche Untersuchungen wurden mit einem durch Fällung mit Salpetersäure aus Aluminat erhaltenem Aluminiumoxyd (Aluminattonerde) durchgeführt. Aus diesem Aluminiumoxyd ließen sich ebenso aktive HF-Kontakte herstellen wie aus der Nitrattonerde. Die gleiche gute Wirkung wie mit Salpetersäure konnte durch Peptisierung mit Ameisensäure erreicht werden, während Essigsäure etwas schlechter zu sein scheint. Die Behandlung mit Ammoniak war erfolglos.

Bei den durch Fällung hergestellten Aluminiumoxyden konnte durch Erhitzen eine Aktivitätssteigerung erreicht werden, die zwar der durch Peptisation erreichten nicht gleich, aber doch sehr nahe kam. Die günstigsten Erhitzungstemperaturen liegen in dem Temperaturbereich zwischen 600 und 800°. Die letztere Art der Aktivierung hat gegenüber der Peptisation den Vorteil, daß sie einfacher und billiger durchzuführen ist, und daß eine evtl. geforderte Verformung zu Pillen (größere Abriebfestigkeit der Pillen) leichter zu bewerkstelligen ist.

Ein ebenfalls sehr aktives Aluminiumoxyd konnte aus mit Quecksilber aktiviertem Aluminium durch Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure und Erhitzen auf 700° (ähnlich der Patrikgel-Herstellung) erzeugt werden. Dieses Aluminiumoxyd ließ sich wiederholt gut reproduzieren, ist jedoch bedeutend teurer herzustellen als die vorher besprochenen Aluminiumoxyde.

Ein weiteres hochaktives Aluminiumoxyd läßt sich aus Aluminiumsulfat (Sulfattonerde) gewinnen.

Ebenso bezw. noch aktivere Aluminiumoxyde konnten aus Aluminiumnnitrat oder Aluminiumchlorid durch Erhitzen hergestellt werden. Aus Aluminiumnitrat entsteht auf diese Art und Weise durch Denitrierung ein Aluminiumoxyd, welches nach der Peptisierung mindestens ebenso aktiv war wie die gefällten Aluminiumoxyde (Aluminat und Nitrattonerde). Noch besser war ein Aluminiumoxyd, welches durch Erhitzen aus Aluminiumchlorid (Dechlorierung) hergestellt wurde. Dieses wies schon ohne Peptisierung eine Reaktionstemperatur von 460 bis 470° auf, die dann allerdings durch Peptisierung nicht mehr merklich beeinflußt werden konnte. Mit diesen Aluminiumoxyden ließen sich die aktivsten Kontakte herstellen, die bisher für den HF-Prozeß gefunden wurden.

Die aus den besten Aluminiumoxyden hergestellten HF-Kontakte wurden im 4-Liter-Ofen (siehe Tabelle 2) mit Wasserstoff im Kreislauf nochmals einer eingehenden Nachprüfung unterzogen. Alle Kontakte wurden mit einem gemischtbasischen rumänischen Benzin (Ru III) bei einer Temperatursteigerung während der Fahrperiode von anfänglich 24,5 bis 25 MV bis schließlich auf 26 bzw. 26,5 mV ausgeprüft. Dabei ergab sich folgendes Bild: Kontakte aus Aluminat- und Nitrattonerde sind einander gleichwertig. Dies gilt sowohl für die Aktivität wie auch für die Länge der Reaktionsperiode und Produktverteilung. Bei den Kontakten aus Aluminiumchlorid tritt im Gegensatz zu den Versuchen im 1,2-Liter-ofen die höhere Aktivität in der Temperatur nicht mehr in Erscheinung, jedoch ergeben sich schon bei ohne Peptisierung hergestellten Kontakten beinahe doppelt so lange Reaktionsperioden (44 h) wie bei den anderen beiden Kontakten, die dann durch Peptisierung sogar noch gesteigert werden kann. Diese erstaunlich langen Perioden erklären sich aus der äußerst geringen Koksbildung, die nur ca. 0,1 % beträgt. Leider ergaben die Kontakte infolge höherer Spaltung eine schlechtere Produktverteilung. Die Verminderung der Benzinausbeute beträgt ungefähr 3 bis 5 %. Dieser Umstand hebt den Vorteil der längeren Betriebsperiode nicht nur auf, sondern schließt auch vorläufig eine Verwendung der Kontakte für den HF-Prozeß aus. Man sieht hieraus, daß die steigende Aktivität nicht in jedem Fall auch die Produktverteilung günstig beeinflussen muß. Es ist anzunehmen, daß die stärkere Hydrierwirkung sich in diesem Fall nicht nur auf die Zurückdrängung der Koksbildung auswirkt, sondern auch für die Erhöhung der Spaltung verantwortlich ist.

Für die Auswahl des besten Kontaktes spielen aber noch andere Faktoren, z.B. seine technische Herstellbarkeit, Formfestigkeit und Dauerhaltbarkeit eine maßgebliche Rolle.

Bezüglich der technischen Herstellung besitzt die Aluminattonerde gegenüber der Nitrattonerde größere Vorteile, da sie aus konzentrierteren Lösungen gefällt werden kann. Formfeste Stücke können aus beiden Aluminiumoxyden hergestellt werden. Die Darstellung von Chloridtonerde, die zunächst ziemlich einfach erscheint, wird durch die korrosiven Eingenschaften der entweichenden Salzsäuredämpfe derartig erschwert, daß sie wesentlich schwieriger als die

der beiden oben genannten durchzuführen wäre.

Besser als stückige Kontakte sind jedoch infolge ihres höheren Schüttgewichtes die Pillenkontakte. Aus einer Gegenüberstellung von aus der gleichen Kontaktmasse hergestellten stückigen und gepillten Kontakten (siehe Tabelle 3) ergibt sich eindeutig eine längere Reaktionsperiode bei besserer Produktverteilung beim Pillenkontakt.

Die Dauerhaltbarkeit eines HF-Kontaktes wurde bisher für die beiden praktisch in Frage kommenden Tonerden, nämlich Aluminattonerde und Nitrattonerde, ausgeprüft. Die Gesamt-Ausprüfzeit betrug bei der Aluminattonerde 5850 Stunden und bei der Nitrattonerde 6780 Stunden. Beide Kontakte haben nach anfänglichem Abklingen einer gewissen Spitzenaktivität über die oben angegebene Zeit ihre Aktivität gehalten. Nach diesen Versuchen konnte also die Haltbarkeit eines HF-Kontaktes auf mindestens 1 Jahr geschätzt werden. Eine Grundbedingung für eine gute Haltbarkeit des Kontaktes ist allerdings, daß der Kontakt nicht zu hohen Regenerationstemperaturen (nicht über 550°) ausgesetzt wird. Außerdem ist der Kontakt gegen Wasserdampfeinwirkung sehr empfindlich.

Abschließend läßt sich über die Aluminiumoxydkomponente (siehe Bild 1b) folgendes sagen. Die für einen HF-Kontakt am besten geeigneten Aluminiumoxyde sind Nitrat- und Aluminattonerde. Von diesen besitzt die Aluminattonerde den Vorteil der leichteren und billigeren technischen Herstellbarkeit. Aluminiumoxyde aus Aluminiumchlorid geben zwar längere Reaktionsperioden, sind jedoch infolge ihrer schlechten Produktverteilung vorläufig nicht für den HF-Prozeß geeignet. Ein sehr billiges Aluminiumoxyd mittlerer Aktivität kann auch aus technischem Tonerdehydrat durch Erhitzen auf 500 - 600° gewonnen werden.

c) Andere Trägerkomponenten als Aluminiumoxyd

Das Aluminiumoxyd ist bisher als Trägerkomponente für den HF-Kontakt unersetzlich. Von allen anderen Komponenten, die für diesen Verwendungszweck noch in Frage kommen, z.B. Kieselgel, MgO, ZnO, ZrO_2 und TiO_2, konnte nur mit TiO_2 ein merklicher Effekt erreicht werden. Eine Kombination von TiO_2-MoO_3 im Verhältnis 9 : 1 ergab eine Reaktionstemperatur von 490°, jedoch bei einer sehr hohen Koksbildung, die ungefähr 3 mal so groß war wie bei Aluminiumoxydkontakten.

d) Einfluß der Dehydrierungskomponente auf die Kontaktaktivität

Bevor auf die Versuche mit anderen Dehydrierungskomponenten eingegangen werden soll, ist noch die Frage nach dem für die höchste Aktivität erforderlichen Molybdänsäuregehalt im Kontakt zu klären. Versuche mit Kontakten auf Basis Nitrat- und Aluminattonerde (siehe Bild 2b) zeigen, daß die höchste Aktivität bei 8 - 10 % erreicht wird. Bei höheren Prozentsätzen konnte keine merkliche Verbesserung in der Aktivität mehr festgestellt werden. Außerdem ist die Dauerhaltbarkeit der mit über 10 % Molybdänsäure versehenen Kontakte bei der wechselnden oxydierenden und reduzierenden Beanspruchung höchst fraglich. (Auch nach Literatur- und Patentangaben sollen Kontakte mit hohem Prozentsatz an Molybdänsäure zum Abklingen neigen.) Da jedoch diese Kontakte mit über 10 % Molybdänsäure weder in Bezug auf Ausbeute noch auf Qualität der erhaltenen Produkte Vorteile bieten, wurde diese Frage nicht überprüft. Bei allen Molybdänsäurekontakten, bei denen eine hohe Aktivität erforderlich war, kamen deshalb 10 % Molybdänsäure zur Anwendung.

Von den anderen Dehydrierungskomponenten wurden die Oxyde von Cr, W, V, U, Fe, Ni, Co geprüft (Tabelle 4), die jedoch alle eine bedeutend geringere Aktivität als die Molybdänsäure besitzen. Von diesen Kontakten sind

100001156

die Chromoxydkontakte noch als die besten zu bezeichnen. Deshalb wurden auch diese besonders eingehend und systematisch ausgeprüft. Untersucht wurden folgende Chromoxydarten: Cr_2O_3 aus $Cr(OH)_3$ Fällung, Cr_2O_3 aus CrO_3 durch Reduktion mit Oxalsäure, Cr_2O_3 aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ durch Erhitzen und Cr_2O_3 aus Chromnitrat durch Denitrierung. Nach allen diesen Herstellungsmethoden konnten aktive Chromoxyde gewonnen werden, jedoch war das aus CrO_3-Reduktion erhaltene weitaus am besten zu reproduzieren. Die für eine Höchstaktivität erforderliche Mindestmenge an Chromoxyd war höher als bei der Molybdänsäure und betrug ca. 25 %. (siehe Bild 2b) Die Produktverteilung war infolge der höheren Reaktionstemperaturen (490°) schlechter und die Koksbildung beträchtlich höher als bei Molybdänsäurekontakten. Zur eindeutigen Bestätigung dieser Ergebnisse wurde auch einer der aktivsten Chromoxydkontakte im 25 l-Ofen mit Wasserstoff im Kreislauf gefahren. Aber auch hier zeigte der Kontakt die schon vorher beschriebenen Nachteile. Trotzdem sollen nach den Literaturangaben gerade die Chromoxydkontakte bei der sogenannten Aromatisierung von Paraffinen infolge niedriger Koksbildung geeigneter sein als Molybdänsäurekontakte. Derartige Aromatisierungen werden allerdings drucklos und ohne Zusatz von Wasserstoff durchgeführt.

Da keiner der hier beschriebenen Dehydrierungskomponenten der Molybdänsäure gleichwertig war, sollte versucht werden, wenigstens einen Teil der Molybdänsäure durch eine von den anderen Dehydrierungskomponenten zu ersetzen und damit an Molybdänsäure zu sparen. Diese Versuche, bei denen Kontakten mit 2, 5 bzw. 10 % MoO_3 wechselnde Mengen einer 2ten Dehydrierungskomponente (Tabelle 5) zugesetzt wurden, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es wurden in diesem Zusammenhang auch andere Zusatzkomponenten (siehe Tabelle 5), die keine dehydrierenden Eigenschaften besaßen, ausprobiert. Die Ergebnisse lassen bei den Alkali- und Erdalkalimetalloxyden schon bei geringen Mengen (ca. 1 %) eine deutliche Herabsetzung der Aktivität erkennen. Diese Erkenntnis ist für den Verarbeitungsgang der Aluminattonerde von besonderer Bedeutung, da je nach der Fällungs- und Auswaschungsart wechselnde Mengen von Alkali in dem Aluminiumoxyd zurückbleiben können. Es wurde deshalb der Einfluß des Alkalis bei Mengen von unter 1 % noch genauer überprüft und dabei festgestellt, daß Mengen über 0,1 % schädigend auf die Aktivität des Kontaktes wirken. Andere Verunreinigungen, die leicht vorkommen können, z.B. von Fe_2O_3 oder SiO_2, üben bis zu einem Prozentsatz von ca. 1 % auf die Aktivität des Kontaktes keinen Einfluß aus.

e) Einfluß der Korngröße auf die Aktivität des Kontaktes

Um den Einfluß der Korngröße des HF-Kontaktes auf die Aktivität zu klären, wurden zunächst am Kontakt 5931 Versuche mit verschiedenen Pillengrößen durchgeführt (siehe Tabelle 6). Es wurde bei jedem Kontakteinbau die gleiche Kontaktmenge (gewichtsmäßig) eingebaut. Gleichzeitig wurde darauf geachtet, daß der Kontakt auch immer annähernd das gleiche Volumen einnahm, wobei in jedem Fall eine Brückenbildung vermieden wurde. Es ergibt sich bei kleinerer Pillengröße eine merkliche Zunahme der Aktivität. So weisen z.B. die 4 mm Pillen eine um 15° niedrigere Reaktionstemperatur als die 9 mm Pillen auf. Bei Dauerversuchen konnte bei einer kleineren Pillengröße eine entsprechende Verlängerung der Reaktionsperiode erzielt werden.

Das gleiche Bild ergibt sich auch bei stückigem Kontakt (siehe Tabelle 6), wenn erst das Aluminiumoxyd auf die gewünschte Stückgröße gebrochen und dann die Tränkung mit $(NH_4)_2MoO_4$ vorgenommen wird. Wird dagegen die Herstellung der gewünschten Korngröße am fertigen HF-Kontakt vorgenommen, so ist der Effekt gering und von der Güte der Tränkung abhängig, denn das Innere eines Aluminiumoxydkorns von über 10 mm Größe enthält nach der Tränkung weniger MoO_3, ist also wesentlich inaktiver, wodurch sich auch die Vergrößerung der Oberfläche durch Zerkleinerung des Kontaktkorns

nur wenig auswirken kann. In solchen Fällen ist deshalb der Einfluß der Korngröße auf die Aktivität nur geringfügig.

Außerdem wurden auch noch Unterschiede zwischen stückigem oder gepilltem Kontakt gleicher Korngröße festgestellt. Beide besitzen zwar die gleiche Aktivität,[x] jedoch gestattet der Pillenkontakt bei gleichen Endtemperaturen längere Reaktionsperioden und liefert außerdem eine um etwas bessere Produktverteilung.

3) Einfluß der Arbeitsbedingungen

Um einen Überblick über den Einfluß der Arbeitsbedingungen zu bekommen, wurden diese zunächst in den elektrisch beheizten Einrohröfen (Kontaktinhalt bis zu 25 l) besonders gründlich studiert. Folgende Arbeitsbedingungen wurden dabei geprüft: Temperatur, Druck, Belastung und Periodenlänge, Zusammensetzung und Menge des Kreislaufgases, sowie die Art der verwendeten Rohprodukte.

a) Temperatur

Der Einfluß des Kontaktes auf die Reaktionstemperatur wurde bereits ausführlich in dem vorhergehenden Kapitel über Kontaktstudien beschrieben. Hier soll nun näher der Temperatureinfluß (für hochaktive Kontakte) auf Produktverteilung und Qualität erläutert werden.

Die im Ofen sich ergebende Temperaturverteilung wirkt sich infolge der großen Temperaturempfindlichkeit des HF-Prozesses stark auf die Produktverteilung und auf die Qualität des entstehenden Benzins aus. Infolgedessen waren auch die Versuche zur Ermittlung der für eine möglichst günstige Produktverteilung erforderliche Temperaturverteilung von entscheidender Bedeutung für die Auswahl des günstigsten Ofenaggregates zur technischen Durchführung des HF-Prozesses.

In der Tabelle 7 wird für den Kontakt 5436 ein Überblick über den Verlauf des HF Prozesses in einem Temperaturbereich von 420 - 480° gegeben. Um den Einfluß vom Koks und verschiedenen Wasserstoffpartialdruck auszuschalten, wurden diese Versuche kurzperiodisch (5 Stunden) mit H2 im geraden Durchgang durchgeführt. Sonstige Bedingungen: Belastung 0,5 v/v/h, Temperatursteigerung während der Periode max. 10°, Produkt gemischtbasisches rumänisches Benzin Ru III 80 - 165°. Wie zu erwarten, findet bei steigender Temperatur eine gleichmäßige Erhöhung des Aromatengehaltes statt, während andererseits die Ausbeute an stab. HF-Fraktion in entsprechendem Maße verringert wird. Außerdem nimmt auch die Spaltreaktion stark zu, wie sich leicht an der Erhöhung der Vergasung und der nach Engler-Analyse bis 100° siedenden Anteile in der HF-Fraktion verfolgen läßt. Genaue Angaben über die Produktverteilung sind nicht möglich, da die für diese Versuche verwendeten Öfen zu klein waren. Durch den zunehmenden Aromatengehalt und den höheren Anteilen an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen wird eine schnelle Steigerung der Oktanzahl mit zunehmender Temperatur bewirkt. Die bisher geschilderte gleichmäßige Änderung von Produktverteilung und Qualität mit der Temperatur hat jedoch für jeden Kontakt eine Temperaturgrenze, die in diesem Fall ca. 475° beträgt. Bei noch höherer Temperatur wird die Spaltreaktion außerordentlich stark beschleunigt, so daß die Ausbeute an stab. HF-Fraktion in weit schnellerem Maße als in dem vorher beschriebenen Temperaturbereich abnimmt, während die Koksbildung entsprechend stark ansteigt. Die hierbei beobachtete schnelle Steigerung des

---

x) Ein Vergleich zwischen gepilltem und stückigem Kontakt nach der Tabelle 6 ist nicht möglich, da beide Kontakte aus verschiedenen Chargen stammen.

100001158

Aromatengehaltes ist also in diesem Falle wahrscheinlich mehr auf eine Aufspaltung der paraffinischen Anteile der HF Fraktion in gasförmige Kohlenwasserstoffe zurückzuführen als auf eine Aromatenneubildung.

Ähnliche Versuche wurden mit einem paraffinbasischen rumänischen Benzin in einem 4 l Ofen mit Gaskreislauf ohne Zusatz von Frischwasserstoff durchgeführt (siehe Tabelle 8 und Bild 4b). In diesem Fall wurden jedoch die Arbeitsbedingungen so gewählt, wie sie tatsächlich für eine technische Durchführung des HF-Prozesses in Frage kommen. Jeder Versuch wurde bei 15 atü und 0,75 v/v/h Belastung mit einer Kreislaufgasmenge von 500 l/l Kontakt/h über eine Versuchsdauer von 20 Stunden durchgeführt. Wie sich aus der Tabelle und dem Kurvenbild ersehen läßt, konnten die bereits im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Ergebnisse bestätigt werden. Allerdings waren hier infolge der längeren Versuchsdauer stärkere Temperatursteigerungen im Laufe einer Reaktionsperiode erforderlich. Durch Koksablagerung auf dem Katalysator läßt nämlich die Aktivität des Katalysators langsam nach, so daß auch die Temperatur ständig nachgefahren werden muß, wenn der Aromatengehalt im Anfall gleich bleiben soll. Das Tempo der Temperatursteigerung wird dabei vorwiegend durch die Höhe der Koksbildung bestimmt. Die Temperatursteigerung beträgt z.B. bei der Herstellung einer HF-Fraktion mit 62,5 % Aromaten unter den in der Tabelle aufgeführten Bedingungen 28°C. Wie zu erwarten war, wird durch diese Temperatursteigerung auch die Spaltreaktion gefördert und dadurch die Ausbeute an flüssigem HF-Anfall vermindert. Diese Verminderung der Benzinausbeute mit steigender Temperatur läßt sich leicht an Hand der Kreislaufgasdichte verfolgen, denn mit zunehmender Spaltung steigt die Menge an gasförmigen Kohlenwasserstoffen, während die Wasserstoffabspaltung etwas zurückgeht, wodurch naturgemäß die Dichte des Kreislaufgases erhöht wird. Die Dichtezunahme und damit auch die Verschlechterung der Benzinausbeuten ist jedoch für hoch aktive Katalysatoren über eine ziemlich lange Betriebsperiode nur geringfügig. Sobald der Dichteanstieg stärker wird, muß der Versuch abgebrochen werden, da sonst die Produktverteilung zu schlecht wird. Bei wenig aktiven Katalysatoren sind solche längeren Betriebsperioden ohne wesentliche Änderung der Produktverteilung nicht möglich. Außerdem ist hier auch schon infolge der höheren Anfangstemperatur die Benzinausbeute von Beginn der Reaktion an schlechter. Bei höheren Temperaturen, wie sie bei weniger aktiven Katalysatoren oder bei aktiven Katalysatoren durch lange Betriebsperioden erforderlich sind, machen sich außerdem Qualitätsänderungen bemerkbar, z.B. Erhöhung der Bromzahl und des Gehaltes an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen. Die Bromzahlerhöhung ist bei aktiven Katalysatoren jedoch meistens geringfügig.

Die Temperaturempfindlichkeit des HF Prozesses ist verhältnismäßig groß. Temperaturveränderungen von ca. 5°C führen bei einem Aromatengehalt um ca. 60 % in der HF-Fraktion zu Schwankungen im Aromatengehalt bis zu 5 %. Um solche großen Schwankungen zu vermeiden, muß deshalb die Temperatur auf 2 - 3 ° genau gehalten werden und selbstverständlich auch mit der gleichen Präzision erhöht werden.

Der bisher geschilderte Einfluß der Temperatur auf den Verlauf des HF-Prozesses hatte eine gleichmäßige Temperaturverteilung über den ganzen Kontakt (isotherm) zur Vorraussetzung. Eine solche läßt sich aber bei der technischen Durchführung des Verfahrens kaum erzielen. So erhält man z.B. im unbeheizten Schachtofen (adiabatisch) zwangsläufig infolge des starken Wärmeverbrauches bei dem Aromatenbildungsprozeß in jedem Ofen einen schnellen Temperaturabfall. Der Einfluß eines solchen Temperaturverlaufes auf die Reaktion soll jedoch in dem Kapitel über die unbeheizte Versuchsanlage näher behandelt werden. Aber auch bei der Durchführung der Reaktion im gasbeheizten Röhrenofen war die Temperatur über den Kontakt nicht gleichmäßig, sondern über den größten Teil der Reak-

tionsperiode am Ofeneingang niedriger als am Ofenausgang. Der Temperaturunterschied war immer zu Beginn der Reaktion am größten und konnte am Schluß der Reaktionsperiode, wenn es erforderlich war, weitgehend ausgeglichen werden. (siehe Seite 29).

Um den Einfluß der Temperaturverteilung über die Kontaktschicht auf den Verlauf des Prozesses zu klären, wurden ein System von 3 hintereinandergeschalteten elektrisch beheizten Einrohröfen verwendet. Die Temperaturen konnten durch mehrfache Unterteilung der Heizmäntel über das ganze Kontaktbett beliebig variert werden. Durch 6 in gleichmäßigen Abständen voneinander angebrachten Probeentnahmestellen bestand die Möglichkeit, sich an Hand des A.P. und Aromatengehaltes dieser Proben ein genaues Bild über den Reaktionsverlauf zu machen. Die Verteilung der Aromatenbildung bei verschiedener Temperaturverteilung über den Kontakt wurde in dem Bild 5b veranschaulicht. Danach ergibt sich folgendes Bild.

Bei gleichmäßiger Temperaturverteilung ist die Aromatenbildung im ersten Drittel am größten (ca. 55 %) und nimmt dann immer stärker ab. Zweites Kontaktdrittel ca. 30 %, drittes Kontaktdrittel ca. 15 %. Durch stark ansteigende Temperaturen (der Temperaturunterschied zwischen Ofeneingang und -ausgang muß 30 - 50° betragen) kann die Aromatenneubildung bis auf das erste Kontaktsechstel über den ganzen Kontakt fast völlig gleichmäßig verteilt werden. Im ersten Kontaktsechstel ist die Aromatenbildung immer noch doppelt so hoch wie in den anderen Kontaktzonen. Die Produktverteilung war in beiden Fällen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. In Bezug auf die Qualität war bei ansteigenden Temperaturen durch Erhöhung der Bromzahl eine geringfügige Verschlechterung zu verzeichnen. Der Nachteil der ansteigenden Temperaturen im Ofenraum besteht darin, daß, obwohl die Durchschnittstemperaturen niedriger waren als bei gleichmäßiger Temperaturverteilung, doch um ca. 10° höhere Temperaturen am Ofenausgang auftraten. Bei gleichen Durchschnittstemperaturen lassen sich bei ansteigender Temperaturverteilung längere Reaktionsperioden als bei gleichmäßiger Temperaturverteilung erzielen.

Die ungleichmäßige Aromatenbildung, die bei gleicher Temperaturverteilung über dem Kontakt beobachtet wurde, kann folgendermaßen erklärt werden.

Die Naphthene und unter ihnen wieder speziell die 6-Ring-Naphthene sind besonders leicht mit hoher Leistung bei niedrigen Temperaturen in Aromaten überzuführen. Dieser Teil der Reaktion spielt sich vorwiegend im ersten Drittel des Ofens ab und erklärt den hohen Anteil dieser Kontaktzone an der Aromatenneubildung. Andererseits fällt dem letzten Kontaktdrittel der schwierigste Teil der Aromatenbildung zu, der höhere Temperaturen erfordert, nämlich die Cyclisierung von Paraffinen. Ein Vergleich der Aromatenbildung bei Naphthenen und Paraffinen erfolgt später bei der Untersuchung von reinen Kohlenwasserstoffen. Außerdem muß von reaktionskinetischem Standpunkt aus die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einstellung eines Dehydrierungsgleichgewichtes bei geringem Aromatengehalt also in den ersten Kontaktschichten bedeutend größer sein als in der Nähe des Gleichgewichtes, d.h. also beim Passieren der letzten Kontaktschichten, was wieder bei den letzten Kontaktschichten eine höhere Temperatur bedingen würde. Die Koksbildung ist bei den am Ofenausgang befindlichen Kontaktschichten am stärksten, da die Dehydrierung geringere Koksabscheidungen bewirkt als die Cyclisierung und Spaltung. Außerdem ist in dieser Zone bereits ein Teil der über 165° siedenden Reaktionsprodukte gebildet, von dem die höchstsiedenden Anteile wahrscheinlich vom Kontakt absorbiert und in Koks umgewandelt wurden. Die hier gegebenen Erklärungen lassen auch erkennen, daß eine ungleichmäßige Temperaturverteilung mit niedrigen Ofeneingangstemperaturen sich keinesfalls nachteilig auf den Reaktionsverlauf auswirken dürfte. Dies konnte auch durch praktische Versuche bestä-

tigt werden, die sogar bei der letzteren Fahrweise eher in Bezug auf die Länge der Fahrperiode und Höhe der Koksabscheidung Vorteile erkennen lassen.

b) Druck

Der Druck übt einen besonders starken Einfluß auf Produktverteilung und Verlauf des HF-Prozesses aus. Der Grad dieser Beeinflussung ist jedoch außerordentlich stark von der Qualität der eingesetzten Benzine abhängig. Deshalb wurden auch für die hier beschriebenen Untersuchungen mehrere Ausgangs-Benzine von verschiedener Qualität verwendet. Maßgebend für die Qualität des Ausgangsbenzins ist der Gehalt an Paraffinen und Naphthenen, da diese beiden Kohlenwasserstoffgruppen vorherrschend sind. Olefine sind darin meist nur unter 1 % vorhanden und brauchen deshalb nicht berücksichtigt werden. Da hier nur die Neubildung an Aromaten betrachtet werden soll, gilt das gleiche für den Aromatengehalt, der übrigens auch höchstens 10 - 17 Vol% beträgt.

Bevor die Untersuchungsergebnisse besprochen werden, sollen noch einige theoretische Betrachtungen vorweggenommen werden. Bei der Beibehaltung sonst gleicher Arbeitsbedingungen wird durch die Veränderung des Druckes auch eine Änderung des Wasserstoffpartialdruckes und der Verweilzeit der Benzindämpfe über dem Kontakt hervorgerufen. Betrachtet man zunächst die reine Dehydrierung, so müßte durch eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes das Dehydrierung gleichgewicht nach den höheren Temperaturen hin verschoben werden Diese notwendige Temperaturerhöhung wird aber teilweise dadurch kompensiert, daß infolge der schärferen Hydrierungswirkung auf Olefine bei höherem Wasserstoffpartialdruck die Koksabscheidung sehr stark herabgesetzt wird, wodurch der Kontakt auch viel länger seine ursprüngliche hohe Aktivität behält. Die zweite Hauptreaktion, die Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe durch Cyclisierung in Aromaten, bei der 4 Mol Wasserstoff pro Mol abgespalten werden müssen, wird mit höherem Wasserstoffpartialdruck immer unwahrscheinlicher. Dies wird später bei den Untersuchungen an reinen paraffinischen Kohlenwasserstoffen noch durch Zahlenangaben genauer belegt werden. Schließlich wird die dritte Reaktion, die Spaltung durch die längere Verweilzeit der Benzindämpfe über dem Kontakt und die stärkere Hydrierwirkung bei höherem Druck ziemlich stark gefördert. Da von den im Bereich bis 165° eingesetzten Kohlenwasserstoffen nur ein geringer Prozentsatz eines Kohlenstoffzahl von über 9 haben dürfte, muß auch fast immer einer von den beiden durch Spaltung neugebildeten Kohlenwasserstoffen gasförmig sein. Eine Erhöhung der Spaltung muß also zwangsläufig mit einer höheren Gasbildung verbunden sein.

In der Tabelle 9 wird zunächst ein Überblick über Produktverteilung und Qualität der HF-Fraktion bei der Durchführung des Prozesses mit verschiedenen Benzinen bei verschiedenen Drucken auf einen Aromatengehalt von ca. 60 Vol% in der HF-Fraktion gegeben.x) Um den Einfluß der Temperatur auszuschalten, wurden diese Versuche, soweit möglich, bis zur selben Endtemperatur gefahren. Eine Ausnahme bilden in dieser Be-

x) In einigen Tabellen weichen die bei verschiedenen Drucken erzielten Aromatengehalte um ca. 2 % voneinander ab. Aus dem Bild 1a kann jedoch ohne weiteres die Ausbeute an HF-Fraktion auf den gewünschten Aromatengehalt korrigiert werden.

ziehung die bei verschiedenen Belastungen durchgeführten Versuche. Die Tabelle 9 läßt eine starke Beeinflussung der Produktverteilung durch den Druck erkennen, die bei den verschiedenen Produkten verschieden stark in Erscheinung tritt.

So wirkt sich z.B. bei höherem Druck die durch längere Verweilzeit und höheren Wasserstoffpartialdruck hervorgerufene stärkere Spaltung bei dem naphthenischen Vorhydrierungsbenzin der Braunkohlehydrierung am wenigsten aus. Die Verminderung der Ausbeute an stabilisiertem flüssige Anfall beträgt bei diesem Produkt bei einer Druckerhöhung von 15 auf 30 bzw. von 30 auf 50 atü nur ca. 1 - 3 Gew.%. Da außerdem durch die stärkere Spaltung bei höherem Druck auch eine Herabsetzung der über 165° siedenden Anteile (der Destillationsrückstand über 165° ergibt sich als Differenz zwischen stabilisiertem Anfall und HF-Fraktion) bewirkt wird, war eine Verminderung der Fraktionsausbeute mit steigendem Druck nicht mehr oder nur noch in sehr geringem Maße vorhanden. So läßt sich z.B. bei 30 atü meistens die gleiche, bei 50 atü eine um 1 - 2 % geringere Ausbeute als bei 15 atü erzielen. Weitere Änderungen in der Produktverteilung mit steigendem Druck waren höhere Vergasung und erhebliche Herabsetzung der Koksabscheidung. Letztere ermöglichte bei höheren Drucken bedeutend längere Reaktionsperioden.

Anders liegen die Verhältnisse schon, wenn es sich bei dem eingesetzten Benzin um ein straight run-Benzin aus naphthenisch-basischem Erdöl handelt (siehe Tabelle 9, ungarisches Benzin U I und U III). Hier beträgt z.B. die Ausbeuteverminderung in der HF-Fraktion bei einer Drucksteigerung von 15 auf 30 atü schon ca. 2 - 4 %. Bei Benzinen mit einem hohen Anteil an paraffinischen Kohlenwasserstoffen, z.B. bei paraffinischen oder gemischtbasischen straight run-Benzinen werden die Benzinausbeuten mit steigendem Druck noch ungünstiger, da naturgemäß die Paraffine viel stärker auf die Spaltung ansprechen. So beträgt bei solchen Benzinen (siehe Tabelle 9 Ru III, XIII, XV und Hydrierbenzin aus der Totalbenzinierung von Leuna-Vorhydrierungsabstreifer über die Kontakte 6434 und 5058) die Verminderung der Ausbeute an stabilisiertem flüssige Anfall bei einer Druckerhöhung um 15 Atm. durchschnittlich 5 - 7 %, während für die HF-Fraktion durch Verringerung der in diesem Fall allerdings geringen Menge an über 165° siedenden Anteilen eine solche von 3 - 5 % zu verzeichnen war. Die Herabsetzung der Koksbildung war, wahrscheinlich durch die starke Zunahme der Spaltung bedingt, meistens erheblich geringer als bei dem Vorhydrierungsbenzin Leuna (z.B. bei Ru XIII und Benzin aus Totalbenzinierung über 6434).

Die hohe Gasbildung bei erhöhtem Druck und damit auch die entsprechende Verringerung der Benzinausbeute läßt sich auch deutlich aus der höheren Kreislaufgasdichte erkennen. Die Verschiebung des Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Verhältnisses nach der Kohlenwasserstoffseite ist so groß, daß sie auch nicht durch die größere Löslichkeit der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Abstreifer bei höheren Drucken ausgeglichen werden kann. Über die Verteilung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Drucken wurden erst im Röhrenofen eingehende Untersuchungen durchgeführt. Über die Ergebnisse wird an anderer Stelle (siehe Tabellen 20 - 26 vom Röhrenofen) berichtet werden.

Aber nicht nur die Produktverteilung, sondern auch die Fahrweise selbst wird durch den Druck erheblich beeinflußt. So konnte z.B. bei höheren Drucken eine erhebliche Verlängerung der Reaktionsperioden erreicht werden, die beim naphthenischen Vorhydrierungsbenzin bei einer Drucksteigerung von 15 auf 30 atü fast das doppelte betrug. Bei gemischt-basischen Benzinen waren die Verlängerungen der Reaktionsperioden dagegen geringer. Die Voraussetzung hierfür war allerdings, daß die Vergleichsversuche in jedem Fall bis zur gleichen Endtemperatur gefahren wurden. Zwar waren bei höheren Drucken zunächst höhere Anfangstemperaturen erforderlich, jedoch mußte

100001162

infolge höherer Koksabscheidung die Temperatur bei 15 atü schneller gesteigert werden als bei höheren Drucken, so daß nach einer bestimmten Reaktionszeit die Temperatur für alle Drucke praktisch gleich hoch war.

Die Qualitätsunterschiede bei Veränderung des Druckes sind bis auf den Olefingehalt und den Gehalt an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen geringfügig. Letztere, in der Tabelle kenntlich an den bis 100° siedenden Anteilen nach der Engler-Analyse, nahm bei allen Benzinen bei einer Drucksteigerung erheblich zu. So steigt z.B. der Anteil an bis 100° siedenden bei einer Druckerhöhung von 15 auf 50 atü bei einem gemischt-basischen rumänischen Benzin (Ru XIII) von 22 auf 34 %, beim Vorhydrierungsbenzin von 12 auf 26 % an. Beträchtlich ist auch die Abnahme des Olefingehaltes (kenntlich an der Bromzahl) mit zunehmendem Druck. So konnte z.B. beim Vorhydrierungsbenzin durch Drucksteigerung von 15 auf 30 atü die Bromzahl auf ca. die Hälfte herabgesetzt werden. Trotz des hohen Gehaltes an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen macht sich bei höherem Druck keine oder nur eine geringe Verbesserung der Oktanzahl in der HF-Fraktion bemerkbar. Entfernte man jedoch die Aromaten aus der HF-Fraktion, so war im "Restbenzin" eine Oktanzahlverbesserung mit steigendem Druck zu erkennen, die ungefähr bei Vorhydrierungsbenzin 3 Einheiten bei einer Drucksteigerung von 15 auf 50 atü betrug. Die Beeinflussung der Produktverteilung durch gleichzeitige Veränderung von Druck, Kreislaufgasmenge und Belastung wird im folgenden Kapitel beschrieben:

Zusammenfassend kann zur Druckabhängigkeit des HF-Prozesses folgendes festgestellt werden: Durch den Druck werden Periodenlänge und Produktverteilung besonders stark beeinflußt. Der Grad der Beeinflussung ist stark von der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsbenzins abhängig. Das stark naphthenische Vorhydrierungsbenzin zeigt infolge geringer Beeinflussung durch Spaltung bei Drucken bis zu 30 atü keine merkliche und bei höheren Drucken nur eine verhältnismäßig geringe Herabsetzung (2 - 3 % bei 50 atü) der HF-Fraktionsausbeute. Dagegen konnte bei höherem Druck durch geringere Koksbildung eine erhebliche Verlängerung der Reaktionsperiode erreicht werden. Als günstigster Druck würde sich nach den bisherigen Versuchsergebnissen für ein solches Benzin ein Druck von ca. 30 atü ergeben. Anders verhalten sich dagegen Erdölbenzine und hier wieder vorwiegend die gemischt- oder paraffin-basischen.x) Bei diesen ist die durch Spaltung hervorgerufene Verminderung der HF-Fraktionsausbeute bei höheren Drucken derartig groß, daß sie auch durch den Vorteil einer geringeren Koksbildung und einer längeren Betriebsperiode nicht wettgemacht werden kann. Außerdem waren hier auch die Unterschiede in der Koksbildung und der Länge der Reaktionsperiode bei höheren Drucken nicht so groß wie bei dem Vorhydrierungsbenzin. Drucke von unter 15 Atm. ergaben bei solchen Benzinen keine merkliche Steigerung der HF-Fraktionsausbeute, dagegen eine bedeutende Erhöhung der Koksbildung und eine Verschlechterung der Qualität (starke Erhöhung der Bromzahl). Bei diesen Benzinen muß also ein Druck um 15 atü als der günstigste angesprochen werden.

c) Belastung

Die Belastung spielt für die technische Durchführung des HF-Prozesses eine große Rolle, wenn ein teures Ofenaggregat für den Prozeß, z.B. ein Röhrenofen, verwendet wird. In einem solchen Fall muß eine möglichst hohe Belastung angestrebt werden.

---

x) Untersuchungen mit paraffin-basischem Benzin bei Drucken von über 15 atü wurden nicht durchgeführt. Hier ist bereits bei 15 atü die Spaltung so groß, daß die Anwendung höherer Drucke von vornherein unvorteilhaft erschien.

Die Belastung ist in besonders starkem Maße vom Druck abhängig; es soll deshalb hier der Übersichtigkeit halber zunächst der Einfluß der Belastung bei 15 atü und dann bei hohen Drucken 30 und 50 atü besprochen werden.

Mit zunehmender Belastung wird die auf dem Kontakt abgeschiedene Koksmenge (in % bezogen auf Kontakt) erhöht, während die prozentuale Koksbildung (bezogen auf eingespritztes Benzin) nur wenig verändert wird. Diese Erhöhung der Koksabscheidung auf dem Kontakt muß sich natürlich auch entsprechend auf die Versuchsdauer und die Reaktionstemperatur auswirken. In dem Bild 6b wird ein Überblick über den Zusammenhang zwischen Belastung und Länge der Reaktionsperiode gegeben. Mit steigender Belastung (das Verhältnis von Kreislaufgas zu Schwerbenzin blieb gleich) macht sich eine rasche Verkürzung der Reaktionsperioden bemerkbar, die besonders kraß dann in Erscheinung tritt, wenn bei jeder Belastung die gleiche Endtemperatur gewählt wird. Aber auch bei Anwendung gleicher Temperaturerhöhung bei verschiedenen Belastungen (siehe Bild 6) war die Verkürzung der Reaktionsperiode stärker als nach der Zunahme der Koksbildung auf dem Kontakt angenommen werden müßte. Dies ist wahrscheinlich auf die Verkürzung der Verweilzeit mit zunehmender Belastung zurückzuführen. Durch die Temperaturerhöhung und Verkürzung der Reaktionsperiode mit steigender Belastung wird für die technische Durchführung des HF-Prozesses die höchstzulässige Grenze für die Belastung festgelegt. So ist z.B. für die technische Ausführung eines Röhrenofens (Röhrenofen für Moosbierbaum) als höchstzulässige Temperatur für die Rohre 540 - 550° zugelassen. Außerdem soll die Länge der Reaktionsperiode, um ein möglichst ruhiges Fahren zu gewährleisten, mindestens 13 - 15 Stunden betragen. Die höchstzulässige Belastung für ein solches Aggregat wäre also die, bei der am Schluß einer Reaktionszeit von ca. 15 Stunden die Temperatur von 550° nicht überschritten wird.

Durch die Belastung wird die Kontaktleistung (kg Benzin/l Kontakt/Stunde) sehr stark beeinflußt. Es nimmt z.B. mit steigender Belastung auch die Leistung fast in dem gleichen Maße zu. Gleichzeitig wird jedoch die Leistung auch noch durch die Aktivität des Kontaktes stark beeinflußt (siehe Bild 7b). So konnte für einen Kontakt mittlerer Güte bereits bei einer Belastung von 0,9 kg/v/h keine Leistungssteigerung mehr erzielt werden. Bei noch höherer Belastung wird sogar das Zeitenverhältnis zwischen Reaktion und Regeneration so ungünstig, daß ein Leistungsabfall eintritt. Bei dem im selben Bild aufgeführten Spitzenkontakt konnte jedoch bei solchen hohen Belastungen immer noch beträchtliche Leistungssteigerung erzielt werden.

Die HF- Fraktionsausbeute wird bei 15 Atm. durch die Belastung nicht merklich beeinflußt. Bei verschiedener Belastung von gleicher Endtemperatur betragen die Ausbeuteunterschiede maximal 1 - 2 %, d.h. also, sie liegen praktisch innerhalb der Fehlergrenzen.

Dagegen ergeben sich in der Qualität geringe Unterschiede. So erhöht sich z.B. die Bromzahl (siehe Bild 6b) und damit auch der Olefingehalt bei einer Steigerung der Belastung von 0,5 auf 1,5 um das Doppelte. Außerdem wird mit steigender Belastung der Gehalt der HF-Fraktion an niedrig siedenden Anteilen etwas herabgesetzt.

Die Reaktionszeit, die bei einer bestimmten Belastung und einer bestimmten Endtemperatur erreicht werden kann, ist außerdem noch stark von der Qualität des zu behandelnden Benzins abhängig (Bild 8b). So lassen sich folgende Reaktionszeiten bei einer Belastung von 0,75 v/v/h, 15 atü und 25° Temperaturerhöhung über den Kontakt 5436 erreichen: naphthenbasisches Benzin 30 - 60 h, gemischtbasisches Benzin 18 - 30 Stunden und paraffinbasisches Benzin 10 - 18 Stunden.

Eine wesentliche Erhöhung der Belastung kann durch Drucksteigerung (siehe Tabelle 10) erreicht werden. So war z.B. beim naphthenischen Vorhydrierungsbenzin aus Leuna bei einem Druck von 30 atü eine Belastung von 1,45 v/v/h

(1,1 kg/v/h) mit einer Reaktionszeit von 27 Stunden, bei 50 atü sogar eine Belastung von 1,7 v/v/h)1,3 kg/v/h) bei einer Versuchsdauer von 35 Stunden möglich. Auch bei gemischtbasischen Benzinen lassen sich bei hohen Drucken (30 bzw. 50 atü) bedeutende Durchsatzsteigerungen erreichen, die jedoch infolge der hier stattfindenden höheren Koksbildung etwas geringer als beim Vorhydrierungsbenzin waren. In diesem Fall konnte auch bei den hohen Belastungen eine Zurückdrängung der Spaltung und damit verbunden eine Steigerung der HF-Fraktionsausbeute beobachtet werden. Voraussetzung dafür war, daß die Reaktionsperiode bei den hohen Belastungen nicht zu lang bemessen wurde, da sonst durch die damit verbundene Temperatursteigerung wieder eine höhere Aufspaltung bewirkt wird. Trotz dieser Ausbeutesteigerung waren jedoch auch hier die Ausbeuten immer noch um mindestens 3 % geringer als bei 15 Atm. Voraussetzung für die hohen Belastungen, wie sie in Tabelle 10 aufgeführt wurden, ist außerdem die Verwendung eines Kontaktes von höchster Aktivität.

Nach der Begrenzung, die sich aus höchstzulässiger Temperatur und gewünschter Reaktionszeit für die Belastung ergibt, können folgende Belastungen als besonders günstig angesprochen werden: bei 15 atü Belastung 0,7 - 0,8 v/v/h (0,53 - 0,6 kg/v/h), bei 30 atü (nur bei naphthenischen Benzinen) Belastungen von 0,8 - 1,0 v/v/h (0,6 - 0,76 kg/v/h).

d) Kreislaufgasmenge und Zusammensetzung

Der Wasserstoffpartialdruck wird durch den Gesamtdruck, wie Kreislaufgasmenge und die Zusammensetzung des Kreislaufgases, bestimmt. Infolgedessen üben auch die beiden letzteren einen maßgeblichen Einfluß auf die Koksabscheidung aus. Da beim HF-Prozeß kein Frischwasserstoff zugeführt wird, stellt sich je nach den gewählten Bedingungen ein bestimmtes Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Verhältnis im Gas ein, das laufend mit einem Dichteschreiber verfolgt werden kann. Die Zusammensetzung des Kreislaufgases wird durch solche Faktoren bestimmt, die die Produktverteilung beeinflussen. Andererseits sind natürlich auch, wie bereits besprochen wurde, aus der Kreislaufgasdichte Rückschlüsse über die zu erwartende Vergasung und Ausbeute zu ziehen. Eine gute Benzinausbeute setzt auch gleichzeitig eine niedrige Dichte voraus.

Die bei 15 Atm. erforderliche Kreislaufgasmenge beträgt 500 - 1000 l/l Schwerbenzin/Stunde. Niedrigere Kreislaufgasmengen als 500 l/l/h bewirken zu hohe Koksabscheidung auf dem Kontakt. Bei einer Steigerung der Kreislaufgasmenge über 500 l wurde mit Ausnahme der Koksbildung keine Veränderung der Produktverteilung beobachtet. Dagegen war bei hohen Drucken bei erhöhter Kreislaufgasmenge in einigen Fällen eine deutliche Verbesserung der Benzinausbeute zu beobachten. Die Verringerung der Koksbildung, die bei einer Steigerung von 500 l/l/h auf 1000 l/l/h ca. 50 % beträgt, ist nicht nur auf eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes durch die hohen Kreislaufgasmengen zurückzuführen, sondern auch auf eine Verringerung des Benzindampfpartialdruckes, durch den die Verdampfung der im Prozeß entstehenden hochsiedenden Rückstände gefördert wird. Da durch die abgeschiedene Koksmenge die unproduktive Zeit beim HF-Prozeß bestimmt wird, ist eine möglichst hohe Kreislaufgasmenge, am besten 1000 l/l Schwerbenzin/h anzustreben.

e) Produktstudien

Von den zahlreichen Benzinen, die im 4 l Ofen geprüft wurden, sollen folgende 3 Gruppen herausgegriffen werden. (Zusammenstellung der analytischen Daten siehe Tabelle 27 und 28.)

1. Hydrierungsbenzine aus Leuna und zwar 5058er Vorhydrierungsbenzin, Benzin aus der Totalbenzinierung von Leuna-Vorhydrierungsabstreifer über die Kontakte 5058 und 6434 (versuchsweise hergestellte Benzine).

2. Die verschiedenartigsten rumänischen Benzine (Ru III bis Ru XV)

3. Ungarische Benzine (U1 - U4)

Außerdem wurden besonders zu Beginn der HF-Versuche teilweise Benzine aus Amerika, Polen, Rußland und dem Irak mit in die Untersuchungen einbezogen. Da jedoch schon in den oben genannten Gruppen Benzinarten vom ausgesprochen naphthenischen bis zum paraffinischen vorhanden waren, konnte bereits aus diesen Versuchen ein genügend klares Bild über das Verhalten verschiedenartiger Benzine gewonnen werden; deshalb wurden hier nur diese aufgeführt. Es wurden bei jedem Benzin einige charakteristische Versuchsergebnisse aufgeführt, wie sie über die Kontakte 5436 (Nitrattonerde) 2 Chargen und 5931 (Aluminattonerde) in stückiger und gepillter Form erhalten wurden. Es muß jedoch bei diesen Ergebnissen berücksichtigt werden, daß nur die Kontakte 5436 Charge I und der gepillte 5931 wirklich allen Ansprüchen gerecht werden.

Die chemische Zusammensetzung des Rohbenzins übt einen maßgeblichen Einfluß auf die Produktverteilung und den Verlauf des HF-Prozesses aus. Von den im Rohbenzin vorhandenen Kohlenwasserstoffen lassen sich die Sechsring-Naphthene am leichtesten und nur unter geringen Ausbeuteverlusten in Aromaten umwandeln. Sehr schwierig ist diese Umwandlung bei den Fünfring-Naphthenen. Noch schwieriger gestaltet sich schließlich die Gewinnung von Aromaten aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Bei den letzteren wirkt sich der zur Vermeidung einer hohen Koksabscheidung notwendige Druck (z.B. 15 atü) in Gegenwart von Wasserstoff hemmend auf die Cyclisierung und fördernd auf die Spaltung aus (näheres siehe im Kapitel über die Untersuchungen an reinen Kohlenwasserstoffen). Die Folge sind natürlich hohe Ausbeuteverluste durch Vergasung bei geringerer Aromatenbildung. Diese Erkenntnisse finden auch in der Zusammenstellung über die Produktstudien (siehe Tabelle 11 - 16) ihre Bestätigung. Benzine mit einem hohen Gehalt an naphthenischen Kohlenwasserstoffen lassen sich bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und langen Reaktionsperioden auf gute HF-Benzinausbeuten verarbeiten. Infolge geringer Koksbildung lassen sich besonders hohe Kontaktleistungen erzielen. Außerdem können aus solchen Benzinen auch HF-Benzine mit höherem Aromatengehalt als 50 Vol% bei Erzielung noch verhältnismäßig guter Ausbeuten hergestellt werden. Ausgesprochene Benzine dieser Art sind von den Hydrierungsbenzinen das 5058er Vorhydrierungsbenzin und von den Erdölbenzinen die ungarische Benzine und das rumänische Benzin Ru VI. Von allen verhält sich das Vorhydrierungsbenzin am besten. Wie bereits früher begründet wurde, wird bei der Anwendung eines solchen Benzins der HF-Prozeß am vorteilhaftesten bei 30 atü durchgeführt. Ihm am nächsten in seinem Verhalten kommt das ungarische Benzin U I. Die beiden anderen ungarischen Benzine U II und U III geben infolge eines wesentlich höheren Gehaltes an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen geringere Ausbeuten und kürzere Reaktionsperioden. Das Ru VI hat von den hier aufgeführten Benzinen den niedrigsten Naphthengehalt und verhält sich ungefähr wie die ungarischen Benzine U II und U III. Allerdings wurde beim Ru VI eine größere Menge an Destillationsrückstand gebildet. Die Menge an Destillationsrückstand ist überhaupt weitgehend von der Art des Rohbenzins abhängig. Ausgesprochen naphthenische Rohbenzine geben bei 15 atü 5 - 9 % Destillationsrückstand, alle anderen Benzine dagegen einen solchen von unter 5 %. Die Koksbildung ist von dem gewünschtem Aromatengehalt des HF-Benzins abhängig. Die nachstehende Gegenüberstellung zeigt die Koksbildung in Abhängigkeit vom Aromatengehalt und der Ausbeute an HF-Benzin.

100001166

Koksbildung 0,1 - 0,2 % (80 - 84 % HF-Fraktion mit 60 Vol% Aromaten
(83 - 86 % HF-Benzin mit 50 Vol% Aromaten

Koksbildung 0,2 - 0,4 % 75 - 78 % HF-Benzin mit 60 Vol% Aromaten

Im Gegensatz hierzu steht das ungünstige Verhalten der ausgesprochen paraffinbasischen Benzine, z.B. Ru VII, VIII, X und XII (siehe Tabelle 16). Infolge wesentlich höherer Koksbildung 0,4 - 1 % können trotz geringerer Belastung von 0,6 - 0,75 v/v/h nur verhältnismäßig kurze Reaktionsperioden (ca. 15 h) erzielt werden. Die Benzinausbeuten sind bedeutend schlechter als bei den vorher besprochenen Benzinen. So beträgt die HF-Fraktionsausbeute bei einem Aromatengehalt von 60 Vol% in der Fraktion 74 - 78 %, was einer HF-Benzinausbeute (50 Vol% Aromaten) von 77 - 80 % entspricht. Da die paraffinbasischen Benzine oft auch mehr Leichtbenzin enthalten als die naphthenischen Benzine, sind aus ihnen bei tragbaren Ausbeuteverlusten meistens nur HF-Benzine mit Aromatengehalten von max. 55 Vol% herzustellen. Bei diesen Benzinen muß eine besonders sorgfältige Auswahl der Kontakte erfolgen, da die Kontakte bei höherer Spaltwirkung (z.B. stückige 5931) die Ausbeute stark herabsetzen.

Die übrigen in der Tabelle aufgeführten Rohbenzine können als gemischtbasische Benzine angesprochen werden. Ihrem Verhalten nach können sie zwischen den beiden vorher beschriebenen Gruppen eingeordnet werden. Ihre höhere Vergasung im Vergleich zu den naphthenbasischen Benzinen wird teilweise durch eine geringere Menge an Destillationsrückstand wieder ausgeglichen, so daß sich beim geringen Leichtbenzingehalt oft die gleichen HF-Benzinausbeuten erzielen lassen wie bei naphthenbasischen Benzinen.

Für die Eignung eines Rohbenzins für das HF-Verfahren ist also sein Gehalt an naphthenischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen und der Siedeverlauf maßgebend. Als geeignetes Kriterium für den Naphthengehalt eines straight run-Benzins kann der Anilinpunkt herangezogen werden. Es ergibt sich dann ungefähr folgende Einteilung:

naphthenische Benzine	A.P. max. 46
gemischtbasische Benzine	A.P. max. 50
paraffinbasische Benzine	A.P. max. > 50

Die Einteilung versagt, wenn das betreffende Benzin über einen sehr hohen Leichtbenzingehalt verfügt. In einem solchen Fall erfolgt die Beurteilung nach dem Anilinpunkt der Einsatzfraktion. Hydrierungsbenzine können nicht nach dem Anilinpunkt beurteilt werden.

Als Maßstab für den Siedeverlauf eines Benzins wird die Engler-Analyse zugrunde gelegt. Ein für das HF-Verfahren geeignetes Benzin sollte nach Engler nicht mehr als 20 %, maximal aber 25 % bis 100° siedende Anteile aufweisen. Über den Einfluß des Siedeverlaufs vom Rohbenzin auf die HF-Benzinausbeute siehe Bild 7a.

Auf Grund der Ergebnisse der bisherigen Produktstudien wurden die in den elektrisch beheizten Versuchsöfen mit den aktivsten Pillenkontakten erreichbaren HF-Fraktions- und HF-Benzinausbeuten in Abhängigkeit vom Anilinpunkt des Rohbenzins in den Bildern 10 und 11a dargestellt.

Außer diesen Benzinen, die alle einen Olefingehalt von max. 1 % besaßen, wurden olefinreichere Benzine, z.B. katalytisches Krackbenzin und ein Gemisch aus TTH- und MTH-Benzin mit ca. 5 % Olefinen und thermische Krackbenzine mit bis zu 20 % Olefinen geprüft. Alle diese Benzine ergaben infolge hoher Koksabscheidung selbst bei starker Temperatursteigerung nur sehr kurze Reaktionsperioden. Die Ursache für diese hohe Koksabscheidung war in allen Fällen die Olefine. Diese müssen deshalb durch Aufhydrierung vorher beseitigt werden, was zweckmäßiger Weise bei dem

gleichen Druck und ca. 20 mV über einen Teil des HF-Kontaktes erfolgen kann.

4) Wärmetönung

Im 25 l-Ofen wurden mehrere genaue Bilanzversuche durchgeführt und aus der Differenz zwischen den Heizwerten der eingesetzten und der anfallenden Produkte die Wärmetönung der Reaktion errechnet. Es ergibt sich für eine HF-Fraktion mit 60 - 62 Vol% Aromaten eine negative Wärmetönung von 160 - 220 Kcal/kg Einspritzprodukt. Über die Wärmetönung wird noch genauer bei der Beschreibung der halbtechnischen Versuche (unbeheizter Schachtofen) berichtet werden.

5) Regeneration

Die Regeneration konnte nur im 25 l-Ofen bei 15 atü mit Wälzgas durchgeführt werden. In den 4 l-Öfen wurde mit Stickstoff und Luft bei 4 atü im geraden Durchgang regeneriert. Da die Abstrahlung in allen Öfen viel zu groß war, sind auch aus den hier erzielten Regenerationszeiten keinerlei Rückschlüsse auf die Koksbildung möglich. Die Koksmenge wurde deshalb aus der CO_2-Menge im Abgas berechnet. Als Koks wurde in den Tabellen die errechnete Kohlenstoffmenge angegeben. Eine genaue Beschreibung der Regenerationsversuche erfolgt bei den halbtechnischen Versuchen.

Während bei der Reaktion im Kreislaufgas kein Schwefel festgestellt werden konnte, enthielt das Regenerationsgas geringe Mengen an SO_2. Der aus dem Einspritzprodukt entfernte Schwefel wird also im Koks festgehalten. Es wurde festgestellt, daß diese Schwefelmenge 0,01 - 0,02 % vom Einspritzprodukt beträgt.

C) Versuche im halbtechnischen Maßstab

Bei den Versuchen im halbtechnischen Maßstab kamen 2 Ofenprinzipien zur Anwendung, die sich durch verschiedene Art der Wärmezuführung zum HF-Prozeß unterschieden:

1. Ein System von unbeheizten isolierten Schachtöfen, dem die zur Reaktion notwendige Wärmemenge durch Überhitzung des aus Benzindämpfen und Kreislaufgas bestehenden Gemisches über die zur Reaktion erforderliche Temperatur zugeführt wurde.
2. Ein gasbeheizter Röhrenofen, bei dem die Reaktionswärme durch außen an den Rohren vorbeiströmende heiße Rauchgase dem Produkt zugeführt wurde.

1) Unbeheizter Schachtofen

a) Arbeits- und Betriebsweise

Einen Überblick über die nach diesem Prinzip arbeitende Versuchsanlage gibt die Skizze 1. Die Versuchsanlage bestand im wesentlichen aus 3 Öfen mit einem Kontaktinhalt von je 50 l (Ø 160 mm, Länge 2700 mm), die außen stark mit Schlackenwolle isoliert und außerdem noch von einem 400 - 440° heißen Luftmantel umgeben waren. Die Aufheizung des Produktes erfolgte für den Ofen A in einem gasbeheizten Vorheizer, die Wiederaufheizung des Produktes zwischen den Öfen A und B, bzw. B und C durch ein Bleibad. Die Umwälzung des Kreislaufgases während der Reaktion wurde mit einer Kolben-Pendelpumpe ausgeführt.

Während der Reaktion wurde das Produkt mit dem Kreislaufgas zusammen über den Hauptvorheizer in den Ofen A, von da über den Zwischenvorheizer (1. Schlange im Bleibad) in den Ofen B und dann über einen zweiten Zwischenvorheizer (2. Schlange im gleichen Bleibad) in den Ofen C geführt. Die Spülung nach der Reaktion wurde zunächst über ca. 1/2 Stunde mit dem während der Reaktion gebildeten Gas (Kreislaufgas) vorgenommen. Danach erfolgte eine Spülung mit Stickstoff, die etwa 1 Stunde dauerte und zur vollständigen Entfernung des wasserstoffhaltigen Gases aus der Apparatur diente. Für die nun folgende Regeneration waren keine Wälzgasgebläse vorhanden, deshalb wurde sie mit einem Stickstoff-Luftgemisch im geraden Durchgang durchgeführt. Der Weg des Stickstoffs war dabei der gleiche wie der vorher beschriebene Produktweg bei der Reaktion, während die Luft jeweils vor jedem Ofen zugesetzt wurde. Die in den Öfen A und B entstehende Verbrennungswärme wurde dabei in den Bleibädern abgeführt. Da zwischen der Ofeneingangstemperatur bei der Reaktion und Regeneration ein großer Unterschied bestand (ca. 100°), wurde nach der Reaktion die Spülzeit dazu ausgenutzt, um die Temperaturen für die Regeneration einzufahren. Ebenso erfolgte am Schluß der Regeneration nach dem Abbrennen der Hauptkoksmenge bereits unter Luft eine Aufheizung des Ofens auf 25 mV. Dieser Teil der Regeneration wurde als Nachregeneration bezeichnet und diente zur Entfernung der letzten Reste von schwerer verbrennbarem Koks. Nach der Regeneration wurde dann abermals mit Stickstoff gespült und die gewünschte Reaktionstemperatur eingefahren.

b) Temperatur und Reaktionsverlauf

Bei der Durchführung der ersten Versuche in dieser Apparatur unter Anwendung eines einheitlichen Kontaktes (HF-Kontakt aus Nitrattonerde) in allen 3 Öfen zeigten sich bereits bedeutende Mängel bei der hier beschriebenen Fahrweise. Naphthenische oder gemischtbasische Benzine ließen sich bei 15 atü infolge ihrer bereits erwähnten hohen negativen Wärmetönung von 150 - 200 Kcal/kg und dem dadurch bedingten starken Temperaturabfall in den Öfen überhaupt nicht auf den in der HF-Fraktion gewünschten Aromatengehalt von 60 Vol% bringen. Es waren, wie sich leicht aus dem Temperaturverlauf erkennen ließ, nur ungefähr 20 % des im Ofen vorhandenen Kontaktes an der Reaktion beteiligt. An Hand einiger grundsätzlicher Betrachtungen soll im folgenden die Ursache für die hier angedeuteten Mängel aufgezeigt werden.

Bei dem hier angewendeten Ofenprinzip wird ja bekanntlich die zur Reaktion notwendige Wärmemenge dem aus Einspritzprodukt und Kreislaufgas bestehendem Gemisch entzogen. Unter der Voraussetzung, daß sich der HF-Prozeß bei 15 atü mit naphthenischen oder gemischtbasischen Benzinen genau so schonend wie im kleinen elektrisch beheizten Versuchsofen, d.h. möglichst unter Vermeidung von Spaltung durchführen läßt, beträgt der Wärmeverbrauch pro kg eingespritztes Produkt 150 - 200 Kcal. Wird diese Wärmemenge dem Reaktionsgemisch entzogen, so bedeutet dies (bei 500 l Kreislaufgas l/Öl) einen Temperaturabfall von 150 - 200°. Würde der Wärmeverbrauch, wie es bei dem oben beschriebenen Ofensystem zunächst möglich erschien, gleichmäßig auf 3 Öfen verteilt, so müßte in jedem Ofen ein Temperaturabfall von ca. 45 - 60° zu erwarten sein. Dieser Temperaturabfall könnte durch Verdopplung der Gasmenge auf ca. 35 - 45° gemildert werden. In dem letzteren Fall würde also bei einem Kontakt, bei dem im beheizten Ofen eine Reaktionstemperatur von 470° nicht unterschritten werden soll, eine durchschnittliche Ofeneintrittstemperatur von 500 - 510° erforderlich sein. Praktisch würde natürlich im Ofen A, wo größtenteils nur eine Aromatenbildung durch Dehydrierung von Naphthenen erfolgt, eine niedrige Ofeneingangstemperatur und im letzten Ofen C, wo die Aromatenbildung am schwierigsten ist, eine höhere Temperatur erforderlich sein. Wird nun ein solcher Kontakt aber statt bei 470° bei 510° mit den Benzindämpfen in Berührung gebracht, so wird auch, wie sich aus dem Bild 7b ergibt,

pro 1 Kontakt ein bedeutend höherer Umsatz erzielt, d.h. also, am Ofeneingang wird infolge der hohen Temperaturen bereits über einer verhältnismäßig kleinen Kontaktschicht fast die gesamte Aromatenneubildung stattfinden. Die Reaktion wird durch den Temperaturabfall von allein abgebremst, denn auch im ersten Ofen findet bereits bei einer Temperatur von ca. 460° keine Aromatenneubildung mehr statt. Bei der Zusammendrängung der Reaktion auf eine so kleine Kontaktschicht wird aber auch die gesamte Koksmenge, die bei der Aromatenbildung hervorgerufen wird, auf dieser abgeschieden. Die pro kg Kontakt abgeschiedene Koksmenge, ist also auch für den an der Reaktion beteiligten Kontakt um ein mehrfaches größer als in den bisher betrachteten Fällen, (beheizte Öfen) wo sich die Reaktion und damit die Koksbildung annähernd gleichmäßig auf den ganzen Kontakt verteilte. Diese Koksabscheidung zieht wiederum ein sehr schnelles Abklingen der reagierenden Kontaktschicht nach sich. Aus praktischen Versuchen ergab sich nun, daß sich nur ca. 20 % des Kontaktes an der Aromatenbildung beteiligen, daß aber über den übrigen 80 % des Kontaktes auch ohne Neubildung von Aromaten eine zusätzliche Koksbildung stattfindet, die fast ebenso groß ist, wie die auf den ersten 20 %. Hieraus folgt, daß auch der nicht an der Aromatenneubildung beteiligte Kontakt fast ebenso schnell abklingt wie der am Umsatz beteiligte, was einer Verkürzung der Reaktionszeit auf ca. 20 % gleichkommt. Eine weitere außerordentliche Verschlechterung der Kontaktausnutzung ergibt sich aus den bereits in dem Kapitel 3a (Einfluß der Temp.) gemachten Ausführungen, nach welchen vom reaktionskinetischen Standpunkt aus niedrige Temperaturen am Ofeneingang und höhere am Ofenausgang, d.h. also ansteigende Temperaturen im Ofen erforderlich wären. Man kann natürlich durch weitere Unterteilung der Reaktion, d.h. also durch Erhöhung der Zahl der Öfen und entsprechende Zwischenvorheizer den Temperaturabfall vermindern und dadurch die bezeichneten Mängel dieser Fahrweise mildern. Da jedoch für die technische Durchführung dieses Prinzips in Moosbierbaum schon 3 Öfen vorgesehen waren, mußte nach einer anderen Lösung Umschau gehalten werden. So könnte z.B. durch Anwendung von höheren Drucken infolge der hierbei stattfindenden geringeren Koksbildung und höheren Spaltung die Wärmetönung erheblich herabgesetzt werden. Da eine höhere Spaltung jedoch auch eine Verminderung der Benzinausbeute bedeutet, wurde von diesem Weg Abstand genommen. Als beste Lösung wurde das Arbeiten mit verschiedenen aktiven Kontakten gefunden, wobei die Reaktionstemperatur des Kontaktes möglichst der jeweils an einer bestimmten Stelle im Ofen vorhandenen Temperatur angepaßt werden soll. Wird also eine Ofeneingangstemperatur von 510° und eine Ausgangstemperatur von 460° gewählt, so müßte auch am Ofeneingang ein inaktiverer HF-Kontakt mit der Reaktionstemperatur von erst 510° eingebaut werden, dem dann nach dem Ofenausgang zu Kontakt von gleichmäßig ansteigender Aktivität folgen, deren Abschluß ein Kontakt mit der Endtemperatur von 460° bildet. Kontakte mit solcher abgestufter Aktivität sind, wie bereits im Kapitel über die Kontaktstudien gezeigt wurde, leicht unter Anwendung verschieden aktiver Aluminiumoxyde oder durch Aufbringen eines verschieden hohen Prozentsatzes an Molybdänsäure herzustellen. Es wurden vorläufig für jeden Ofen 3 verschiedene Kontakte vorgesehen, die vom Ofeneingang zum Ofenausgang in folgender Menge angeordnet wurden:

1. Kontakt 5633 mit der Reaktionstemperatur von 510°
   (Al_2O_3 aus Hoesch-Tonerdehydrat + 5 % MoO_3) 30 %
2. Kontakt 5939 mit der Reaktionstemperatur von 490°
   (Aluminattonerde + 5 % MoO_3) 30 % und
3. am Schluß Kontakt 5931 mit der Reaktionstemperatur von 470°
   (Aluminattonerde + 10 % MoO_3) 40 %

vom gesamten Ofenraum.

100001170

Der Temperaturverlauf und die Aromatenneubildung wurden für eine solche Kontaktanordnung einer solchen mit nur einem gleichmäßig aktiven Kontakt in den Bildern 9 und 10b gegenübergestellt. Bei dem Vergleich muß allerdings berücksichtigt werden, daß bei Verwendung eines gleichmäßig aktiven Kontaktes der Luftmantel um die Isolierung des Ofens noch nicht beheizt war, so daß der geringe Temperaturabfall über die letzten 70 % des Kontaktes größtenteils auf Abstrahlung zurückzuführen war. Aus dem Temperaturverlauf ergibt sich eindeutig, daß bei der Verwendung von einem Kontakt auch nur ca. 20 % des Kontaktes an der Aromatenneubildung beteiligt sind, während bei 3 verschieden aktiven Kontakten ein gleichmäßiger Temperaturverlauf und damit eine annähernd gleichmäßige Aromatenbildung auf dem ganzen Kontakt erreicht werden konnte. Dies bestätigen auch die neben dem Temperaturverlauf aufgeführten Kurven über die Aromatenneubildung. Die Gleichmäßigkeit der Temperaturverteilung und der Aromatenneubildung bleibt auch bei Anwendung verschiedener Produkte oder verschiedener Bedingungen erhalten. Bei geringen Temperaturdifferenzen zwischen Ofeneingang und Ofenausgang muß außerdem berücksichtigt werden, daß die Genauigkeit der Temperaturmessung nur 0,2 - 0,3 mV beträgt und daß durch gewisse Streuungen zwischen den benachbarten Elementen auftreten können. Eine weitere Bestätigung für den gleichmäßigen Reaktionsverlauf ist der Anteil der verschiedenen Kontaktzonen an der Aromatenbildung. Letzterer ist besonders bei 15 atü genau so gleichmäßig wie der Temperaturverlauf. Der Anteil der Öfen an der Aromatenbildung ist dagegen verschieden. Er beträgt bei 15 atü beim Ofen A ca. 45 %, beim Ofen B ca. 30 % und beim Ofen C ca. 25 %. Dabei muß allerdings meistens in den beiden letzten Öfen eine höhere Eintrittstemperatur gewählt werden als im ersten Ofen.

Der letztere Umstand sowie die Beobachtung, daß besonders bei höheren Drucken im letzten Ofen der Temperaturabfall sehr gering (ca. 1 mV) ist, ließen eine Anwendung von mehreren verschieden aktiven Kontakten in diesem Ofen unzweckmäßig erscheinen. Es wurde deshalb noch folgende Kontaktanordnung ausprobiert: Ofen A wie bisher 3 verschieden aktive Kontakte, Ofen B 2 verschieden aktive Kontakt (5939 und 5931) und im letzten Ofen nur ein Kontakt und zwar der aktivste (5931). In der Reaktionsverteilung über dem Kontakt wurde keine Verbesserung beobachtet, dagegen konnte die Ofeneingangstemperatur in allen Öfen gleich hoch gehalten werden. Dies ist bei paraffinbasischen Benzinen besonders wichtig, da trotz der niedrigeren Temperaturen, die dadurch in den beiden letzten Öfen angewandt werden konnten, am Schluß der Reaktion immer noch Temperaturen bis zu 29,5 bezw. 30 mV erforderlich waren.

c) Versuchsergebnisse

In den beiden Tabellen 17 und 18 und Bildern 3a und 4a wird eine Zusammenstellung einiger Versuchsergebnisse aus der unbeheizten Versuchsanlage gegeben, wie sie durch Einbau verschieden aktiver Kontakte erzielt werden konnten (über die Beschaffenheit der Ausgangsbenzine siehe Tabelle 27 und 28, über die Eignung zum HF-Prozeß siehe Kapitel über Produktstudien im 4 l-Ofen).

Bevor die Ergebnisse besprochen werden, muß jedoch auf eine gewisse Unzuverlässigkeit der Aromatenbestimmungen hingewiesen werden. Der Gehalt an Olefinen und Aromaten wurde durch Ausschüttlung mit 100 %iger Schwefelsäure bestimmt. Die Ausschüttlung wurde mit der Hand ausgeführt und die dabei auftretende Reaktionswärme von Zeit zu Zeit durch Eintauchen in ein

kaltes Wasserbad abgeführt. Bei dieser Art der Ausführung ließen sich jedoch durch die verschiedene Intensität der Schüttlung und ungleichmäßige Kühlung starke Streuungen nicht vermeiden. Der Aromatengehalt mußte deshalb in einigen Fällen mit Hilfe des Anilinpunktes korrigiert werden (siehe Anmerkungen in den Tabellen). Beim Vergleich von Versuchen, die unter gleichem Druck mit gleichen Ausgangsbenzinen durchgeführt wurden, ist es überhaupt zweckmäßig, den Anilinpunkt als Maß für die Qualität zu benutzen, da in diesen Fällen bei gleichem Anilinpunkt und gleicher Bromzahl auch unbedingt der gleiche Aromatengehalt vorhanden ist. Da der Aromatengehalt sich als Differenz aus dem mit 100 %iger H_2SO_4 erhaltenen Ausschüttlungswert und der Olefinmenge ergibt, muß auch die Olefinbestimmung genau genug sein. Die Olefine wurden bisher aus der Bromzahl berechnet. Bei hohen Bromzahlen scheint jedoch auch diese Olefinbestimmung zu versagen. Durch Aufhydrierung der Olefine über HF-Kontakt bei 300° fiel nämlich der durch Ausschüttlung mit 100 %iger H_2SO_4 erhaltene Wert nur wenig (ca. 1 %) ab, d.h. also, obwohl bei der Hydrierung keine neuen Aromaten gebildet werden, müßte der Aromatengehalt nach dieser Bestimmungsmethode um einige Prozente angestiegen sein. Es wurde deshalb in den Tabellen und Bildern der Gehalt an Aromaten und Olefinen aufgeführt. Die Bestimmung der Olefine und Aromaten wurde in letzter Zeit durch maschinelle Durchführung der Schüttlung und ständige gleichmäßige Kühlung erheblich verbessert und scheint jetzt zuverlässig zu sein.

Zwischen den mit den beiden verschiedenen Kontakteinbauarten erzielten Ergebnissen (vgl. Tabelle 17 und 18) bestehen hinsichtlich der Produktverteilung keine merklichen Unterschiede. Die Vorteile eines Kontakteinbaues, wie er in der Tabelle 18 aufgeführt wurde, waren niedrigere Ofeneingangstemperatur in den beiden letzten Öfen und niedrige Bromzahl in der HF-Fraktion. Diese Verbesserungen wurden allerdings hauptsächlich bei paraffinbasischen Ausgangsbenzinen beobachtet.

Die mit den verschiedenen Benzinen in der unbeheizten Anlage erzielten Versuchsergebnisse wiesen im Vergleich zu den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Ergebnissen der elektrisch beheizten Versuchsöfen erhebliche Unterschiede auf. Die HF-Fraktionsausbeute war bei gleichem Aromatengehalt um ca. 4 - 6 % geringer und die Gasbildung natürlich entsprechend höher als im außenbeheizten Ofen. Es bestehen also in der Produktverteilung immer noch erhebliche Unterschiede im Vergleich zum beheizten Ofen, obwohl durch den Einbau verschieden aktiver Kontakte eine Verbesserung in der Fahrweise erreicht werden konnte. Dies ist auch ohne weiteres verständlich, denn der durch die Temperaturverteilung bedingte ungünstige Verlauf des Prozesses im Schachtofen (Behandlung siehe Kapitel C, 1 b) kann durch den Einbau verschieden aktiver Kontakte nur gemildert, aber keineswegs aufgehoben werden.

Ein weiterer Nachteil gegenüber dem außenbeheizten Ofen war die allerdings nur bei gemischt- und paraffinbasischen Benzinen stark in Erscheinung tretende höhere Koksabscheidung, die eine Verkürzung der Reaktionsperiode zur Folge hatte. So konnte z.B. bei paraffinbasischen Benzinen bei einem Aromatengehalt von 60 Vol% in der HF-Fraktion nur eine Versuchsdauer von 11 - 12 Stunden erreicht werden. Wurde durch eine entsprechende Temperaturerhöhung trotzdem eine längere Reaktionsperiode erzwungen, so wurde dadurch auch die Benzinausbeute entsprechend herabgesetzt. Diese Ausbeuteverminderung betrug z.B. bei einem paraffinbasischen Benzin bei einer Verlängerung der Reaktionszeit von 11 auf 18 Stunden ca. 3 Gew.%.

Auch in der Qualität waren, vor allen Dingen hinsichtlich Bromzahl und Prozentsatz an bis 100° siedenden Anteilen, deutliche Unterschiede gegenüber den Ergebnissen des beheizten Ofens festzustellen. So war die Bromzahl im Schachtofen ungefähr doppelt so hoch wie im beheizten Ofen.

100001172

Bei der Durchführung der Versuche bei verschiedenen Drucken ergaben sich Unterschiede in der Produktverteilung, die aber bei weitem nicht so groß waren wie im beheizten Ofen. Bei ausgesprochen naphthenischen Benzinen, wie z.B. Vorhydrierungsbenzinen, ließen sich bei 30 atü die günstigsten Benzinausbeuten erzielen, während sowohl bei 15 wie auch bei 50 atü schlechtere Ausbeuten erhalten wurden. Die ungünstigen Ergebnisse bei 15 atü können wahrscheinlich folgendermaßen erklärt werden. Die negative Wärmetönung des HF-Prozesses ist bei 15 atü größer als bei 30 atü. Da die Wärme durch Überhitzung der Benzindämpfe zugeführt wird, sind damit auch bei 15 atü höhere Ofeneintrittstemperaturen erforderlich, die wiederum eine stärkere Aufspaltung des Produktes bedingen. Außerdem war die Menge an Destillationsrückstand bei 15 atü erheblich größer als bei 30 atü.

Anders verhielten sich dagegen die gemischtbasischen x) und paraffinbasischen Benzine bei verschiedenen Drucken. So waren z.B. bei einem gemischtbasischen rum. Benzin Ru V bei 30 atü die Anfall Ausbeuten um 3 - 4 %, bei einem paraffinbasischen Benzin (Ru VIII) sogar um 5 - 6 % niedriger als bei 15 atü. Wenn die eingesetzte Einspritzfraktion bei 165° abgeschnitten ist, so kann diese Ausbeutedifferenz nicht durch den Destillationsrückstand ausgeglichen werden, denn der Unterschied in der Rückstandsbildung zwischen 15 und 30 atü beträgt maximal 2 %. Nur beim Ru V war dieser Unterschied größer, da hier der Siedepunkt höher, nämlich bei 173° lag. Damit ergeben sich bei Drucksteigerung von 15 auf 30 atü folgende Ausbeuteverminderungen für die HF-Fraktion: für gemischtbasische Benzine ca. 2 %, für paraffinbasische ca. 4 %. Immerhin ist damit die Verringerung der Ausbeute durch Druckerhöhung geringer als in den außenbeheizten Öfen.

Wesentliche Vorteile der bei höheren Drucken durchgeführten Versuche waren eine geringere Koksbildung und eine bedeutende Verlängerung der Reaktionsperiode. Diese Vorteile traten bei naphthenischen Benzinen am deutlichsten in Erscheinung, während bei paraffinischen die Verringerung der Koksabscheidung nicht immer klar zu erkennen war.

Ein weiterer Vorteil des höheren Druckes war der niedrigere Olefingehalt in der HF-Fraktion.

Nach sorgfältiger Abwägung der Vor- und Nachteile, die bei der Durchführung des HF-Prozesses in einem unbeheizten Schachtofen bei verschiedenen Druckstufen auftreten, muß bei naphthenischen Benzinen ein Druck um 30 atü, bei gemischtbasischen und paraffinischen aber ein Druck um 15 atü als der günstigste angesprochen werden. Unter Einhaltung des günstigsten Druckes ließen sich beim naphthenischen Vorhydrierungsbenzin 76,5 - 78,5 Gew.%, bei einem gemischtbasischen rum. Benzin (bei einem Siedeendpunkt von 165°) 74 - 75 % und bei einem paraffinbasischen rum. Benzin 71 - 73 % HF-Fraktionsausbeute erzielen, wobei der Aromatengehalt in der HF-Fraktion ca. 60 Vol% beträgt. Die Kreislaufgasmenge muß hierbei mindestens 500 l/l Öl/Stunde betragen. Im Interesse eines geringeren Temperaturabfalls im Ofen und einer geringeren Koksabscheidung ist es jedoch zweckmäßig, eine höhere Gasmenge (bis zu 1000 l/Öl/Stunde) zu wählen. Die erforderlichen Ofeneingangstemperaturen betrugen zu Beginn der Reaktion ca. 27 - 28 mV. Die Temperatursteigerung brauchte bei den naphthenischen Benzinen (z.B. Vorhydrierungsbenzin) infolge der geringen Koksabscheidungen nur langsam vorgenommen werden. So ließen sich z.B. mit einer Temperatursteigerung um 1 mV bei 0,6 v/v/h Belastung ohne weiteres Reaktions-

x) Ein gemischtbasisches Benzin von geeignetem Siederverlauf (ca. 20 Vol% bis 100° siedend) stand leider zu der Zeit, als die Versuche im unbeheizten Ofen durchgeführt wurden, nicht zur Verfügung).

zeiten von 40 Stunden erzielen. Bei gemischtbasischen und paraffinischen Benzinen waren infolge größerer Koksabscheidungen schnellere Temperatursteigerungen und höhere Endtemperaturen erforderlich. So konnten bei gemischtbasischen Benzinen bei 0,6 v/v/h Belastung mit einer Temperatursteigerung um 1 mV Reaktionszeiten von ca. 17 Stunden, bei paraffinbasischen Benzinen mit einer Temperatursteigerung von 1,5 mV Reaktionszeiten von ca. 12 Stunden erreicht werden. Die Herstellung von aromatenreicheren HF-Fraktionen mit einem Aromatengehalt von 65 - 70 % (entspricht einem Aromatengehalt von 55 - 60 % im HF-Benzin) war daher im letzten Fall infolge der hohen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten nicht möglich.

Auch bei naphthenischen Ausgangsbenzinen ist es zweckmäßig, bei der HF-Fraktion nicht über einen Aromatengehalt von 63 Vol% zu gehen. Eine Einstellung des gewünschten Aromatengehaltes im HF-Benzin kann für einen Aromatengehalt von über 50 Vol% besser durch Variation der vorher aus dem Rohbenzin zu entfernenden Leichtbenzinmenge erreicht werden. Ein Überblick über die verschiedenen Leichtbenzinmengen, die je nach der chemischen Zusammensetzung des Benzins herausgeschnitten werden müßten, die dabei erzielten HF-Benzinausbeuten und den Aromatengehalt des HF-Benzins gibt die Tabelle 19. In der Tabelle wurde vorausgesetzt, daß jedes Ausgangsbenzin einen normalen Siedeverlauf besitzt, d.h. nach Engler-Analyse ca. 20 Vol% maximal aber 25 Vol% bis 100° siedend.

Für zwei Fälle, nämlich Vorhydrierungsbenzin und ein paraffinbasisches Benzin vom Anilinpunkt 50 - 51°, wurden die in der Schachtofenanlage erreichbaren Ausbeuten in Abhängigkeit vom Gehalt an Olefinen + Aromaten in den Bildern 3a und 4a dargestellt.

Die Zusammensetzung der gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurde durch Stockanalyse oder Destillation in der Leuna-Kolonne bestimmt und in den Tabellen als Wasserstoff, Trockengas ($C_1 + C_2$) und Treibgas ($C_3 + C_4$) zusammengefaßt. Da bei den Versuchen die Arbeitsbedingungen meistens variiert wurden, ergibt sich aus den Tabellen kein klares Bild über die Gaszusammensetzung. Für die Herstellung einer HF-Fraktion mit 60 Vol% Aromaten können folgende Durchschnittswerte über die Verteilung der einzelnen Komponenten im Gas angegeben werden.

	Vorhydrierungsbi Leuna	Paraffinbasisches rumänisches Benzin (50-51°)
Wasserstoff (Gew.%)	9 - 10 %	6 - 7 %
C_1 "	17 - 19 %	14 - 20 %
C_2 "	25 - 27 %	20 - 28 %
C_3 "	24 - 29 %	25 - 33 %
i-C_4 "	6,5-8,5 %	6,5-9,5 %
n-C_4 "	11 - 15 %	13 - 18 %

d) Wärmetönung

Die Wärmetönung kann aus dem Temperaturabfall in den einzelnen Öfen berechnet werden. Infolge der größeren Spaltung ist die negative Wärmetönung bei der Durchführung des HF-Prozesses im unbeheizten Schachtofen bedeutend geringer als in einem außenbeheizten Ofen. Es ergaben sich bei den verschiedenen Produkten und Drucken folgende Wärmetönungen:

	15 atü	30 atü	50 atü
Vorhydrierungsbenzin	-130 bis -140 Kcal	-100 bis -110 Kcal	-60 bis -70 Kcal
gemischtbasisches rumänisches Benzin		-100 bis -110 Kcal	-60 bis -70 Kcal
paraffinbasisches rumänisches Benzin		- 80 bis 100 "	

100001174

Die angegebenen Wärmetönungswerte gelten jedoch nur für den Anfang einer jeden Reaktionsperiode. Da die Ofeneingangstemperaturen durch das Abklingen des Kontaktes bedingt allmählich gesteigert werden müssen, wird auch der Reaktionsverlauf immer ungünstiger. Dies äußert sich vor allen Dingen darin, daß die Spaltreaktion immer mehr in den Vordergrund tritt, wodurch auch die Gasbildung ständig erhöht wird. Diese ungünstige Beeinflussung der Produktverteilung läßt sich gut an Hand der Wärmetönung und Kreislaufgasdichte verfolgen. Die negative Wärmetönung nimmt im Verlauf einer Reaktionsperiode um ca. 20 - 30 % ab. Diese Abnahme der Wärmetönung erklärt sich aus der bereits oben erwähnten Zunahme der exothermen hydrierenden Spaltung. Andererseits wird durch die Spaltung die Gasdichte im gleichen Maße gesteigert, wie die Wärmetönung abnimmt. Kreislaufgasdichte und Wärmetönung sind deshalb auch ein Kriterium für die Produktverteilung. Die Länge der Reaktionsperiode wird meistens nach der Zunahme der Kreislaufgasdichte bemessen. Ist letztere um einen bestimmten Betrag (0,05 - 0,1) angestiegen, so wird der Versuch abgebrochen, da sonst die Produktverteilung zu schlecht wird. Die Verringerung der Ausbeute an flüssigem Anfall und die höhere Gasbildung mit zunehmender Versuchsdauer ist auch bei einigen in den Tabellen 17 und 18 aufgeführten Versuchen deutlich zu erkennen. So fällt z.B. die Anfallausbeute beim Vorhydrierungsbenzin bei 50 atü (siehe Tabelle 17) bei einer Verlängerung der Reaktionsperiode von 21 Stunden auf 78 Stunden um 5,5 %, bei Ru IX und 15 atü (siehe Tabelle 18) bei einer Verlängerung der Reaktionsperiode von 11 auf 17 Stunden um 3,9 % ab.

e) Regeneration

Das Abbrennen der koksartigen Ablagerungen auf dem Kontakt wurde mit einem Stickstoff-Luftgemisch bei 15 atü im geraden Durchgang durchgeführt. Die Luft-Dosierung erfolgte in jedem Ofen für sich, so daß alle drei Öfen gleichzeitig regeneriert wurden. Dies war allerdings nur dadurch möglich, daß während des größten Teiles der Brennperiode in jedem Ofen der Sauerstoff restlos verbraucht wurde und die erzeugte Wärmemenge zwischen den Ofen in das zur Zwischen-Aufheizung vorgesehenen Bleibad abgeführt wurde. Die für jeden Ofen erforderliche Sauerstoffkonzentration war über den größten Teil der Brennperiode gering (um 1 %). Der Koks brennt dabei, abgesehen von den ersten 10 - 20 % der Regeneration, über den ganzen Ofen gleichzeitig ab, d.h., die höhste Temperatur wird erst am Ofenausgang erreicht. Wenn der größte Teil (ca. 80 %) des Kokses verbrannt ist, wird der Sauerstoff nicht mehr restlos verbraucht und die Temperaturen im Ofen beginnen zu fallen. Falls der "Sauerstoffdurchbruch" in einem Ofen früher als in den anderen erfolgt, muß Luftzugabe reduziert werden, da sonst der nächst folgende Ofen eine höhere Sauerstoffkonzentration bekommt, wodurch die Temperatur über das zulässige Maß hinaus gesteigert wird. Ist in allen drei Öfen der Sauerstoffdurchbruch erfolgt, so wird der Sauerstoffgehalt im Regenerationsgasgemisch schnell auf ca. 5 % gesteigert und die Ofeneingangstemperatur im Ofen auf 25 mV oder auch bis auf die zur Reaktion erforderlichen Temperaturen erhöht. Dadurch werden die letzten Koksreste vom Kontakt entfernt. Dies war jedoch nur erforderlich, weil in der Versuchsanlage die Rohprodukte und Fahrbedingungen dauernd variiert wurden. In einem laufenden Betrieb braucht diese Restkoksmenge, wenn die Reaktionsperiode genügend lang ist, wahrscheinlich nicht entfernt zu werden, da die Aktivität und die Versuchsdauer dadurch nur wenig vermindert werden. Andererseits muß am Schluß der Regenerationsperiode immer die zu Beginn der Reaktion erforderliche Temperatur eingestellt werden, wozu natürlich ebenso gut ein sauerstoffhaltiges Gas wie ein Inertgas angewandt werden kann.

Die Regenerationsbedingungen waren bei den Versuchen oft sehr verschieden. Um einen Überblick über die für jeden Versuch erforderlichen Regenerationszeiten zu bekommen, wurden deshalb folgende Regenerationsbedingungen einheitlich für jeden Ofen zugrunde gelegt und die im Versuch erhaltenen Zeiten, falls sie nicht unter den gleichen Bedingungen erhalten wurden, auf diese umgerechnet.

Druck 15 atü; Regenerationsgasmenge 1000 l/l Kontakt/h Ofeneingangstemperatur 400°C; zulässige Höchsttemperatur im Ofen 550°C

Da die Koksmenge in den drei Öfen nicht immer gleich ist, richtet sich die Regenerationszeit nach dem Ofen mit der größten Koksmenge. Die Koksverteilung auf die einzelnen Öfen hängt von dem Kontakteinbau, dem behandelten Rohbenzin und den Fahrbedingungen ab. Da hier also viele Faktoren eine Rolle spielen, läßt sich aus den in der Tabelle 17 und 18 aufgeführten Werten kein klares Bild gewinnen. In den meisten Fällen, besonders bei dem letzten Kontakteinbau (siehe Tabelle 18), mußte mit Schwankungen von 10 - 30 % in der Koksverteilung gerechnet werden, wobei die niedrigste Koksabscheidung im ersten Ofen, die höchste im dritten Ofen zu verzeichnen war.

Zu der zur Abtrennung des Kokses erforderlichen Zeit kommen als unproduktive Zeiten noch die Spülzeiten und die zum Einfahren der Temperaturen benötigten Zeiten hinzu. Bei der Versuchsapparatur waren hierfür natürlich längere Zeiten erforderlich als bei einer zukünftigen Großanlage zu erwarten waren. In Angleichung an eine solche wurden die Zeiten folgendermaßen bemessen: Kreislaufgasspülung nach der Reaktion 1/2 Stunde, Inertgasspülung vor der Regeneration (mit dem 5-fachen Volumen der Apparatur) 1 Stunde, Einfahren der Temperatur nach der Brennperiode 1 Stunde, Inertgasspülung nach der Regeneration (Menge wie oben) 1 Stunde, Kreislaufgasspülung vor der Reaktion 1/2 Stunde. Die hier aufgeführten Zeiten und die Brennzeiten ergeben summarisch die sogenannte Regenerationszeit. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, ergibt sich bei stark naphthenischen Benzinen bei 0,6 v/v/h (0,45 kg/v/h) Belastung und dem für die Produktverteilung günstigsten Druck (30 atü) ein außerordentlich günstiges Verhältnis von Reaktions- zu Regenerationszeit (4 bis 5 : 1). Bei den paraffinbasischen oder gemischtbasischen Benzinen mit hohem Leichtbenzingehalt war natürlich infolge höherer Koksbildung dieses Verhältnis erheblich ungünstiger (1,1 - 2,5 : 1). Bei höherer Belastung (z.B. 0,75 - 0,8 v/v/h = 0,55 - 0,6 kg/v/h) würde also bei solchen Benzinen in vielen Fällen ein Verhältnis von 1 : 1 zu erwarten sein.

2) Gasbeheizter Röhrenofen

Wie im vorhergehenden Kapitel erläutert wurde, sind die in den kleinen elektrisch beheizten Versuchsöfen erzielten Ergebnisse vor allen Dingen hinsichtlich der Benzinausbeute erheblich besser als die in der unbeheizten Schachtofenanlage. Es schien deshalb besonders erfolgversprechend zu sein, auch für die technische Durchführung des HF-Prozesses ein Ofenprinzip zu wählen, bei dem es möglich war, an jeder Stelle des Ofens den erforderlichen Wärmebedarf zuzuführen und so eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung über dem Kontakt unter Vermeidung jeglicher Überhitzung des Produktes am Ofeneingang zu ermöglichen. Ein in dieser Hinsicht geeignetes Ofenprinzip wäre ein gasbeheizter Röhrenofen. Zwar sprechen gegen seine technische Anwendung zunächst erhebliche Bedenken: Ungleichmäßige Kontaktfüllung der einzelnen Rohre, dadurch ungleichmäßige Gasverteilung; dadurch weiterhin ungleichmäßiger Reaktionsablauf, verschiedene Koksbildung und schließlich unkontrollierbare Kontaktregeneration; weiterhin: schwierigere Konstruktion und höherer Preis als Schachtofen. Trotzdem veranlaßten uns seine möglichen reaktionschemischen Vorteile, ein solches technisches Aggregat versuchsmäßig zu untersuchen. Die in der folgend beschriebenen Versuchsanlage erzielten Ergebnisse zerstreutendann bald alle obigen Bedenken.

100001176

a) Arbeits- und Betriebsweise

Die Bauart des Röhrenofens geht aus der beiligenden Skizze (siehe Skizze 2) hervor. In dem Röhrenofen sind 5 Rohre von je 90 mm Durchmesser und 5600 mm Länge vorhanden. Die Rohre befinden sich in einem gemauerten Rauchgaskanal von 700 mm Länge, 360 mm Breite und 4000 mm Höhe. Die Rohre sind oben und unten aus dem Rauchgaskanal herausgeführt, um die Verschlüsse nicht zu hohen Temperaturen auszusetzen. Die Anordnung der Rohre geht aus der Skizze hervor. Die Verteilung des Reaktionsgemisches auf die Rohre erfolgt außerhalb des Rauchgaskanals, um Überhitzungen des Produktes zu vermeiden. Das Gleiche gilt am Ofenausgang für die Ableitung des Reaktionsgemisches. Die Verschlüsse der Rohre sind zwecks geringen Platzbedarfes und geringerer Abstrahlung bajonettartig ausgebildet. Für den Eintritt des Reaktionsgasgemisches wurde ein äußeres Rohr gewählt, um den für gleichmäßige Verteilung ungünstigsten Fall herauszugreifen. Der Kontakt ist so im Ofen angeordnet, daß er sich nur im beheizten Teil des Ofens befindet. Die Verbrennung der Heizgase erfolgt in einer Brennkammer, in die zusätzlich kalte Luft eingeblasen wird, um das Rauchgas auf die zur Heizung des Ofens gewünschte Temperatur abzustimmen. In dem Rauchgaskanal des Ofens sind in gleichen Abständen Leitbleche angeordnet, die das Rauchgas im Kreuzstrom, also senkrecht, zu den Rohren lenken. Rauchgas und Reaktionsgasgemisch werden im Gleichstrom geführt, da der größte Wärmeverbrauch im Prozeß am Ofeneingang auftritt. Die Beiapparatur zum Ofen (siehe Skizze 1) ist die gleiche wie beim unbeheizten Schachtofen.

b) Temperatur und Reaktionsverlauf

Die Durchführung des HF Prozesses im Röhrenofen ergab, daß im Vergleich zum 4 l-Ofen eine höhere Anfangstemperatur und eine schnellere Temperatursteigerung erforderlich war, wodurch natürlich auch entweder nur kürzere Reaktionsperioden erzielt wurden oder bei gleicher Länge der Reaktionsperiode höhere Endtemperaturen erforderlich waren. Der Hauptgrund für die höheren Temperaturen war, wie sich bald herausstellte, die größere Kontaktkörnung im Röhrenofen. Die durchschnittliche Größe des Kontaktes im Röhrenofen betrug über den größten Teil der Versuche ca. 9 mm, während im 4 l-Ofen immer eine Kontaktkörnung von 3 - 6 mm eingebaut wurde. Wie durch Versuche mit verschiedener Kontaktkörnung in den elektrisch beheizten Kleinöfen nachgewiesen werden konnte (siehe Kontaktstudien), kann durch die kleinere Kontaktkörnung eine Senkung der Reaktionstemperatur um 10 - 15°C erzielt werden. Dieses Ergebnis konnte auch im Röhrenofen bestätigt werden, denn mit einem auf 3 - 7 mm zerkleinerten Pillen-Kontakt 5931 ließ sich auch hier gegenüber einem 9 mm Kontakt die oben aufgeführte Aktivitätssteigerung erreichen. Trotz dieser Herabsetzung der Temperatur waren jedoch noch immer etwas höhere Endtemperaturen als in den 4 l Öfen erforderlich. Wir müssen annehmen, daß diese Unterschiede auf dem größeren Rohrdurchmesser im Röhrenofen und die dadurch bedingte schlechtere Wärmeübertragung zurückzuführen sind. Die Temperaturverteilung im Röhrenofen war zu Beginn einer Reaktionsperiode niemals gleichmäßig, sondern am Ofeneingang um 10 - 20° niedriger als am Ausgang, obwohl der Vorheizer zunächst um ca. 1 mV höher gehalten wurde als das erste Element im Kontakt. Der Temperaturunterschied zwischen Ofeneingang und Ofenausgang ist jedoch nur zu Beginn der Reaktion so groß und wird mit fortschreitender Reaktionsperiode immer geringer. Bei einigen Produkten wird zum Schluß der Reaktionsperiode praktisch sogar eine gleichmäßige Temperaturverteilung erreicht. Der Temperaturunterschied zwischen Ofeneingang und Ofenausgang erklärt sich aus dem wesentlich höheren Wärmeverbrauch in der ersten Kontakthälfte, da hier

der größte Teil der Aromaten gebildet wird. Der unterschiedliche Wärmeverbrauch in den verschiedenen Kontaktzonen ist so groß, daß er nicht ausgeglichen werden konnte, obwohl durch die Rauchgase am Ofeneingang eine 3 mal so große Wärmemenge wie am Ofenausgang übertragen wurde (die Wärmeübertragung durch Berührung und Strahlung beträgt am Ofeneingang ca. 7230 Kcal/m^2, am Ofenausgang ca. 2430 Kcal/m^2). Einen Überblick über den Temperaturverlauf im Kontaktbett und im Rauchgas gibt das Bild 12b.

Spätere Versuche ergaben, daß es zur Erzielung einer möglichst günstigen Produktverteilung besser ist, die Ofeneingangstemperatur des Produktes niedriger zu wählen und über die ganze Reaktion einen Temperaturunterschied von ca. 2 mV zu erzwingen. Es konnte dadurch gegenüber der oben geschilderten Fahrweise eine Steigerung der HF-Fraktionsausbeute um ca. 2 Gew.% erzielt werden. Die höheren Temperaturen des Reaktionsproduktes am Ofeneintritt, die im ersten Kontaktteil zu einem Temperaturabfall führen, verursachen also auch hier wie beim unbeheizten Ofen eine Ausbeuteverminderung. Die Steigerung des Temperaturunterschiedes zwischen Eingang und Ausgang von 2 bis 4 mV bringt dagegen keine Verbesserung mehr mit sich. Die Nachteile dieser Fahrweise gegenüber der gleichmäßigen Temperaturverteilung sind die hohen Endtemperaturen im Kontakt und damit auch wahrscheinlich höhere Wandtemperaturen, wodurch die Grenze der zulässigen Materialbeanspruchung früher (d.h. also schon nach kürzeren Reaktionszeiten) erreicht wird. Der Temperaturunterschied soll deshalb nur so hoch gewählt werden, wie er zur Erzielung einer Maximalausbeute unbedingt erforderlich ist.

Die Temperaturverteilung über alle 5 Rohre ist bei Berücksichtigung der üblichen Fehlergrenzen in der Temperaturmessung annähernd gleich. Um den Anteil jedes Rohres an der Aromatenbildung zu überprüfen, wurden aus jedem Rohr Proben gezogen und in diesen der A.P. bestimmt. Es zeigten sich nur bei stückigem Kontakt merkliche Unterschiede im A.P., die allerdings auch dort nur max. 6° betrugen. Noch besser läßt sich die Gleichmäßigkeit des Reaktionsablaufes durch die nachfolgende Regeneration überprüfen. Bei einem sorgfältig eingebauten Pillenkontakt (jedes Rohr muß das gleiche Kontaktvolumen enthalten) sind die Temperaturkurven der Regeneration sowohl zeitlich wie in Bezug auf die erreichten Höchsttemperaturen völlig gleich. Nicht ganz so gut verhielt sich stückiger Kontakt, wo eine gleiche durchschnittliche Kontaktkörnung und damit auch eine gleiche Aktivität des Kontaktes oft in den fünf verschiedenen Rohren sehr schwer zu erreichen war. Bei einem technischen Ofen müßten deshalb auf jeden Fall gleichmäßige Formlinge verwendet werden. Bei einer gleichmäßig aktiven Kontaktfüllung von gleicher durchschnittlicher Korngröße ist nie ungleichmäßiges Arbeiten der verschiedenen Rohr beobachtet worden. Aber auch bei einem aus ungleichmäßigen Stücken bestehenden Kontakt wird ein praktisch gleichmäßiges Arbeiten der verschiedenen Rohre erzielt, wenn der Kontakt in jedem Rohr immer ausregeneriert wird. Unter diesen Umständen sind auch bei einem solchen Kontakt Störungen durch Versetzungen eines Rohres oder ungleichmäßiges Arbeiten mehrerer Rohre ausgeschlossen.

c) Versuchsergebnisse

Die im Rohrenofen über verschiedenen Kontakten erhaltenen Durchschnittsergebnisse wurden nach Kontakten geordnet in mehreren Tabellen (Tabelle 20 - 26) zusammengestellt. Nach dieser Zusammenstellung konnte man die im Röhrenofen verwendeten Kontakte ihrer Aktivität und ihrem Einfluß auf die Produktverteilung nach in 2 Gruppen einteilen. Zu der ersteren gehören die Kontakte 5436 (7 mm Pillen) und 5931 (aus 9 mm Pillen auf 3 - 7 mm zerkleinert), mit denen sich praktisch die gleichen Ergebnisse wie mit den aktivsten Kontakten im 4 l-Ofen erzielen lassen, zu der zweiten Gruppe die übrigen Kontakte (5436 9 mm Pillen, 5877 und 5931 in stückiger Form). Die letztere Gruppe hat bis auf den Kontakt 5436 auch bereits im 4 l-Ofen schon zu

100001178

schlechteren Ergebnissen geführt. Beim Kontakt 5436 (9 mm) muß berücksichtigt werden, daß er bereits vorher im Schachtofen ca. 1/2 Jahr bei hohen Temperaturen gearbeitet hat, also dadurch teilweise abgeklungen ist. Deshalb soll von dieser Gruppe in die folgende Betrachtung möglichst nur der stückige Kontakt 5931 einbezogen werden.

Auch im Röhrenofen zeigt sich deutlich der Einfluß der Pillengebung und der Korngröße des Kontaktes. Als aktivster Kontakt erwies sich deshalb ein auf 3 - 7 mm gebrochener Pillenkontakt 5931. Mit letzterem konnte in vielen Fällen sogar bessere Benzinausbeuten als im 4 l-Ofen erzielt werden, nur die Temperaturen waren aus den bereits im vorhergehenden Kapitel geschilderten Gründen höher und die Reaktionszeiten kürzer. Auch in Bezug auf die Versuchsbedingungen (Kreislaufgasmenge, Druck, Belastung) konnten die in den kleinen beheizten Einrohröfen gesammelten Erfahrungen fast durchweg bestätigt werden. So wurde z.B. bei einer Steigerung der Kreislaufgasmenge (siehe Tabelle 26) von 500 auf 1000 l/l Benzin eine Verminderung der Koksabscheidung auf die Hälfte erreicht.

Bei den Druckstudien wurde wiederum bei allen Kontakten festgestellt (siehe Tabelle 20 - 23 und 25), daß beim naphthenischen Vorhydrierungsbenzin ein Druck um 30 atü, bei paraffinischen und gemischtbasischen Benzinen dagegen ein solcher um 15 atü die günstigsten HF Benzinausbeuten liefert. In Bezug auf die Gasbildung ist mit steigendem Druck eine starke Verminderung der Wasserstoffabspaltung festzustellen, während alle gasförmigen Kohlenwasserstoffe (nicht ganz sicher beim CH_4) stark zunehmen.

Eine Steigerung der Belastung (siehe Tabelle 20 und 24) führt zu einer starken Verkürzung der Reaktionsperiode, dagegen waren keine merklichen Veränderungen in den Produktverteilungen festzustellen. In Bezug auf die Qualität ist wieder ein deutliches Ansteigen der Bromzahl bei höheren Belastungen zu beobachten.

Zur Erzielung einer möglichst hohen HF-Benzinausbeute empfiehlt es sich, eine um ca. 20 - 30° vom Ofeneingang zum Ausgang hin ansteigende Temperaturverteilung im Ofen zu wählen. Die günstigere Produktverteilung ist jedoch hierbei weniger auf eine gleichmäßigere Verteilung der Aromatenneubildung über dem Kontakt, als auf die Vermeidung der sonst bei gleichmäßiger Temperaturverteilung am Ofeneingang notwendigen Temperaturspitzen zurückzuführen.

Außerordentlich wichtig ist außerdem die richtige Bemessung der Länge der Reaktionsperiode. Sobald sich aus der Kreislaufgasdichte eine schnelle Steigerung der Vergasung ergibt, muß der Versuch abgebrochen werden. Ein Vergleich der Tabellen 24 - 26 zeigt, wie stark die Ausbeute selbst beim Vorhydrierungsbenzin bei richtiger Wahl der Länge der Reaktionsperiode und zweckmäßiger Temperaturverteilung gesteigert werden kann.

Bei den Versuchen im Röhrenofen wurden die verschiedenartigsten Benzine eingesetzt und zwar vom ausgesprochen paraffinischen bis zum naphthenischen Benzin. Die dabei erzielbaren Durchschnittsergebnisse wurden in Tabellen 20 - 26, die des günstigsten Kontaktes (auf 6 - 7 mm gebrochener Pillenkontakt 5931) außerdem noch in den Bildern 5 und 6a dargestellt. Danach lassen sich bei günstigster Fahrweise über den besten Kontakt folgende HF Benzinausbeuten (bezogen auf Rohbenzin) und folgende Reaktionsperioden bei 50 Vol% Aromaten und 0,6 kg/l/h Belastung erreichen.

paraffinbasisches straight run Benzin	A.P. 51-52	78-81 % HF-Bi,	13 - 15 h
gemischtbasisches " " "	A.P. 48-50	81,5-83 % HF-Bi,	15 h
naphthenbasisches " " "	A.P. 41-46	86-87 % HF-Bi,	18 - 20 h

Eine Sonderstellung nimmt wiederum das Vorhydrierungsbenzin ein und zwar hinsichtlich der HF Benzinausbeute (87 % bei 50 Vol% Aromaten), wie in Bezug auf Belastbarkeit und Länge der Reaktionsperiode (bei 1 kg/v/h 15 - 20 Stunden Reaktionsperiode).

Die Koksbildung ist ebenso gering wie in dem Kleinofen. Sie beträgt bei paraffinischen ca. 0,4 - 0,6, bei naphthenischen Benzinen ca. 0,2 Gew.% und sinkt sogar bei Vorhydrierungsbenzin auf unter 0,15 %.

Zu der Zusammensetzung des entstehenden Gases bei 60 Vol% Aromaten in der HF-Fraktion und dem oben zugrunde gelegten Kontakt ist folgendes zu sagen:

Die Wasserstoffabspaltung beträgt ca. 1,5 - 2,5 Gew.%.x) Die Methan- und Äthanbildung ist ungefähr gleich hoch und beträgt ca. 4 - 5,5 %.x) Die Propanbildung ist meistens etwas geringer (3 - 4 %)x). Am geringsten ist die Butanbildung, die sich auf ca. 1,5 - 4 %x) beläuft. In der Butanfraktion war ca. 2/3 Isobutan vorhanden. Beim Ru XIV wurde für 2 Versuche (Aromatengehalt im HF-Benzin von 50 und 55 Vol%) in der Tieftemperaturkolonne nach Koch-Hilberath die genaue Gaszusammensetzung ermittelt. Es ergaben sich folgende Werte:

Aromaten 50 Vol%	H_2	11,6	Gew.%	Aromaten 55 Vol%	H_2	9,3	Gew.%
	C_1	26,2	"		C_1	28,7	"
	C_2	22,8	"		C_2	23,6	"
	C_3	19,0	"		C_3	20,0	"
	i-C_4	7,6	"		i-C_4	8,2	"
	n-C_4	12,8	"		n-C_4	10,2	"

Beim Vorhydrierungsbenzin ist die Wasserstoffabspaltung etwas höher, die Bildung an gasförmigen Kohlenwasserstoffen dagegen nur ca. halb so groß wie in den vorher besprochenen Fällen. Die Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe ist der oben beschriebenen ungefähr gleichzusetzen.

Bei der Qualität des HF-Benzins fällt die im Vergleich zum 4 l-Ofen außerordentliche hohe Bromzahl auf. Letztere ist wahrscheinlich eine Folge der durch den größeren Rohrdurchmesser bedingten höheren Wandtemperaturen, die wiederum höhere Produkttemperaturen in der Nähe der Wand hervorrufen.

Die Abhängigkeit der HF-Benzin-Ausbeute vom Aromatengehalt wurde für verschiedene Benzine eingehend geprüft. Die Ausbeuteverminderung mit steigendem Aromatengehalt war, wie zu erwarten, bei naphthenischen Benzinen, wie z.B. Vorhydrierungsbenzin, am geringsten (ca. 0,8 Gew.% pro 1 Vol% Aromaten) und bei paraffinischen Benzinen am höchsten (ca. 1 - 1,2 Gew.%). Diese Zahlen gelten jedoch nur bis zu einem bestimmten Höchstaromatengehalt, der von der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsbenzins abhängig ist. Oberhalb dieses Aromatengehaltes nimmt der Ausbeuteverlust mit zunehmendem Aromatengehalt bedeutend schneller zu. Der Höchst-Aromatengehalt im HF-Benzin, der sich bei noch genügenden Ausbeuten erzielen läßt, beläuft sich bei naphthenischen Benzinen auf 60 - 63 Vol%, bei paraffinischen Benzinen auf 55 - 60 Vol%. Außerdem macht sich bei steigendem Aromatengehalt eine Zunahme der Koksbildung und eine starke Steigerung der Vergasung bemerkbar, wobei die Zunahme der einzelnen gasförmigen Kohlenwasserstoffe (CH_4 - C_4H_{10}) ungefähr im gleichstarken Maße erfolgt.

Mit steigendem Aromatengehalt müssen erheblich schärfere Arbeitsbedingungen gewählt werden. So mußte z.B. beim Vorhydrierungsbenzin bei einer Erhöhung des Aromatengehaltes von 50 auf 60 Vol% Durchschnittstemperatur um ca. 1 mV erhöht werden. Trotz der höheren Temperatur wurde die Reaktionsperiode außerordentlich stark verkürzt, was allerdings durch Zurücknahme der Belastung wenigstens teilweise wieder kompensiert werden konnte. Eine weitere Temperaturerhöhung und Verkürzung der Reaktionsperiode würde auch aus apparativen Gründen einer noch weiteren Erhöhung des Aromatengehaltes, als oben bereits als noch zulässig angegeben wurde, eine Grenze setzen. In diesem Zusammenhang soll auch darauf hingewiesen werden, daß die gleichen Gründe auch für eine Erhöhung des Durchsatzes über die in der Tabelle angegebenen Werte zu berücksichtigen wären, da die Belastungserhöhungen zu einer schnel-

x) Die Ausbeuten sind auf die eingespritzte Fraktion = 100 bezogen.

100001180

len Verkürzung der Reaktionszeiten bei gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionstemperatur führen.

d) Regenerationen

Die Regenerationszeiten sind bei Rohrenofen infolge der niedrigeren Koksmengen erheblich kürzer als beim Schachtofen und außerdem dadurch, daß man durch kälteres Rauchgas von außen Wärme abführen kann.

Regeneriert wurde wie im Schachtofen mit einem Stickstoff Luftgemisch bei einer Eintrittstemperatur von 400°. Die Regenerationsgas - Rauchgasmengen und die erzielten Brennzeiten wurden für eine Reihe von Versuchen in den Tabellen 25 - 26 aufgeführt. Die durchschnittliche Regenerationsmenge betrug 2500 l Gas/l Kontakt/h, während die Rauchgasmenge zwischen 3,7 m³ - 5,5 m³/l Kontakt schwankte. Nachdem die Hauptbrennperiode vorüber war, wurde der Ofen unter Luft bis auf 25 mV aufgeheizt und dabei 1 - 3 Stunden gehalten, um den Koks auf jeden Fall vollständig zu erfassen. Dies erwies sich bei der Vielgestaltigkeit unserer Versuche als unbedingt notwendig, um bei jedem Versuch eine gleichmäßige Aktivität des Kontaktes zu garantieren und damit überhaupt einen Vergleich zwischen den verschiedenen Benzinen zu ermöglichen. Eine merkbare Wärmetönung wurde jedoch bei richtiger Durchführung der Regeneration während dieser Nachregeneration nie beobachtet. Bei einer technischen Durchführung der Regeneration würde diese Nachregeneration wohl kaum erforderlich sein. Da aber der Ofen auch in diesem Fall wieder auf Reaktionstemperatur eingefahren werden müßte, würde dieser Vorgang zweckmäßig in Gegenwart von Luft erfolgen.

Das Einfahren der Reaktions- und Regenerationstemperaturen kann im Röhrenofen, da eine Wärmezu- bzw. -abführung von außen erfolgt, schneller vonstatten gehen. Zur Berechnung der Regenerationszeit wurden für Spülvorgänge und Nachregeneration folgende Zeiten überall einheitlich zugrunde gelegt.

Kreislaufgasspülen	0,5 h
Inertgasspülen I	0,75 h
Nachregeneration und Einfahren der Temperatur	1,0 h
Inertgasspülen II	0,75 h
Kreislaufgasspülen	0,5 h
	3,5 h

Mit Hilfe des oben angegebenen Wertes wurden dann die in den Tabellen aufgeführten Regenerationszeiten und das Reaktions- (Produktions-) zu Regenerations- (Nichtproduktions-) Verhältnis ausgerechnet. Es ergibt sich selbst bei paraffinbasischen Benzinen und scharfer Fahrweise noch ein außerordentlich günstiges Verhältnis (ca. 2 : 1).

Auf Grund dieser Verhältniszahlen wurden für paraffin-, gemischt- und naphthenische Benzine der Rohbenzineinsatz, die Produktion einer 21 m³-Anlage und die Leistungen für den Rohrenofen berechnet und in den Bildern 11 und 9a übersichtlich dargestellt. Es ergeben sich bei einem Aromatengehalt von 50 Vol% im HF Benzin folgende Leistungen: paraffinbasisches Benzin 0,3 - 0,35 kg/l/h, gemischtbasisches Benzin 0,36 - 0,42 kg/l/h, naphthenbasisches Benzin 0,5 - 0,6 kg Benzin/l Kontaktraum/h.

3) Kombination Rohrenofen - Schachtofen

Wie bereits in dem Kapitel über die Temperaturverteilung im Röhrenofen erläutert wurde, verteilt sich der Wärmeverbrauch beim HF-Prozeß nicht gleichmäßig über den Kontakt, sondern die Wärmetönung war am stärksten über die vordersten und am schwächsten über die hintersten Kontaktzonen. Faktoren, die diese Verteilung der Wärmetönung maßgeblich beeinflussen, waren die Temperaturverteilung, der Aromatengehalt in der HF-Fraktion und die Qualität des Ausgangsbenzins. Da über die beiden ersteren bereits vorher ein-

gehend berichtet wurde, soll hier nur auf Qualität des Ausgangsproduktes eingegangen werden.

Neben der starken endothermen Dehydrierung und Cyclisierungsreaktion verläuft als Nebenreaktion ein exothermer Prozeß, die spaltende Hydrierung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Letzterer ist im wesentlichen davon abhängig, ob genug leicht spaltbares Material, nämlich paraffinische Kohlenwasserstoffe, vorhanden sind. So erklärt es sich z.B., daß bei naphthenbasischen Benzinen mit geringen Mengen an solchen Kohlenwasserstoffen auch auf den hinteren Kontaktschichten die Spaltreaktion weniger in Erscheinung trat als die Dehydrierungsreaktion, mithin also die Wärmetönung noch immer endotherm war. Bei paraffinbasischen Benzinen schob sich dagegen mit Erhöhung des Aromatengehaltes die Spaltung immer mehr in den Vordergrund, wodurch ein wesentlicher Teil des Wärmeverbrauchs der Dehydrierung gedeckt werden konnte, die Reaktion also in den letzten Kontaktschichten nur noch sehr schwach endotherm war.

Bei einem solchen Verlauf lag der Gedanke nahe, den Teil des Prozesses, der nur eine geringe Wärmetönung besaß, in einem billigeren Ofenaggregat als dem Röhrenofen durchzuführen. Es wurde deshalb versucht, den Röhrenofen mit einem kleineren hintergeschalteten Schachtofen zu kombinieren. Hierbei wies der Röhrenofen 2/3, der Schachtofen 1/3 der gesamten Kontaktmenge auf. Die Versuche wurden mit dem naphthenbasischen Vorhydrierungsbenzin und einem gemischtbasischen rumänischen Benzin (Ru XV) durchgeführt, wobei in jedem Fall danach gestrebt wurde, die Temperaturen im Röhrenofen möglichst stark auseinander zu ziehen, d.h., also bei niedrigen Ofeneingangstemperaturen den Ofen mit mindestens um 30° höherer Temperatur zu verlassen. Trotz der dadurch erreichten hohen Temperaturen am Schachtofeneingang konnte beim Vorhydrierungsbenzin ohne Zwischenaufheizung zwischen Röhrenofen und Schachtofen keine merkliche zusätzliche Aromatenneubildung im Schachtofen erreicht werden, sondern nur eine raffinierende Wirkung, die in einer Herabsetzung der Bromzahl in der HF-Fraktion zum Ausdruck kam. Die Ursache für das Versagen des Schachtofens besteht - wie schon erwähnt - in der auch im letzten Kontaktdrittel noch starken Endothermie des HF-Prozesses bei naphthenischen Benzinen. Für eine Aromatenneubildung von 5 - 10 % war bei diesem Benzin eine um 1 - 2 mV höhere Eingangstemperatur im Schachtofen erforderlich. Der hierfür erforderliche Zwischenaufheizer würde jedoch wieder eine Verteuerung der kombinierten Ofenaggregate mit sich bringen. Außerdem wird durch die Verlegung von einem Teil der Aromatenneubildung in den Schachtofen eine Verminderung der HF-Fraktionsausbeute um ca. 2 % bewirkt. Im Gegensatz dazu ließ sich beim rumänischen Benzin ein recht guter Erfolg (siehe Tabelle 25) erzielen. Die zusätzliche Leistung, die sich ohne Zwischenaufheizung bei einem solchen Benzin im Schachtofen erreichen läßt, kommt am besten im Unterschied zwischen dem Anilinpunkt und Aromatengehalt vor und hinter dem Schachtofen zum Ausdruck.

	vor dem Schachtofen		hinter dem Schachtofen	
	A.P.	Arom.(Vol%)	A.P.	Arom.(Vol%)
Versuch 318	+5,5°	49,5	-12,1°	59
" 333	-0,3°	52	-12,5	60
" 332	-5,3°	54	-16,8	62,5

Die Versuche konnten mit der gleichen Belastung und über die gleiche Reaktionszeit wie im Röhrenofen durchgeführt werden. Der Temperaturabfall im Schachtofen war nur geringfügig und gab damit auch die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten des gemischtbasischen Benzins gegenüber dem vorher besprochenen naphthenbasischen Benzin. Eine merkliche Verringerung der Benzinausbeute konnte nicht beobachtet werden.

Das Ergebnis der Versuche mit einer Kombination von Röhrenofen und Schachtofen ohne Zwischenaufheizung läßt sich also dahingehend zusammenfassen,

100001182

daß bei gemischtbasischen und paraffinbasischen Benzinen ohne merkliche Leistungsverminderung ein Drittel des Kontaktes in einem Schachtofen untergebracht werden kann, während beim naphthenbasischen Benzin im Schachtofen keine zusätzliche Aromatenneubildung erreicht werden kann.

4) Gegenüberstellung: Schachtofen und Röhrenofen

Bei der Durchführung der HF-Versuche im halbtechnischen Maßstab mußte eine Durchführungsform gewählt werden, die der stark endothermen Wärmetönung des Prozesses Rechnung trägt. Es wurden zwei technisch mögliche Ausführungsarten ausgeprüft:

1. ein Schachtofensystem mit 3 unbeheizten Öfen, entsprechend Zwischenvorheizern und 3 verschieden aktiven Kontakten,

2. ein Röhrenofen.

Die Versuche ergaben, daß es nur im Röhrenofen möglich war, praktisch die gleichen Benzinausbeuten wie im elektrisch beheizten Einrohr-Versuchsofen bei geringen Qualitätsunterschieden (z.B. Bromzahl) zu erzielen. In der Schachtofenanlage, die zunächst in apparativer Hinsicht Vorteile zu bieten schien, da hier ein einfaches und billiges Ofenaggregat zur Anwendung kam, zeigten sich bei der Durchführung der Versuche erhebliche Nachteile. Solche Nachteile gegenüber den außen beheizten Öfen waren z.B. ein Verminderung der HF-Benzinausbeute um 4 - 5 % (vergl. Bild 3 und 4a mit 1 und 2a bzw. 5 und 6a), höhere Koksbildung und dadurch bedingt, eine Verkürzung der Reaktionszeit und ein ungünstiges Reaktions-(Produktions-) zu Regenerations- (nichtproduktions)-Verhältnis. So mußte z.B. für die Anlage in Moosbierbaum, wo für die erste Ausbaustufe dieses Ofenprinzip zur Anwendung kam, ein Zeitenverhältnis von 1 : 1 gewählt werden, vor allen Dingen auch deshalb, weil hier paraffinbasische Erdölbenzine verarbeitet werden sollten. Eine Anpassung einer solchen Anlage mit einem festen Zeitenverhältnis an verschiedene Rohbenzinqualitäten kann durch Variation der Belastung weitgehend erreicht werden. Der Vorteil des Röhrenofens gegenüber dem Schachtofen besteht nicht nur in der um 4 - 5 % besseren HF-Benzinausbeute, sondern auch in der wesentlich niedrigeren Koksbildung und der Möglichkeit einer Wärmeabführung während der Regeneration mit Hilfe der Rauchgase, so daß dadurch die unproduktive Zeit erheblich abgekürzt wird. Infolgedessen sind auch im Röhrenofen um ca. 75 % höhere Leistungen (kg Benzin/l Kontakt/h) zu erzielen (siehe Bild 8a). Am besten kann der Leistungsunterschied zwischen Röhren- und Schachtofen durch die in beiden Systemen erreichbare Produktion veranschaulicht werden. In den Bildern 9 - 10a wird ein Überblick über den Rohbenzineinsatz und die HF-Benzin-Produktion bei Anwendung verschiedener Rohbenzine und verschiedener Qualität im fertigen HF-Benzin gegeben. Ein Vergleich beider Bilder zeigt, daß Einsatz und Produktion beim Röhrenofen um 70 - 80 % höher sind als beim Schachtofen. Nach diesen Ergebnissen muß also der Röhrenofen als die günstigere technische Durchführungsform für den HF-Prozeß angesprochen werden. Eine Verbilligung des Röhrenofenaggregates kann durch Nachschaltung des Schachtofens erreicht werden, der aber zweckmäßiger Weise nicht mehr als die Hälfte der Kapazität des Röhrenofens aufweisen soll. Eine solche Kombination hat sich bisher bei gemischt- und paraffinbasischen Benzinen bewährt.

) HF-Versuche mit reinen Kohlenwasserstoffen

1) Produktverteilung und Einfluß der Arbeitsbedingungen

Um besseren Einblick in den Chemismus des HF-Prozesses zu gewinnen, wurden Versuche mit reinen Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Diese Untersuchungen sollten nicht dazu dienen, die jeweils günstigen Arbeitsbedingungen für die Überführung der reinen Kohlenwasserstoffe in aromatische Kohlenwasserstoffe zu ermitteln, sondern einen Aufschluß über ihr Verhalten im HF-Verfahren

geben. Da von diesen meistens nur geringe Mengen zur Verfügung standen, wurden diese Versuche in den kleinen zur Kontaktausprüfung benutzten Öfen und unter den in diesen üblichen Versuchsbedingungen (Kurzversuche bei 15 atü, 460 - 480°, mit Wasserstoff im geraden Durchgang, über einen Al_2O_3-MoO_3-Kontakt) durchgeführt. In einigen Fällen wurden auch Vergleichsversuche bei niedrigerem Druck (5 atü) vorgenommen. Folgende Kohlenwasserstoffe wurden untersucht:

1. Naphthenische Kohlenwasserstoffe: Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Methylcyclopentan.
2. Paraffinische Kohlenwasserstoffe: Dimethylbutan, Methylpentan, n-Hexan, n-Heptan, i-Oktan und eine Kogasinfraktion 100 - 200°.

Über Produktverteilung und erzielbarem Aromatengehalt ergibt sich aus den Versuchsergebnissen (Tabelle 29, 30 und 31) folgendes Bild:

Bei naphthenischen Kohlenwasserstoffen erhält man bei 5 und 15 atü annähernd die gleichen Ausbeuten an flüssigem Anfall mit gleichem Aromatengehalt. Die Koksabscheidungen waren bei 5 atü am größten. Von den untersuchten naphthenischen Kohlenwasserstoffen verhalten sich erwartungsgemäß die 6-Ring-Naphthene weitaus am günstigsten (74 - 92 Vol% Aromaten im Anfall). Dagegen ergab das Methylcyclopentan auch bei einer um 10° höheren Reaktionstemperatur nur ca. 26,5 Vol% Aromaten. Bei diesen verschiedenen Aromatengehalten waren in beiden Fällen die Ausbeuten praktisch gleich. Deutliche Unterschiede zwischen 5-Ring- und 6-Ring-Naphthenen zeigen sich vor allen Dingen in der Koksabscheidung, die bei dem Methylcyclopentan trotz niedrigerer Aromatenbildung 4 Mal so groß wie bei einem 6-Ring-Naphthen von gleicher Molekülgröße war. Mit höherem Siedepunkt des Naphthens gestaltet sich die Aromatenbildung immer leichter. So konnte z.B. bei praktisch unveränderter Ausbeute (88,3 - 87,4 Gew.% flüssiger Anfall) der Prozentgehalt an Aromaten bei der HF-Behandlung von Dimethylcyclohexan gegenüber Cyclohexan von 74 auf 92,5 Vol% gesteigert werden.

Bei paraffinischen Kohlenwasserstoffen war mit steigendem Druck (von 5 auf 15 atü) ein sehr starkes Abklingen der Ausbeute an flüssigem Anfall festzustellen (siehe Tabelle 29). Der Aromatengehalt war zu Beginn der Reaktionsperiode bei den bei niedrigerem Druck durchgeführten Versuchen (5 atü) am höchsten, nahm jedoch mit zunehmender Reaktionsdauer ziemlich schnell ab, so daß bereits nach ca. 3 Stunden die Aromatenbildung bei 5 atü nur noch ebenso groß wie die bei 15 atü war. In Bezug auf die Koksabscheidung waren jedoch bei verschiedenen Drucken keine merklichen Unterschiede festzustellen. Die paraffinischen Kohlenwasserstoffe verhalten sich bei der Aromatisierung noch schlechter als die 5-Ring-Naphthene, da bei gleicher Ausbeute an flüssigem Anfall die Aromatenbildung noch geringer war als bei diesen. Der Grund hierfür ist die leichte Spaltbarkeit der paraffinischen Kohlenwasserstoffe bei der für die Aromatenbildung erforderlichen Temperatur. Diese Spaltreaktion wird durch einen höheren Druck in Gegenwart von Wasserstoff noch erheblich beschleunigt. Andererseits wird die Aromatenbildung, bei der pro Mol Kohlenwasserstoff 4 Mol Wasserstoff abgespalten werden müssen, durch eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes zurückgedrängt. Eine Cyclisierung bei höheren Wasserstoffdrucken erscheint sogar fast unmöglich, wenn man als Zwischenprodukt für diese Reaktion ein Olefin annimt. (Z.B. folgender Reaktionsmechanismus: Paraffin $\longrightarrow$ Olefin + H_2 $\longrightarrow$ Alkylcyclohexen + 2 H_2 $\longrightarrow$ aromatischer Kohlenwasserstoff + 4 H_2)x)

x) Pitkathly u. Steiner; Trans.Far.Soc. 35 (1939) S.980, Luyten u.Vlieghere: Natur.wiss.Zeitschr. 24 (1942) S. 79 - 91

100001184

So ist also bei paraffinischen Kohlenwasserstoffen bei einem Druck von 15 atü die Spaltreaktion nicht mehr als Neben- sondern als Hauptreaktion anzusprechen, denn in allen Fällen war im Reaktionsprodukt der Prozentsatz an Spaltprodukten höher als der an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Versuche mit reinen Kohlenwasserstoffen bestätigen die bereits bei den Produktstudien mit verschiedenen Benzinen gemachten Erfahrungen. Am günstigsten für den HF-Prozeß müssen sich Benzine mit hohem Gehalt an naphthenischen Kohlenwasserstoffen, am ungünstigsten solche, die vorwiegend aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehen, verhalten. Bei paraffinischen Benzinen ist die Anwendung eines zu hohen Druckes (über 15 atü) mit einer starken Ausbeuteverminderung verbunden. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe über dem HF-Kontakt teilweise verändert werden. Die Hauptreaktion besteht in einer Entmethylierung der Alkylbenzole, die in untergeordnetem Maße von einer gleichzeitigen Bildung höhersiedender Alkylbenzole begleitet ist. Die Spaltung der Aromaten ist bei 15 atü noch verhältnismäßig gering, dagegen tritt bei 50 atü schon ein merklicher Umsatz ein. So konnte z.B. beim Xylol bei 50 atü, 27 mV und 0,6 v/v/h Durchsatz eine Aufspaltung von ca. 50 % erreicht werden, während in den nicht aufgespaltenen Anteilen ein geringer Prozentsatz an über dem Xylol siedende Aromaten gebildet wurde.

2) Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und Rückschluß auf den Chemismus des HF-Verfahrens

Die bei der HF-Behandlung von reinen Kohlenwasserstoffen anfallenden flüssigen Reaktionsprodukte wurden mit Propan und Schwefeldioxyd in einen aromatischen Extrakt und ein paraffinisch-naphthenisches Raffinat zerlegt. Raffinat und Extrakt wurden dann in einer analytischen Kolonne (Jansen-Kolonne) einer Feinfraktionierung unterworfen. Aus Siedeverlauf und Brechungsindex der einzelnen Fraktion wurde dann die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte annähernd festgestellt. Die Ermittlung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe konnte im Raffinat nur bis zum Oktansiedebereich einigermaßen zuverlässig durchgeführt werden. Fraktionen, bei denen nicht festzustellen war, ob es sich z.B. um 5- oder 6-Ring-Naphthene oder um einfach oder mehrfach verzweigte Paraffine handelt, wurden in den Tabellen als Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe aufgeführt. Die Olefine, die bei allen Versuchen nur in geringen Prozentsätzen vorhanden waren und sich nach der Extraktion vorwiegend im Extrakt befanden, wurden bei den Untersuchungen nicht berücksichtigt. In den Tabellen 32 und 33 wird eine Zusammenstellung der Reaktionsprodukte gegeben. Hieraus können folgende Rückschlüsse über den Verlauf der HF-Reaktion bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen gezogen werden.

Naphthene:

Bei den 6-Ring-Naphthenen ist diese Kohlenwasserstoffgruppe fast restlos aus dem Reaktionsprodukt verschwunden. Der größte Teil der 6-Ring-Naphthene geht in aromatische Kohlenwasserstoffe derselben Molekülgröße über. Jedoch treten bei höhersiedenen Naphthenen, z.B. Dimethylcyclohexan, schon merkliche Mengen (ca. 7 %) niedriger siedener Aromaten (Toluol und wenig Benzol) auf, die entweder durch Entmethylierung des ursprünglich vorhandenen Naphthens oder des neu gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffs entstanden sind. Der kleinere Teil der 6-Ring-Naphthene wird durch Isomerisierung und Spaltung in 5-Ring-Naphthene und Paraffine überführt. Die Isomerisierung zu 5-Ring-Naphthenen tritt besonders bei kleineren Molekülgrößen in Erscheinung. So werden z.B. beim Cyclohexan 12 - 13 % Methylcyclopentan gebildet. Da die Aromatisierung der 5-Ring-Naphthene aber außerordentlich viel schwieriger ist, wird durch diese Isomerisierung zu 5-Ring-Naphthenen die Aromatisierung je nach der Molekülgröße des Naphthens verschieden stark abgebremst und zwar, da die Isomerisierung bei höherem Molekulargewicht stark nachläßt, bei höhersiedenden Naphthenen am wenigsten. Hierdurch erklärt sich auch die höhere Aromatenausbeute bei

der Behandlung höhersiedender Naphthene, z.B. Dimethylcyclohexan gegenüber niedrigersiedender, z.B. Cyclohexan. Außer 5-Ring-Naphthenen desselben Molekulargewichts findet man auch niedrigersiedende vor, die entweder durch Entmethylierung von ursprünglich vorhandenen 6-Ring-Naphthenen oder von neu gebildeten 5-Ring-Naphthenen entstanden sein können. Eine weitere Isomerisierungsreaktion ist die Ringaufspaltung der 6-Ring-Naphthene, die scheinbar unabhängig von der Molekülgröße ist und ca. 2 - 4 % betrug. Die so gebildeten Paraffine unterliegen wieder teilweise einer Spaltung, wodurch Paraffine von niedrigerem Molekulargewicht als die ursprünglich vorhandenen 6-Ring-Naphthene (insbesondere auch gasförmige) entstehen. Bei den im flüssigen Anfall vorhandenen Paraffin-Kohlenwasserstoffen überwiegen die verzweigten. Bei den Naphthenen mit Seitenkette scheint die Ringaufspaltung kaum an dem mit der Methylgruppe versehenen Kohlenstoffatom stattzufinden. Infolgedessen sind auch z.B. beim Methylcyclohexan die Anteile an gebildetem n-Heptan sehr gering.x)

Bei dem untersuchten 5-Ring-Naphthen (Methylcyclopentan) scheint der Aromatenbildung zunächst eine Isomerisierung zum 6-Ring-Naphthen vorauszugehen. Die Isomerisierung vom 5- zum 6-Ring-Naphthen ist eine Gleichgewichtsreaktion, die bei niedrigen Temperaturen, z.B. unter 100°, sehr stark nach der Seite des 6-Ring-Naphthens verschoben ist. Mit höherer Temperatur tritt immer mehr eine Verschiebung zu Gunsten des 5-Ring-Naphthens ein. Jedoch müßte auch noch bei den beim HF-Verfahren angewandten Temperaturen ein merklicher Prozentsatz an 6-Ring-Naphthenen vorhanden sein. Letztere konnten zwar im Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden, jedoch ist anzunehmen, daß sie sofort in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Auffällig ist beim Methylcyclohexan die Bildung von höhersiedenden naphthenischen und höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen. So werden z.B. 6,7 % über dem Xylolbereich siedende Aromaten gebildet. Die starke Bildung an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen kommt auch in der verhältnismäßig hohen Koksabscheidung zum Ausdruck. Dagegen ist die Bildung von Cyclopentan durch Entmethylierung von Methylcyclopentan gering. Die Ringaufspaltung nimmt beim 5-Ring-Naphthen schon ein erhebliches Ausmaß an. Es konnten z.B. beim Methylcyclopentan im flüssigen Anfall ca. 9 % paraffinische Kohlenwasserstoffe (fast nur Hexan) festgestellt werden, die zu über 60 % verzweigt waren.

Paraffine:

Aus der Zusammenstellung der Reaktionsprodukte (siehe Tabelle 33) kann kein klares Bild über die Art des Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Naphthene als Zwischenprodukte wurden nicht festgestellt. Zwar könnte man annehmen, daß gebildete 6-Ring-Naphthene sofort in Aromaten übergeführt werden, jedoch müßte immer ein Teil (der beim Cyclohexan besonders groß sein müßte) in 5-Ring-Naphthene umgewandelt werden und damit als Naphthen erhalten bleiben. Die Naphthene schalten also als Zwischenstufe wahrscheinlich aus. Wie bei den 5-Ring-Naphthenen, so traten auch bei den Paraffinen höhersiedende Aromaten auf. Wie die Tabelle zeigt, wurde dies jedoch nur beim n-Heptan untersucht, da von den Hexanen nur geringe Mengen vorhanden waren. Die Hauptreaktion bei der HF-Behandlung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen ist die Spaltung und Isomerisierung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe. So konnte von dem ursprünglich angewendeten Kohlenwasserstoff in jedem Fall nur noch weniger als 50 % nachgewiesen werden. Bei den n-Paraffinen konnte eine ziemlich starke Isomerisierung ohne Spaltung (d.h. also zum selben Molekülbereich) hauptsächlich zu einfach verzweigten Paraffinen nachgewiesen werden. Der erreichte Isomerisierungseffekt steigt mit dem Molekulargewicht an. So konnte z.B. beim n-Hexan im Hexansiedebereich 38 %, beim n-Heptan im Heptansiedebereich 62 % Isoparaffine festge-

x) Über den Einfluß, den der Verzweigungsgrad auf die Oktanzahl der paraffinischen Kohlenwasserstoffe haben kann, siehe unter Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei paraffinischen Kohlenwasserstoffen, Seite 38)

100001186

stellt werden. Bei der Behandlung von einfach verzweigten Paraffinen tritt eine ziemlich starke Isomerisierung zu n Paraffinen auf. Daneben entsteht eine geringe Menge von 2-fach verzweigten Paraffinen, die aber größer ist als bei der HF Behandlung von n-Paraffinen. Beim 2-fach verzweigten Hexan wurde hauptsächlich eine Rückisomerisierung zu einfach verzweigten neben einer geringeren Menge zu n Hexan festgestellt. Bei den im flüssigen Anfall vorhandenen Paraffinen treten ungefähr gleiche Mengen an n- und einfach verzweigten Paraffinen auf. Bei den n Paraffinen ist durch die Isomerisierung und Spaltung eine erhebliche Verbesserung der Oktanzahl zu erwarten. Bei verzweigten Kohlenwasserstoffen, wo jedoch die Rückisomerisierung zu weniger verzweigten, bzw. n Paraffinen, stark in Erscheinung tritt, ist ein solcher Effekt kaum noch möglich.

Die absolute Höhe der Oktanzahl wird auch nach der oben angedeuteten Oktanzahlverbesserung immer noch im mittleren Bereich liegen. Oktanzahlen von 90 - 100 weisen nur die mehrfach verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffe und zwar von diesen solche mit quaternärem Kohlenstoffatom auf. Dagegen verfügen zweifach verzweigte mit tertiären Kohlenstoffatomen, z.B. im Oktansiedebereich, nur noch über eine mittlere Oktanzahl von 70 - 75. Bei einfach verzweigten Paraffinen werden Oktanzahlen von 73 - 75 nur noch im Hexansiedebereich erreicht; mit steigendem Molekulargewicht tritt dann ein schnelles Abfallen der Oktanzahl ein.

) Qualität der beim HF-Prozeß entstandenen flüssigen Reaktionsprodukte

1) Zusammensetzung des HF Benzins aus gemischtbasischen rumänischen Benzinen

Ein gemischtbasisches rumänisches straight run Benzin (Ru XIII) und zwei aus den Schwerbenzinfraktionen dieses Benzins (Fraktion 80 - 165 und Fraktion 60 - 165°C) hergestellte HF Anfälle wurden auf die bereits unter D 2 beschriebene Art und Weise durch Extraktion mit Propan und SO2 und anschließende Fraktionierung vom Raffinat und Extrakt in einer analytischen Destillationskolonne (Jansen Kolonne) analysiert. Die Zusammenstellung der Ergebnisse erfolgte in den Tabellen 34 und 35. x)

Beim Ausgangsbenzin war bei den Naphthenen nur im niedrigsiedenden Bereich eine Trennung von 5- und 6-Ring-Naphthenen möglich. Im höhersiedenden Bereich wurden deshalb weitere Fraktionen (z.B. 99 - 103°C, 120 - 143°C und über 143°C) einer Dehydrierung nach Zelinsky über Platinkontakt unterworfen. Dabei wurde festgestellt, daß ca. 30 - 40% Naphthene dehydrierbar sind, also über einen 6-Ring verfügen. In dem hier untersuchten Benzin sind infolgedessen mehr 5-Ring- als 6-Ring Naphthene vorhanden. Auch die Zusammensetzung der Paraffine im Ausgangsbenzin war nur im niedrigsiedenden Bereich bis ca. 100° einigermaßen genau zu ermitteln. Im Leichtbenzinsiedebereich bis 80°C sind hauptsächlich n-Paraffine (50 - 54 %) und einfach verzweigte Paraffine (40 - 42 %), dagegen nur wenig zweifach verzweigte (5 - 7 %) vorhanden. In dem Schwerbenzinsiedebereich geht der Gehalt an n-Paraffin etwas zurück (ca. 40 - 42 %), während der an zweifach verzweigten zunimmt (20 %).

Die Tabelle 35 zeigt die Veränderung des Schwerbenzins nach der HF Behandlung. Die Naphthene sind zum großten Teil aus dem Reaktionsprodukt verschwunden (bei der Fraktion 80 - 165°C bis auf 18 %, bei der Fraktion 60 - 165°C auf 10 %). Es müßten also auch 5-Ring-Naphthene in erheblichem Maße in Aromaten übergeführt worden sein. 6-Ring-Naphthene waren bis auf ganz geringe Mengen nicht mehr im Anfall nachweisbar. Der Naphthenumsatz war in der Fraktion 60 - 165°, die über einen größeren Gehalt an paraffi-

x) Die Olefine konnten wieder nur teilweise berücksichtigt werden.

nischen Kohlenwasserstoffen verfügt, vollständiger. Von den Paraffinen sind im gleichen Siedebereich, wie in den Ausgangsbenzinfraktionen nur noch 25 - 28 % vorhanden. Der Rest ist entweder aufgespalten oder in Aromaten übergeführt worden. Es wurde die Menge an paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestimmt, die mindestens in Aromaten übergeführt sein müßte und zwar unter der Voraussetzung, daß die gasförmigen Kohlenwasserstoffe alle durch Spaltung aus den paraffinischen Kohlenwasserstoffen entstanden wären. Es ergeben sich bei der Schwerbenzinfraktion 80 - 165°C ca. 32 %, bei der Fraktion 60 - 165°C ca. 17 % der gesamten Paraffine. Auf die Aromatenneubildung bezogen, müssen also mindestens 20 - 30 % der neugebildeten Aromaten aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen entstanden sein. Da die oben genannte Voraussetzung nicht zutrifft, sondern wie die Versuche mit reinen Kohlenwasserstoffen bewiesen haben, auch die Naphthene, speziell die 5-Ring-Naphthene eine merkliche Vergasung aufweisen, müßte der Prozentsatz noch höher sein. Der größte Teil der Paraffine wird gespalten. Dadurch werden die hochsiedenden n-Paraffine (auch durch Isomerisierung) bis auf geringe Reste beseitigt. Im HF-Anfall war daher ein höherer Prozentsatz an einfach verzweigten Paraffinen (50 - 60 %) als im Ausgangsbenzin vorhanden. Zweifach verzweigte Paraffine waren auch hier nur in geringer Menge (10 %) nachzuweisen. Die Spaltung war bei der Schwerbenzinfraktion 60 - 165°C infolge des hohen Gehaltes an paraffinischen Kohlenwasserstoffen am größten.

Besonders eingehend wurde die Zusammensetzung der aromatischen Kohlenwasserstoffe im HF-Anfall ermittelt (insbesondere bei der Schwerbenzinfraktion 80 - 165°C). Beim HF-Anfall aus der Fraktion 80 - 165°C besteht der größte Teil der Aromaten aus Toluol (31,3 %) und Xylol (36,3 %). Im Xylol waren nur ca. 20 % o-Xylol enthalten, welches im Verhältnis zu den anderen Xylolen eine sehr schlechte Überladbarkeit besitzt. Von den anderen Aromaten, z.B. Benzol, Alkylbenzol und Äthyltoluol wurden nur kleine Mengen gefunden. Der geringe Prozentsatz an Benzol beweist, daß eine Entmethylierung der höhersiedenden Aromaten bei der hier angewandten Fahrweise kaum aufgetreten sein kann. Alkylbenzole mit längeren Seitenketten, z.B. Propylbenzole sind in nur ganz geringen Mengen nachzuweisen. Bei der Fraktion 60 - 165°C war in der Zusammensetzung der Aromaten eine merkliche Erhöhung des Benzolgehaltes (8 %) festzustellen. In Bezug auf die anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe gilt ungefähr das gleiche, was bereits für die Fraktion 80 - 165°C oben aufgeführt wurde.

2) Qualität des HF-Benzins

Der größte Teil der Qualitätsdaten wurde bereits in den Tabellen für die Produktstudien aufgeführt. Ein Überblick über die restlichen Qualitätsdaten eines HF-Benzins (HF-Benzin aus einem gemischtbasischen rumänischen straight run-Benzin und einem Vorhydrierungsbenzin aus Leuna) gibt die Tabelle 36. Von besonderer Bedeutung für die Beurteilung der Qualität eines HF-Benzins sind die Qualitätsangaben, welche Aufschluß über die Bewertung der motorischen Eigenschaften und die Lagerbeständigkeit des Benzins im Hinblick auf seine Verwendung als Hochleistungsflugkraftstoff geben. Auf letztere soll deshalb hier noch näher eingegangen werden.

Motorische Eigenschaften

Das Hauptkriterium zur Prüfung der motorischen Eigenschaften des Benzins ist die "Überladbarkeit", d.h. die Prüfung des Klopfverhaltens des betreffenden Kraftstoffes im Flugmotor bei den verschiedenen Zuständen im praktischen Betrieb (Überladekurve!). Die Forderung hinsichtlich Überladbarkeit, die von der Luftwaffe an einen Hochleistungsflugkraftstoff gestellt werden, werden durch die sogenannten Eich-C3-Kurven bzw. das C3-Band gekennzeichnet. Um ein Bild über die Brauchbarkeit des HF-Benzins als Hochleistungskraftstoff zu bekommen, wurden zahlreiche Überladbarkeitsbestimmungen an verschiedenen Benzinen durchgeführt, die in jedem Fall mit 0,12 Tel verbleit waren. Die Tabellen 37 - 39 und Bilder 13 - 15b geben einen

100001188

Ausschnitt über solche Überladbarkeitsbestimmungen für HF-Benzine bzw. HF-Fraktionen mit verschiedenem Aromatengehalt aus einem gemischtbasischen rumänischen straight run Benzin (Ru III) und Leuna-Vorhydrierungsbenzin. Die beiden Benzine wurden bei verschiedenen Prüfstellen untersucht und zwar das Ru III bei der DVL bei 150° Ladelufttemperatur und das andere Benzin im Treibstoffprüfstand Leuna bei einer Ladelufttemperatur von 80° (siehe Tabelle 37 und 38, Bild 14a und 14b). Beide Kurvenscharen sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da auch für ein gleiches Benzin und bei gleicher Ladelufttemperatur seinerzeit an beiden Prüfstellen verschiedene Kurven ermittelt wurden. Für die DVL-Kurven wurden zu Vergleichszwecken das C3-Band, für die Kurven aus Leuna ein C3 Kraftstoff (aus VT 706 (Welheimer Aromatenbenzin) durch Mischung mit Isooktan und VT 702 (L-Benzin Leuna) mit 39 Vol% Aromaten aufgeführt. Um festzustellen, ob die Fahrweise einen Einfluß auf die Überladbarkeit besitzt, wurden HF-Benzine mit gleichem Aromatengehalt, aber durch verschiedene Fahrweise hergestellt und zwar so, daß durch Abschneiden verschieden großer Mengen an Leichtbenzin aus dem Rohbenzin und durch entsprechend angepaßte Fahrweise der Schwerbenzinfraktionen mit verschiedenem Siedebeginn auf einen verschieden hohen Aromatengehalt in der HF-Fraktion wieder HF-Benzine von gleichem Aromatengehalt entstanden. Zur Kennzeichnung des Einflusses der Rohbenzinqualität auf die Überladbarkeit wurde ein ausgesprochen naphthenbasisches Benzin mit geringem Leichtbenzingehalt, einem solchen mit höherem Leichtbenzingehalt und einem ausgesprochen paraffinbasischen Benzin gegenübergestellt (siehe Tabelle 39, Bild 15b). Aus den Tabellen und Kurven ist folgendes über die Qualität der HF-Benzine ersichtlich:

Maßgebend für die Überladbarkeit des fertigen HF-Benzins ist in erster Linie der Aromatengehalt, jedoch wird die Überladbarkeitskurve auch verhältnismäßig stark durch die ursprüngliche Qualität des Ausgangsbenzins und durch die gewählte Fahrweise beeinflußt. Bei einem Aromatengehalt von 52 - 54 % konnte bisher bei allen HF-Benzinen eine Überladbarkeitskurve erreicht werden, die mindestens im C3-Band lag. Durch weitere Erhöhung des Aromatengehaltes kann die Überladbarkeit außerordentlich stark gesteigert werden. Bei den höchsten Aromatengehalten, die in den Tabellen und Kurven aufgeführt wurden (60 - 63 %), lag im Luftüberschußgebiet das Minimum des "mittleren effektiven Kolbendruckes" um 3 - 4 Atm. über dem C3-Band, während das Maximum im Luftmangelgebiet so hoch war, daß es nicht mehr bestimmt werden konnte. Die günstigste Fahrweise (eine Ausnahme bilden die beiden Versuche mit 54 Vol% Aromaten beim Ru III) wurde erzielt, wenn möglichst viel Leichtbenzin aus dem Rohbenzin herausgeschnitten und dafür in der HF-Fraktion ein höherer Aromatengehalt eingestellt wird. Die Ausbeute wird durch diese Fahrweise kaum beeinflußt. Hieraus ist ersichtlich, daß nicht nur der Prozentsatz an Aromaten, sondern auch die Qualität des paraffinisch naphthenischen Anteils im HF-Benzin (von uns als "Restbenzin" bezeichnet) eine Rolle spielt. Die Qualität des Restbenzins wird durch die Fahrweise und die Qualität des Rohbenzins beeinflußt. Wird viel Leichtbenzin herausgeschnitten, so muß die Schwerbenzinfraktion bei höherer Temperatur HF behandelt werden, wodurch die paraffinischen Anteile der Schwerbenzinfraktion stark gespalten werden und die Qualität des Restbenzins verbessert wird. Dieser Einfluß der Fahrweise läßt sich gut an Hand der Oktanzahl und der prozentualen Anteile an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen im Restbenzin verfolgen (siehe Tabelle 40).

Bei der oben beschriebenen Fahrweise tritt eine Verbesserung der Oktanzahl und eine Erhöhung der bis 100° siedenden Anteile im Restbenzin ein.

Aus den Tabellen ist ferner der Einfluß der Rohbenzinqualität ersichtlich. Rohbenzine mit schlechter Oktanzahl liefern auch Restbenzine mit niedriger Oktanzahl. Der Verlauf der Überladbarkeitskurven des HF Benzins wird somit auch von der Oktanzahl und der Qualität des Rohbenzins beeinflußt. Ausgesprochen paraffinbasische Benzine liefern verhältnismäßig flache Überlad-

barkeitskurven. Das Minimum des mittleren effektiven Kolbendruckes im Luftüberschußgebiet liegt bei solchen Benzinen bei 50 - 52 Vol% Aromaten im C5-Band, während im Luftmangelgebiet bei diesem Aromatengehalt das C5-Band nicht erreicht werden kann. Ausgesprochen naphthenbasische Benzine mit geringem Leichtbenzingehalt, z.B. Ru VI, liefern wahrscheinlich infolge ihres hohen Naphthengehaltes im Restbenzin steilere Überladbarkeitskurven, die im Luftmangelgebiet im C5-Band liegen, im Luftüberschußgebiet dagegen etwas unter dem C5-Band verlaufen. Naphthenbasische Benzine mit hohem Leichtbenzingehalt, die also nur in der Schwerbenzinfraktion einen hohen Naphthengehalt aufweisen, z.B. U II, liefern wieder flache Überladbarkeitskurven, die den paraffinbasischen Benzinen nahe kommen. Obwohl sich die in dem Bild 16b aufgeführten Benzine entweder im Luftmangel- oder Luftüberschußgebiet als nicht ausreichend erweisen, läßt sich bei fast allen Benzinen ohne Erhöhung des Aromatengehaltes durch eine Fahrweise, wie sie bereits oben beschrieben wurde, die Überladbarkeit so weit verbessern, daß das C5-Band erreicht wird. Die in manchen Fällen nicht ausreichende Überladbarkeit, besonders bei einer schonenden Fahrweise, ist die Folge der immer weitgehenderen Verbesserungen des HF-Prozesses, durch die die HF-Benzinausbeute erhöht und damit die Spaltung der paraffinischen Anteile so stark zurückgedrängt wurde, daß schlechte Restbenzine entstanden. Das macht sich besonders stark bei den naphthenischen Benzinen bemerkbar, wo HF-Benzinausbeuten von 86 - 87 % erzielt werden können. Werden solche Benzine scharf gefahren, z.B. auf einen Aromatengehalt von ca. 60 % und dann mit einem L-Benzin z.B. VT 702 wieder auf 50 Vol% Aromaten eingestellt, so kann die Überladbarkeit um 1 - 2 at verbessert werden.

Lagerbeständigkeit

Die Lagerbeständigkeit der HF-Benzine wurde mit Hilfe des Bombentestes an verbleitem und unverbleitem Benzin ausgeprüft. Für ein Hochleistungsbenzin soll der Bleibombentest geringer als 10 mg sein. Nicht raffinierte HF-Benzine wiesen stets im unverbleiten Zustand einen ausreichenden Bombentest auf. Im verbleiten Zustand war er jedoch in vielen Fällen zu hoch. Es schien deshalb eine schwache Raffination erforderlich zu sein. Folgende 3 Raffinationsmethoden (siehe Tabelle 41) wurden von uns bei den HF-Benzinen ausgeprüft.

1. Raffination mit konz. Schwefelsäure
2. " " Bleicherde bei 200 - 300°
3. " " Wasserstoff über HF-Kontakt
bei 250 - 400° und 15, 30 und 50 atü.

Hierbei konnte nur mit Schwefelsäure ein Raffinationseffekt (in Bezug auf den Bombentest) erzielt werden. Bei der Bleicherderaffination wurde zwar die Bromzahl herabgesetzt, jedoch war der Bleibombentest schlechter als beim unraffinierten HF-Benzin. Die ungünstigsten Ergebnisse wurden bei der Raffination über HF-Kontakt erhalten. Auch hier wurde die Bromzahl sehr stark herabgesetzt (von 4,1 auf 0,2 - 1,8, je nach den Bedingungen), jedoch betrug die endgültige Harzmenge bei der Bleibombentestbestimmung in allen Fällen 30 - 50 mg. Bei der Schwefelsäureraffination wurde festgestellt, daß der Raffinationseffekt von der angewandten Schwefelsäuremenge abhängig ist. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit 0,1 - 0,4 Gew.% Schwefelsäure erreicht. Größere Mengen an Schwefelsäure ziehen wieder eine Verschlechterung des Bleibombentestes nach sich. Die Raffinationsversuche lassen erkennen, daß der Bleibombentest beim HF-Benzin nicht von der Bromzahl (d.h. also vom Olefingehalt) abhängig ist. Es wurde wohl in vielen Fällen bei einer hohen Bromzahl im unraffinierten HF-Benzin ein schlechter Bleibombentest erhalten, jedoch führte eine Beseitigung der Olefine zu einer weiteren Verschlechterung des Bombentestes. Untersuchungen, die von uns mit reinen Kohlenwasserstoffen durchgeführt wurden, zeigten, daß von

100001190

den naphthenischen Kohlenwasserstoffen die 5 Ring-Naphthene, z.B. Methylcyclopentan, einen hohen Bleibombentest (31 mg) ergaben. Da jedoch kaum anzunehmen ist, daß solche Kohlenwasserstoffe bei wirklicher Lagerung im verbleiten Zustand Harz abscheiden oder zu Bleiausfällungen führen, ist dies gleichzeitig ein Hinweis darauf, daß der Bleibombentest in vielen Fällen kein Kriterium für die Lagerbeständigkeit eines Kohlenwasserstoffs darstellt.

Es wurde deshalb an einem HF-Benzin, welches in unraffiniertem Zustand einen ausreichenden Bleibombentest aufweist, noch zusätzliche praktische Lagerungsversuche über eine Zeit von 15 Monaten durchgeführt. Hierbei wurde das unraffinierte HF-Benzin mit und ohne Zusatz von Inhibitoren mit einem solchen, welches mit 0,2 Gew.% Schwefelsäure oder mit Bleicherde raffiniert worden war, verglichen (siehe Tabelle 42). Hierbei ist noch ein Unsicherheitsfaktor zu berücksichtigen, insofern das vorhandene Tetraäthylblei unter Umständen Bleioxydausscheidungen beim Eindampfen hinterlassen kann, die dann in den angegebenen Harzgehalten enthalten wären. Beim unraffinierten Benzin stieg die Glasschale nach 2 Monaten bis auf 10 mg und dann langsam im Laufe von 15 Monaten bis auf 20 mg an. Durch Zusatz von Inhibitoren kann die Harzbildung zurückgedrängt werden (vielleicht allerdings auch die Bleioxydbildung beim Eindampfen in der Glasschale). Als gut wirksame Inhibitoren erwiesen sich -Naphthol, p-Aminophenol, Hydrochinon und Pyrogallol. Von den Inhibitoren müssen ca. 0,04 Gew.% zugesetzt werden, 0,02 % sind noch praktisch unwirksam. Im Gegensatz zu den Beobachtungen, die mit Hilfe des Bleibombentestes bei der Schwefelsäureraffination gemacht wurden, zeigte sich bei den praktischen Lagerungsversuchen nur ein sehr geringer Raffinationseffekt. So war nach 8 Monaten die Glasschale nur um 4 mg, nach 15 Monaten nur noch um 2 mg geringer als beim unraffinierten Benzin. Dagegen erwies sich die Bleicherderaffination, die zu einer starken Erhöhung des Bleibombentestes (von 9,9 auf 32,4 mg) geführt hatte, bei den Lagerungsversuchen als ausgezeichnet. So zeigte das raffinierte HF-Benzin nach 8 Monaten Lagerung nur eine Glasschale von 4,4 mg, nach 15 Monaten eine solche von 9,4 mg. Bleiausfällungen wurden im Laufe der 15 Monate bei keiner Probe festgestellt.

3) Qualität und Verwendbarkeit des "HF-Rückstandes"

Die Menge und Beschaffenheit des HF-Rückstandes (beim Abdestillieren des Benzins aus dem Anfall verbleibender über 165° siedender Destillationsrückstand) hängt von den Fahrbedingungen und dem Siedeendpunkt vom Ausgangsbenzin und fertigem HF-Benzin ab. Bei den Fahrbedingungen wird, wie aus den bisher aufgeführten Tabellen ohne weiteres ersichtlich ist, die Menge an HF-Rückstand hauptsächlich durch den Druck beeinflußt. Durch einen höheren Druck, z.B. 30 und 50 Atm. kann die Menge an HF-Rückstand verringert werden. Die analytischen Daten von zwei HF-Rückständen, die aus Vorhydrierungsbenzin Leuna und einem gemischtbasischen rumänischen straight run-Benzin gewonnen wurden, sind in der Tabelle 43 aufgeführt. Alle bisher erhaltenen HF-Rückstände sind bis auf ganz geringen Olefingehalt rein aromatischer Natur. Sie bestehen zu einem großen Teil aus Alkylbenzolen, jedoch konnten in den über 200° siedenden Anteilen auch Naphthalinderivate nachgewiesen werden. Folgende Verwendungsmöglichkeiten des HF-Rückstandes wurden in Betracht gezogen:

1. Zerlegung des HF-Rückstandes in eine bis ca. 200° siedende Benzinfraktion und eine über 200° siedende Dieselöl- oder Heizölfraktion. Hierbei weist die Benzinfraktion infolge ihres aromatischen Charakters ausgezeichnete motorische Eigenschaften auf und konnte infolgedessen ohne weiteres als Zusatz zum Autobenzin, z.B. statt Motorenbenzol, verwendet werden.

2. Die bis ca. 220° siedenden Anteile des HF-Rückstandes haben ausgezeichnete Lösungsmitteleigenschaften, insbesondere für Vinoflexlacke und kommen deshalb als Ersatz für toluol- und xylolhaltige Lösungsmittel, z.B. Anon in Betracht.

4) Die Aufspaltung des Destillationsrückstandes in ein hocharomatisches Benzin

Der HF-Rückstand konnte nach der Redestillation sowohl über den HF-Kontakt bei 50 Atm. und 26 mV (HF-Fahrweise unter Einhaltung der sonst beim HF-Prozeß bei 50 atü gewählten Bedingungen), wie auch über einen neuen Spezialkontakt bei 100 - 200 Atm. und 21 - 22 mV (Benzinier-Fahrweise) ohne weiteres in ein Aromatenbenzin übergeführt werden. Der in einem solchen Benzin erzielte Aromatengehalt ist von den Fahrbedingungen abhängig und beläuft sich auf 70 - 90 %. Ein Benzin, welches nach der Benzinier-Fahrweise bei 200 Atm. erhalten wurde, wies folgende analytische Daten auf:

D_{20}	= 0,807						
Aromaten	= 70 Vol%						
Bromzahl	= 1,0						
Oktanzahl (ohne Pb)	= 89						
Engler-Analyse	=	S.A.	80	100	120	140	160	165
		47	7,0	23,5	53,0	82,5	95,0	97,0

Die HF-Fahrweise ist diskontinuierlich, d.h. nach einer Reaktionszeit von über 50 Stunden ist eine Regeneration erforderlich, die Benzinier-Fahrweise dagegen kontinuierlich. Das Benzin kann infolge seines hohen Aromatengehaltes nicht direkt als Hochleistungsbenzin verwendet werden, dagegen wird es zweckmäßiger Weise dem HF-Benzin zugemischt, wodurch die Benzinausbeute um 2 - 4 % und der Aromatengehalt um 2 - 3 % erhöht wird. Von besonderem Interesse ist z.Zt. die Heranziehung solcher Ausgangsprodukte und der angedeuteten Verarbeitungsweise zur Herstellung von Reintoluol und Reinxylol.

Literatur- und Patentübersicht

Das in dem Bericht beschriebene Verfahren wurde zur gleichen Zeit auch von den "Hochdruck Versuchen" in Ludwigshafen eingehend bearbeitet und als "DHD"-Verfahren bezeichnet. Über die hier gesammelten Erfahrungen erhielten wir Kenntnis aus folgenden Berichten: Bericht vom 1.3.1941: Herstellung von DHD-Benzin aus 5058/6434 - Benzin Scholven; Bericht vom 1.5.1941: Herstellung von DHD-Benzin aus 6434-Vorhydrierungsbenzin von der Brabag und Bericht vom 1.11.1941: Herstellung von DHD-Benzin aus 5058-Vorhydrierungsbenzin Leuna. Außerdem fand ein zweimaliger eingehender Erfahrungsaustausch zwischen beiden Versuchsstellen statt (siehe A.N. 115/40 über die Besprechung in Ludwigshafen am 5. und 6.11.1940 und A.N. 54/42 über die Besprechung in Leuna am 27.4.1942).

Mehrere Veröffentlichungen (Oil and Gas, Vol. 39, Nr.46, S.87 (1941), Nat.Petrol News, Vol. 33, Nr.14, S.97 (1941), Edit.Amer.Chem.Soc. 19, S.428 (1941) über eine neu in Betrieb genommene 400 000 Jato Hydroforming Anlage von der Pan-American Refining Corp. in Texas City weisen daraufhin, daß inzwischen dieses Verfahren in Amerika zur Betriebsreife entwickelt worden ist und wahrscheinlich auch dort für die Erzeugung von Flugkraftstoffen in Zukunft eine große Rolle spielen wird.

Mit Ausnahme der bis Ende 1939 im Rahmen des Erfahrungsaustausches zwischen der I.G. und der Standard Oil uns von der Standard übersandten Berichte sind uns keinerlei Veröffentlichungen über den HF-Prozeß bekannt geworden. Dagegen sind die Veröffentlichungen über die drucklose Aromatisierung von

paraffinischen Kohlenwasserstoffen speziell über Chromkontakte sehr zahlreich. Es sei hier besonders auf die grundsätzlichen Arbeiten von Taylor hingewiesen. (J.Amer.Chem.Soc. 63, S.1385, 1387 und 2500 (1941). In Deutschland wurde dieses Problem besonders stark von der Ruhrchemie bearbeitet. Eine letzte ziemlich erschöpfende Literatur und Patentzusammenstellung über dieses Gebiet bringt der russische Bericht von Plate: Katalytische Aromatisierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen (Fortschrittsbericht (Russ. 9, S.130 - 132 (1940)).

Auch auf dem Patent-Gebiet muß zwischen der drucklosen Aromatisierung speziell über Chrom- und Vanadium-Kontakte und einer Arbeitsweise unter Druck in Gegenwart von Wasserstoff, wie sie von uns angewendet wurde, unterschieden werden. Es soll hier nur auf die letztere kurz eingegangen werden. Neben einigen Patenten von der Standard Oil sind inzwischen zahlreiche Anmeldungen der I.G. erfolgt, die allerdings hier nur so weit aufgeführt werden können, als es sich nicht um Geheim-Anmeldungen handelt.

1. Standard Oil — F.P. 864 874, Katalytisches Reformieren bei 480 - 540° und 2 - 28 Atm. in Gegenwart von Wasserstoff (175 - 700 l/l Benzin/h) über Kontakte aus Aluminiumoxyd und Oxyden der 6. Gruppe des periodischen Systems.

F.P. 866 116, Hydroforming mit Staubkontakt

A.P. 2 250 416, Katalytisches Reformieren von Benzin im Gemisch mit Butan bei 375 - 650° über Al_2O_3-MoO_3-Kontakte bei 1 - 11 at.

2. I.G.Anmeldungen — O.Z. 11 888, Reforming bei 420 - 550°, 20 - 75 Atm. Gesamtdruck, 20 - 70 % Wasserstoffpartialdruck und Rückführung des wasserstoffhaltigen Gases.

O.Z. 12 542, Durchführung in mehreren Stufen mit ansteigenden Temperaturen.

O.Z. 12 541, Kombination mit vorhergehender hydrierender Raffination des Benzins.

O.Z. 13 285, Reformierung mit gleichzeitiger Zugabe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

O.Z. 12 075 in Verbindung mit den amerikanischen Anmeldungen der Standard, Ser.Nr. 265 078, 265 639, 266 862, 271 672 und 276 602. Reforming bei 2 - 40 Atm. und 450 - 550° in Gegenwart von Wasserstoff, so daß kein Wasserstoff verbraucht wird, über Metalloxyd der 6. Gruppe des periodischen Systems. Unteransprüche: Zusatz von Aluminiumoxyd im Katalysator, Wasserstoffpartialdruck 20 - 70 %, Schwefelzusatz (0,1 - 0,2 %), Zerlegung des Rohbenzins in mehrere Fraktionen und getrennte Behandlung der Fraktionen.

O.Z. 13 679, Durchführung des Verfahrens mit staubförmigem Kontakt.

O.Z. 12 502, Periodische Fahrweise in 2 Stufen mit 2 Zwischenvorheizern.

O.Z. 12 513, Durchführung des Verfahrens über verschieden aktive Kontakte und Zusatz von paraffinischen Kohlenwasserstoffen von CH_4 - C_5H_{12}.

Nachtrag

Nach Fertigstellung des Berichtes erfuhren wir, daß vom [illegible] Absicht besteht, den Dampfdruck auf 0,5 at und den Siedepunkt auf 175 - 185° heraufzusetzen. Es sollen deshalb die sich daraus ergebenden Veränderungen hier noch kurz besprochen werden.

Durch den höheren Dampfdruck kann ein Teil des n-Butans mit in das Benzin hereingenommen werden. Dadurch wird die Benzinausbeute um ca. 1,5 - 2 % erhöht und die Qualität des Restbenzins verbessert. Allerdings wird dafür der Aromatengehalt um ca. 1 % herabgesetzt.

Die Veränderungen, die sich durch die Erhöhung des Siedeendpunktes ergeben, wurden an einem gemischtbasischen rumänischen Benzin (Ru XV) und dem Vorhydrierungsbenzin Leuna überprüft. Beim rumänischen Benzin kamen Schwerbenzin-Fraktionen mit einem Siedepunkt von 175 und 190°, beim Vorhydrierungsbenzin solche mit einem Siedeendpunkt von 175 und 200° zur Anwendung. Da der Siedeanfangspunkt bei der Einspritzfraktion immer gleich gehalten wurde, nimmt die herausgenommene Leichtbenzinmenge (bezogen auf Rohbenzin) mit steigendem Siedeendpunkt der eingesetzten Schwerbenzinfraktion ab. Die HF-Benzine wurden jeweils auf denselben Siedeendpunkt wie die Schwerbenzin-Fraktion geschnitten und mit einem solchen HF-Benzin vom Siedeendpunkt 165° verglichen.

Bei der HF-Behandlung der verschiedenen Schwerbenzin-Fraktionen wurde festgestellt, daß die Ausbeute an stabilisiertem Anfall mit steigendem Siedeendpunkt nur wenig zunimmt (maximal 1 - 2 % bei einem Siedeendpunkt von 190 bezw. 200° gegenüber einem solchen von 165°). Das Gleiche gilt auch für die HF-Fraktionsausbeute, da die Menge an Destillationsrückstand gleich bleibt. Eine Ausnahme bildet in dieser Beziehung die Schwerbenzin-Fraktion 80 - 200° aus Vorhydrierungsbenzin Leuna, wo die Menge an Destillationsrückstand von 3 - 4 % auf 6 - 8 % erhöht wird, was wahrscheinlich durch die starke Siedepunktserhöhung beim Umwandeln von Dekalin (189°C) in Naphthalin (217°C) hervorgerufen wird. Beim HF-Benzin wird neben der ungefähr gleichen Ausbeuteverbesserung wie bei der HF-Fraktion durch die geringere Leichtbenzinmenge, bei höherem Siedeendpunkt des Schwerbenzins, noch eine geringfügige Steigerung des Aromatengehaltes (ca. 1 %) bewirkt. Als Nachteil des höheren Siedeendpunktes im HF-Benzin muß eine Verschlechterung des Restbenzins, vor allen Dingen durch höhersiedende paraffinische Kohlenwasserstoffe in Kauf genommen werden, die zu einer Verschlechterung der Überladbarkeit führen. Diese Qualitätsverschlechterung kann wieder teilweise dadurch kompensiert werden, daß mehr Leichtbenzin aus dem Rohbenzin herausgeschnitten und die Schwerbenzin-Fraktion entsprechend schärfer, d.h. also auf einen höheren Aromatengehalt gefahren wird. Durch diese Fahrweise werden die im Benzin vorhandenen paraffinischen Kohlenwasserstoffe stärker gespalten werden, wodurch wiederum die Qualität des Restbenzins verbessert werden kann.

Zusammenfassung

Der Bericht gibt einen ausführlichen Überblick über die Entwicklung und den neuesten Stand des HF-Verfahrens im Versuchslaboratorium in Leuna.

Systematische Versuche in kleinen elektrisch beheizten Versuchsöfen dienten zunächst dazu, die günstigsten Kontakte und Arbeitsbedingungen für das Verfahren zu ermitteln. An Hand von Kurven und Tabellen wird

100001194

die Abhängigkeit der Produktverteilung, HF-Benzinausbeute und Qualität vom Ausgangsprodukt, Druck, der Temperatur, Belastung und Kreislaufgasmenge eingehend dargestellt.

Zur weiteren Beschaffung von Konstruktionsunterlagen für eine großtechnische Durchführung des Verfahrens in Moosbierbaum wurden außerdem Versuche im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Hierbei kamen zwei verschiedene Ofenprinzipien zur Anwendung:

1. Ein System von 3 hintereinandergeschalteten unbeheizten Schachtöfen, von denen jeder mit einem Vorheizer versehen war und

2. ein gasbeheizter Röhrenofen.

Es werden die Vor- und Nachteile beider Ausführungsformen, besonders im Hinblick auf Produktverteilung, Benzinqualität und Leistung des Verfahrens geschildert. Weitere Versuche erstreckten sich darauf, eine Verbilligung des Röhrenofenaggregates durch Nachschaltung eines Schachtofens zu erreichen.

Zahlreiche Produktstudien mit den verschiedenartigsten rumänischen und ungarischen Erdölbenzinen und mit Hydrierbenzinen ergaben Richtlinien für die Auswahl geeigneter Einsatzbenzine für den HF-Prozeß aus den gegebenen, möglichen Rohbenzinen und über deren Verarbeitbarkeit. Weiterhin konnte durch systematische Versuche mit reinen paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen und möglichst genauer Untersuchung der Reaktionsprodukte ein näherer Einblick in den Chemismus des HF-Verfahrens gewonnen werden.

Abschließend wird ein Überblick über die wichtigsten Qualitätsdaten spez. die Überladbarkeit und die Lagerbeständigkeit von HF-Benzinen gegeben, sowie die Verwendungsmöglichkeit des als Nebenprodukt anfallenden Destillationsrückstandes erörtert.

In einem Nachtrag wurden noch die im Fall einer Erhöhung des Dampfdruckes und des Siedeendpunktes sich ergebenden Veränderungen in der Ausbeute und Qualität des HF-Benzins kurz gestreift.

Verteiler:

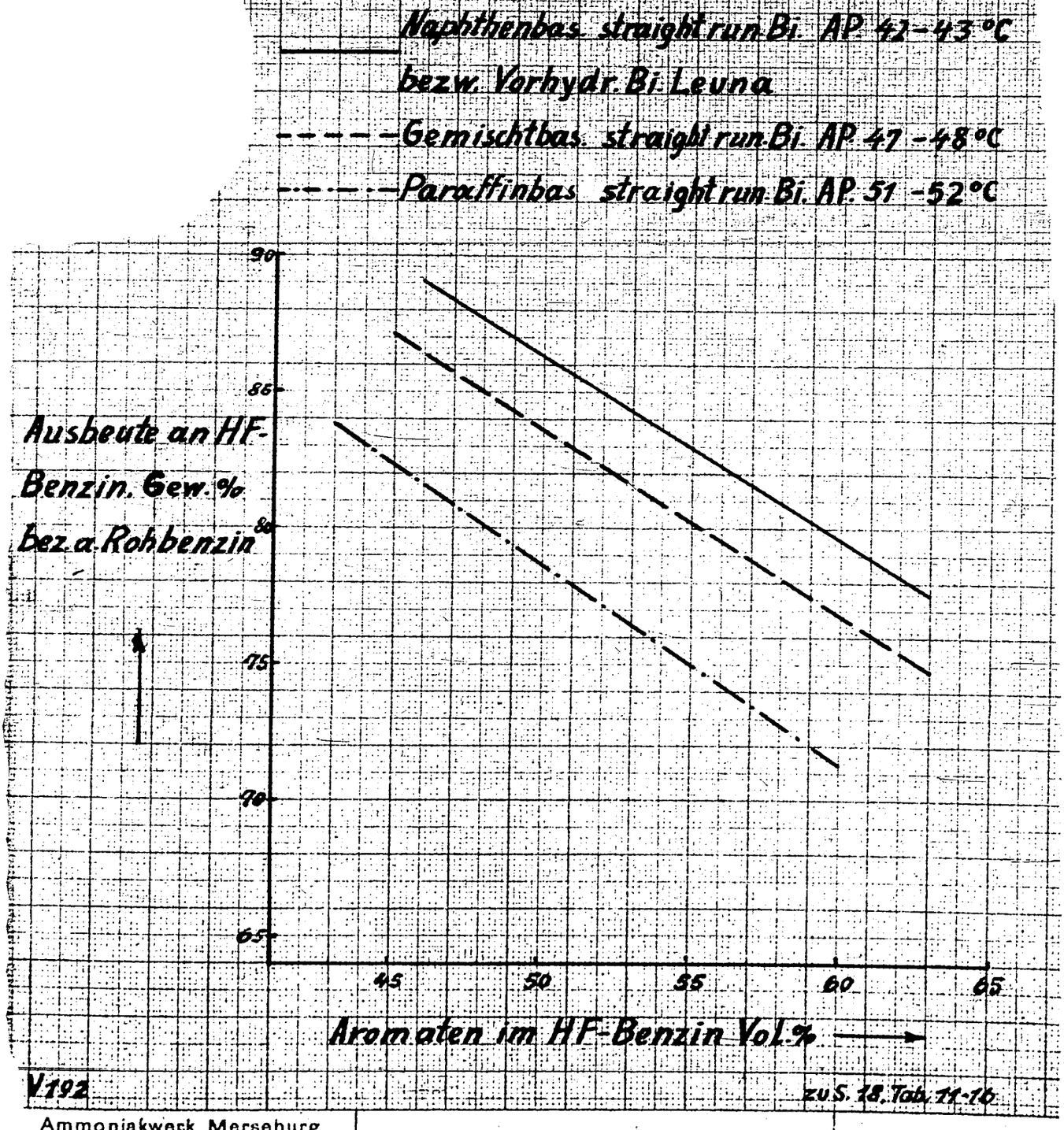
Herrn Dir.Dr.Bütefisch
" Dir.Dr.v.Staden
" Dir.Dr.Strombeck
" Dir.Dr.Schunck
" Dr.Ringer, Berlin
" O.I.Keinke
A.W.P.
Hauptlabor. 3 x
" Dir.Dr.Pier, Lu
" Dir.Dr.Henning, Moosbierbaum
" Dr.Ober "

Stickstoffwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
288 AC (210×297 mm)

Bild 2a

HF-Benzinausbeute i. elektr. beheizten Einrohrofen

(4l Kontaktinhalt Kontakt: 5436 od. 5931 gepillt)



V192

zu S. 18, Tab. 11-16

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
388 A4 (210x297 mm)

100001197

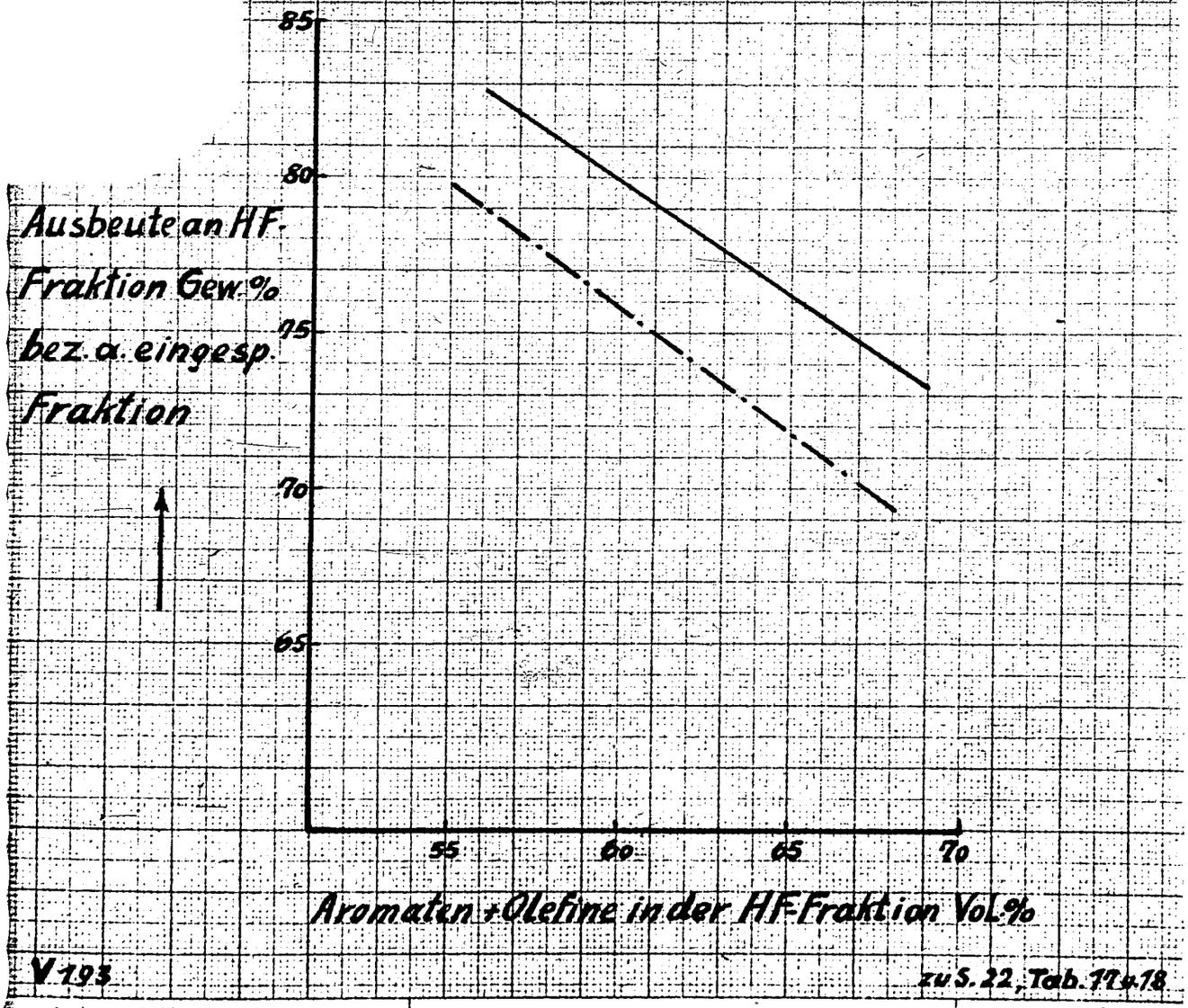
Bild 3a

HF-Fraktionsausbeute im unbeheizten Ofen

(Schachtofen-Anlage)
150l Kontakt

——— Vorhydr. Bi Leuna

– – – – Paraffinbas. straight run Bi. AP. 51-52 °C



V 193

zu S. 22, Tab. 17 u. 18

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
388 A4 (210x297 mm)

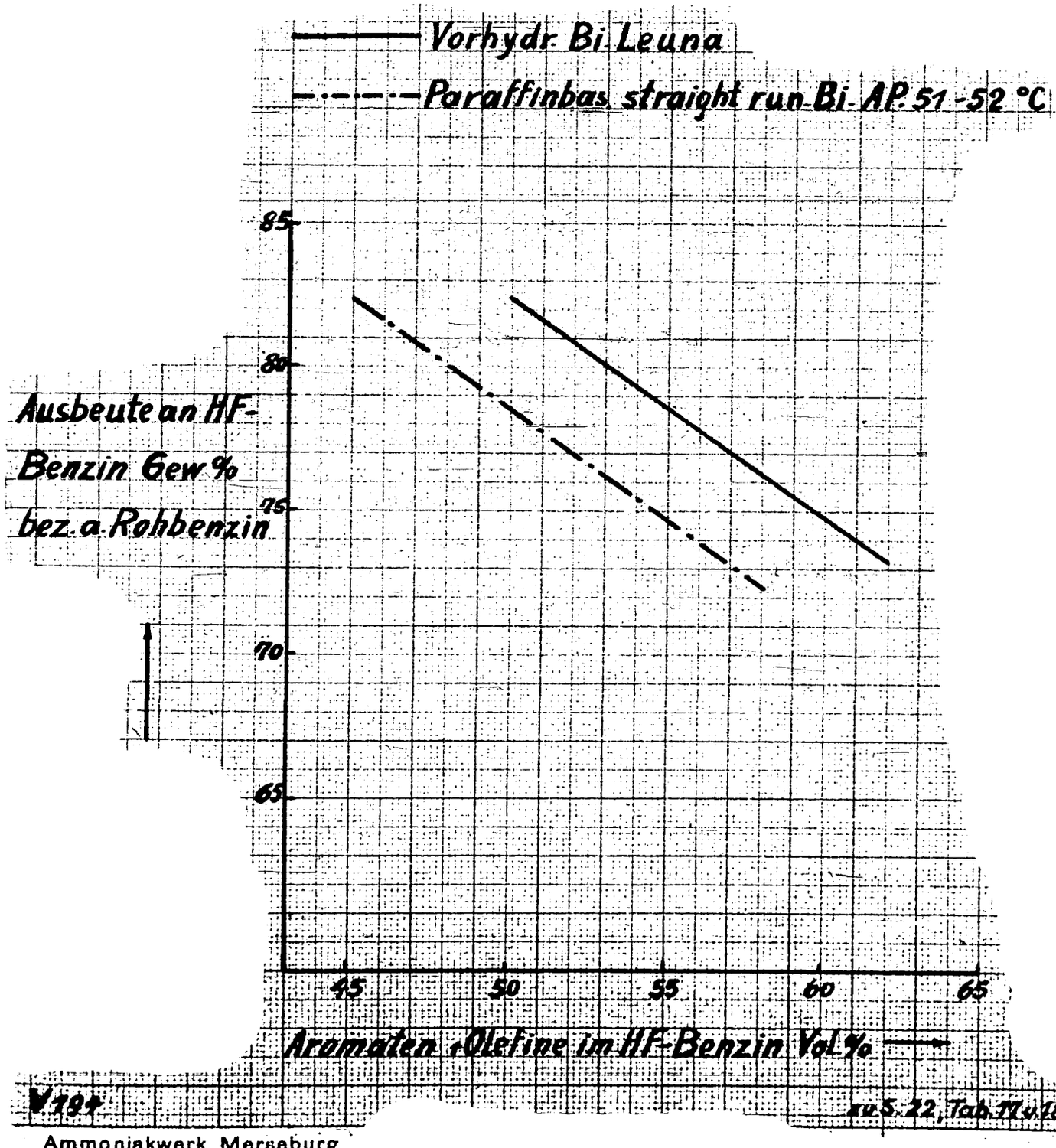
1000001198

Bild 4a

HF-Benzinausbeute im unbeheizten Ofen

(Schachtofen-Anlage)

150 l Kontakt



V 194

zu S. 22, Tab. IV u. 18

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
1943

Bild 5a

HF-Fraktionsausbeute im Röhrenofen

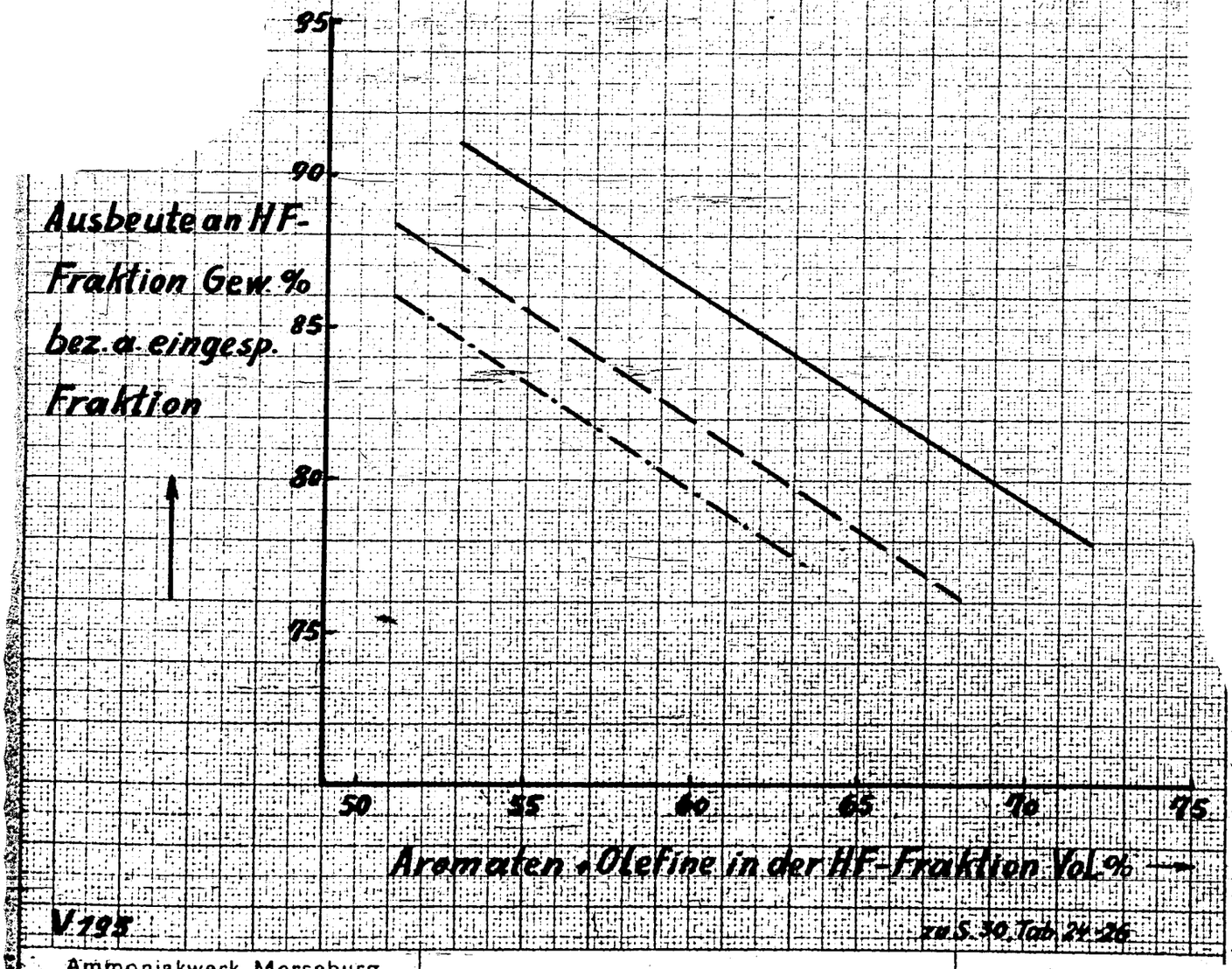
(Kontakt: 5937 gepillt)

125 l Kontakt

Naphthenbas. straight run Bi. AP. 42 - 44 °C
bezw. Vorhydr Bi Leuna

Gemischtbas. straight run Bi. AP. 49 - 50 °C

Paraffinbas. straight run Bi. AP. 51 - 52 °C



V 195

zu S. 30, Tab. 24-26

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
388 A4 (210x297 mm)

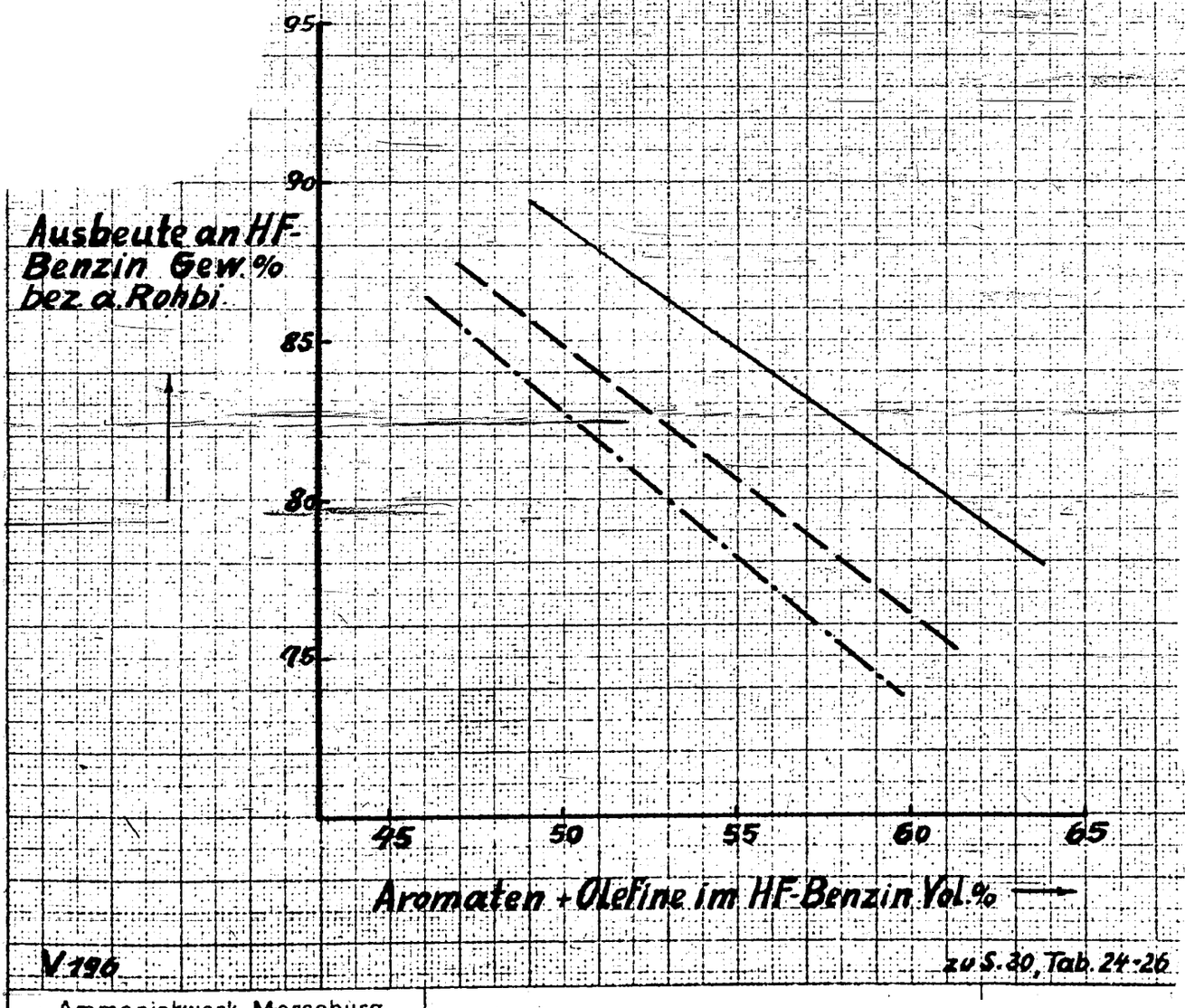
100001200

Bild 6a

HF-Benzinausbeute im Röhrenofen

(Kontakt: 5931 gepillt)
1251 Kontakt

Naphthenbas. straight run Bi. AP. 42-44°C
bezw. Vorhydr. Bi. Leuna
Gemischtbas. straight run Bi. AP. 49-50°C
Paraffinbas. straight run Bi. AP. 51-52°C



V 196

zu S. 30, Tab. 24-26

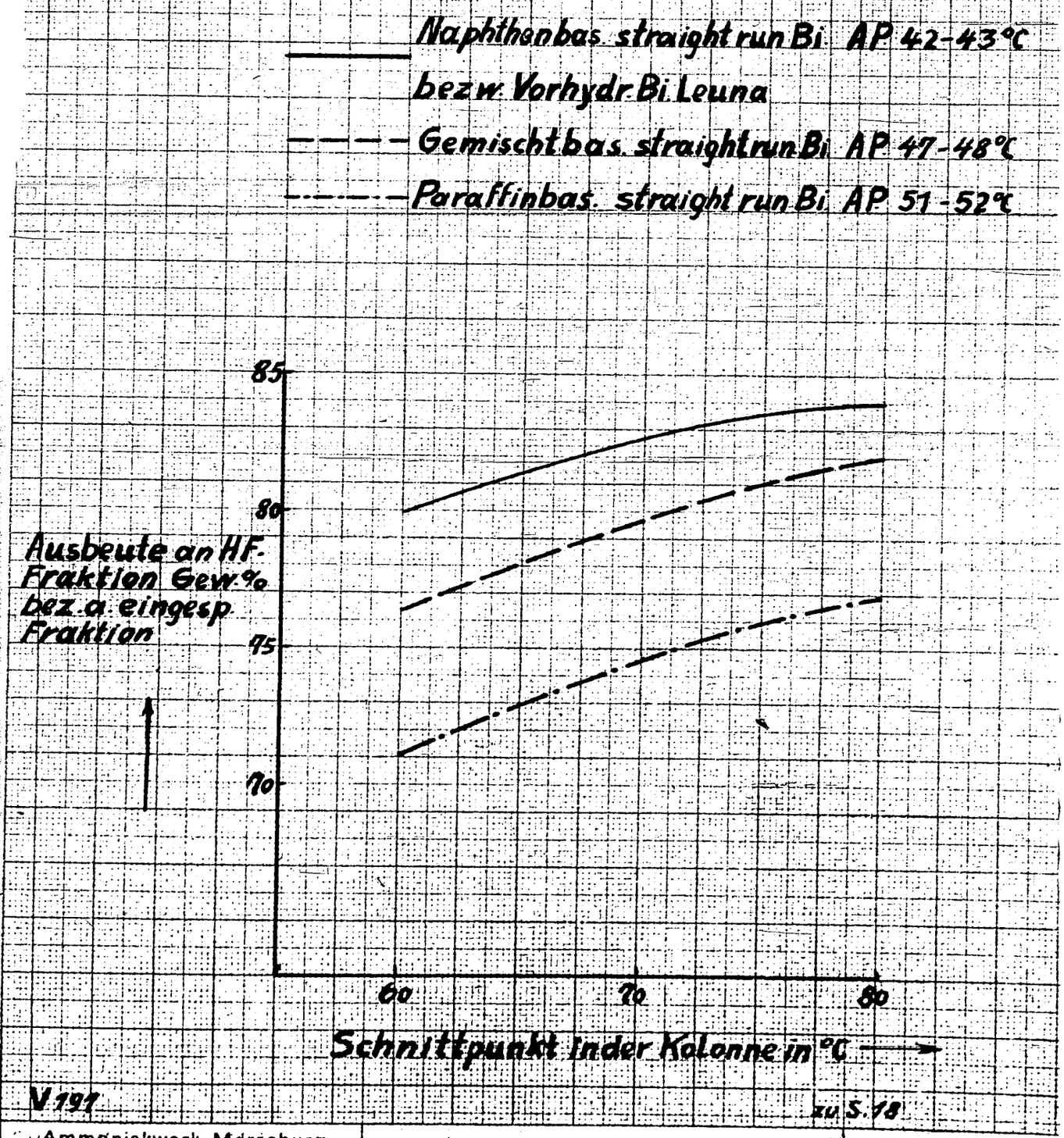
Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
388 A4 (210x297 mm)

100001201

Bild 7a

Abhängigkeit der HF-Fraktionsausbeute vom Siedebeginn der eingesetzten Rohbi-Fraktion

Aromatengehalt in der HF-Fraktion 60-61 Vol.%



V 197

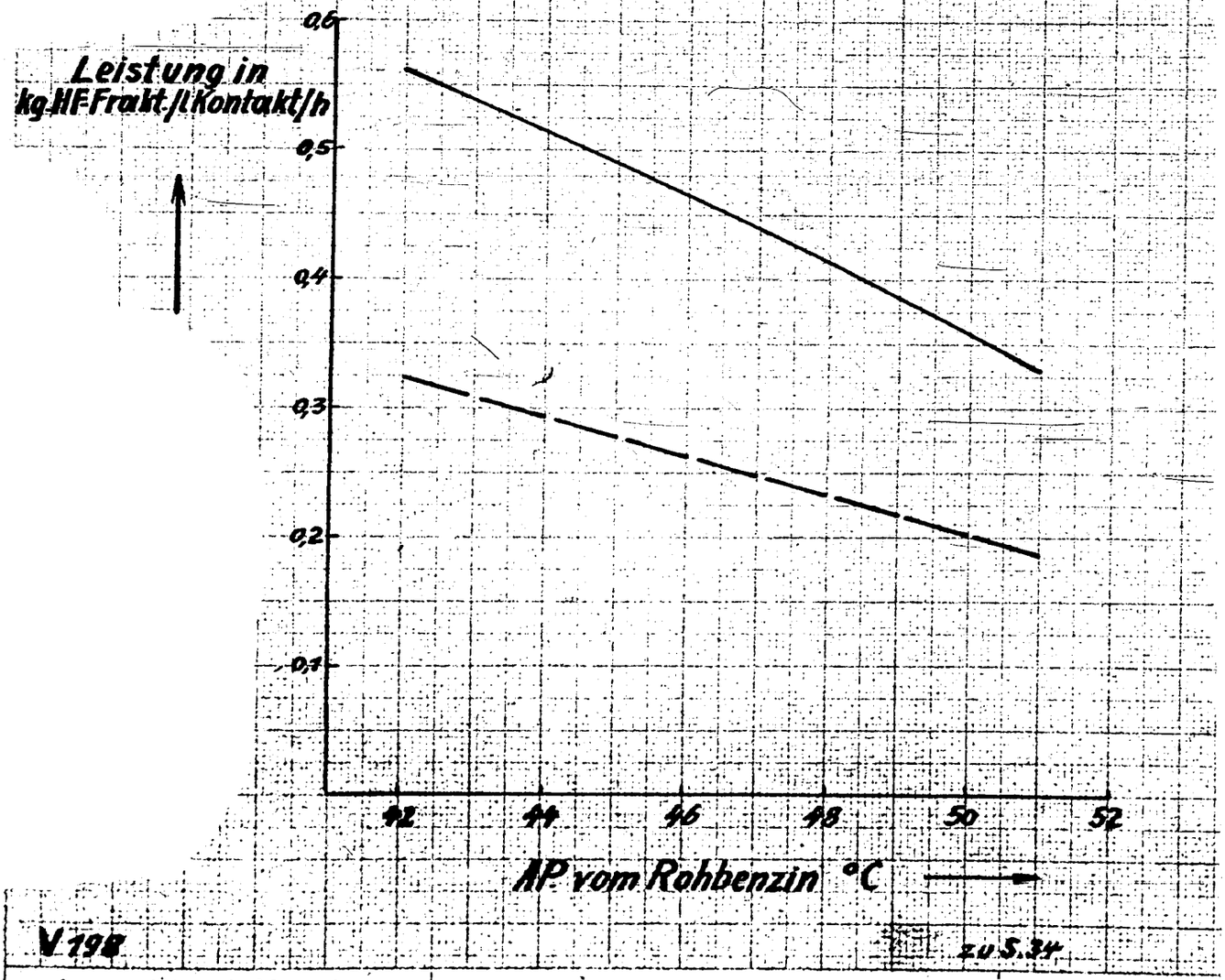
zu S. 18

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
368 A4 (210×297 mm)

100001202

Bild 8a

Leistung des HF-Kontaktes bei Anwendung versch. Rohbenzine



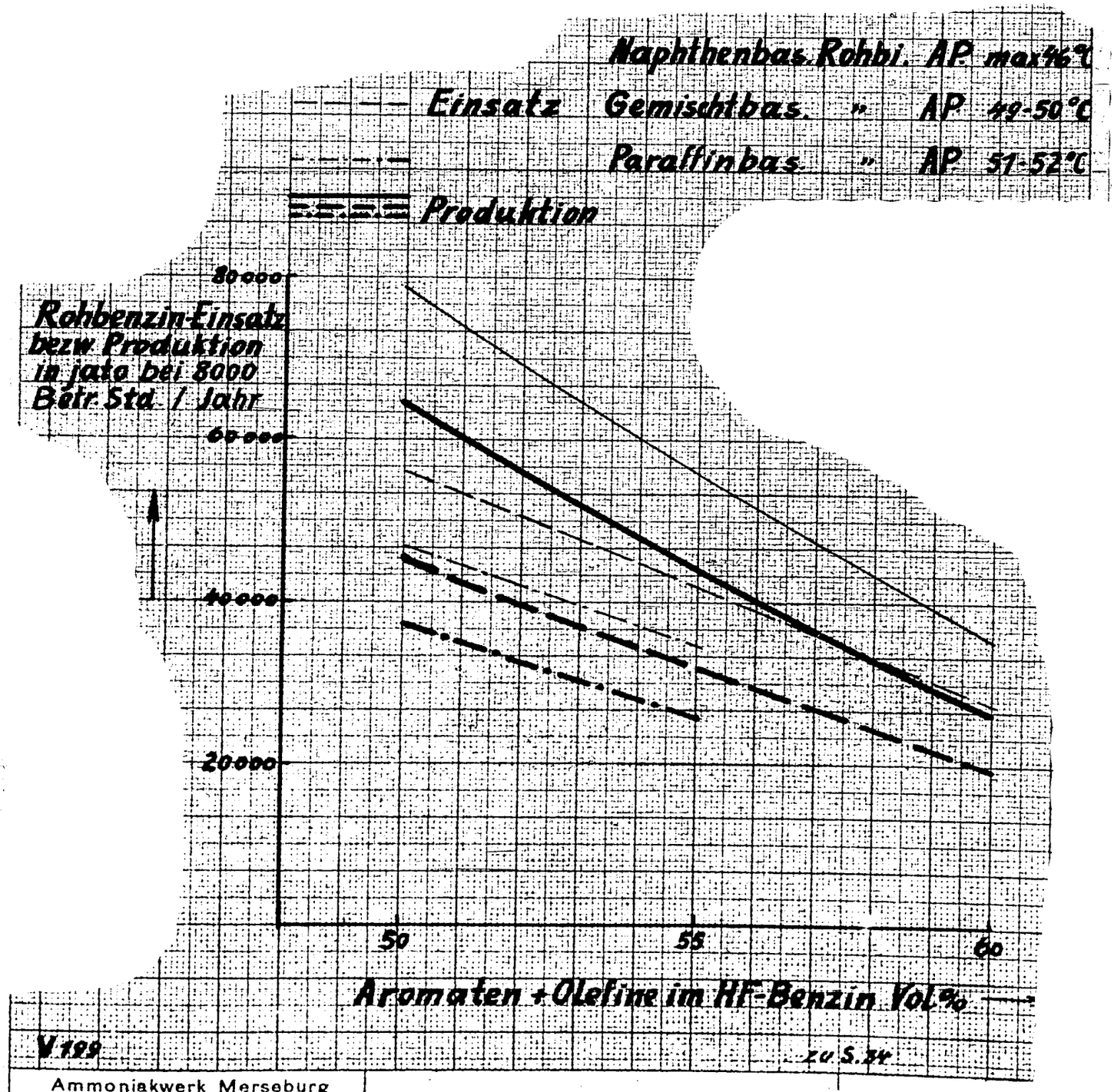
V 198

zu S. 34

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
A88 A4 (210×297 mm)

Bild 9a

Rohbenzin-Einsatz u. Produktion in einer 21 m³-Schachtofen-Anlage



V 199

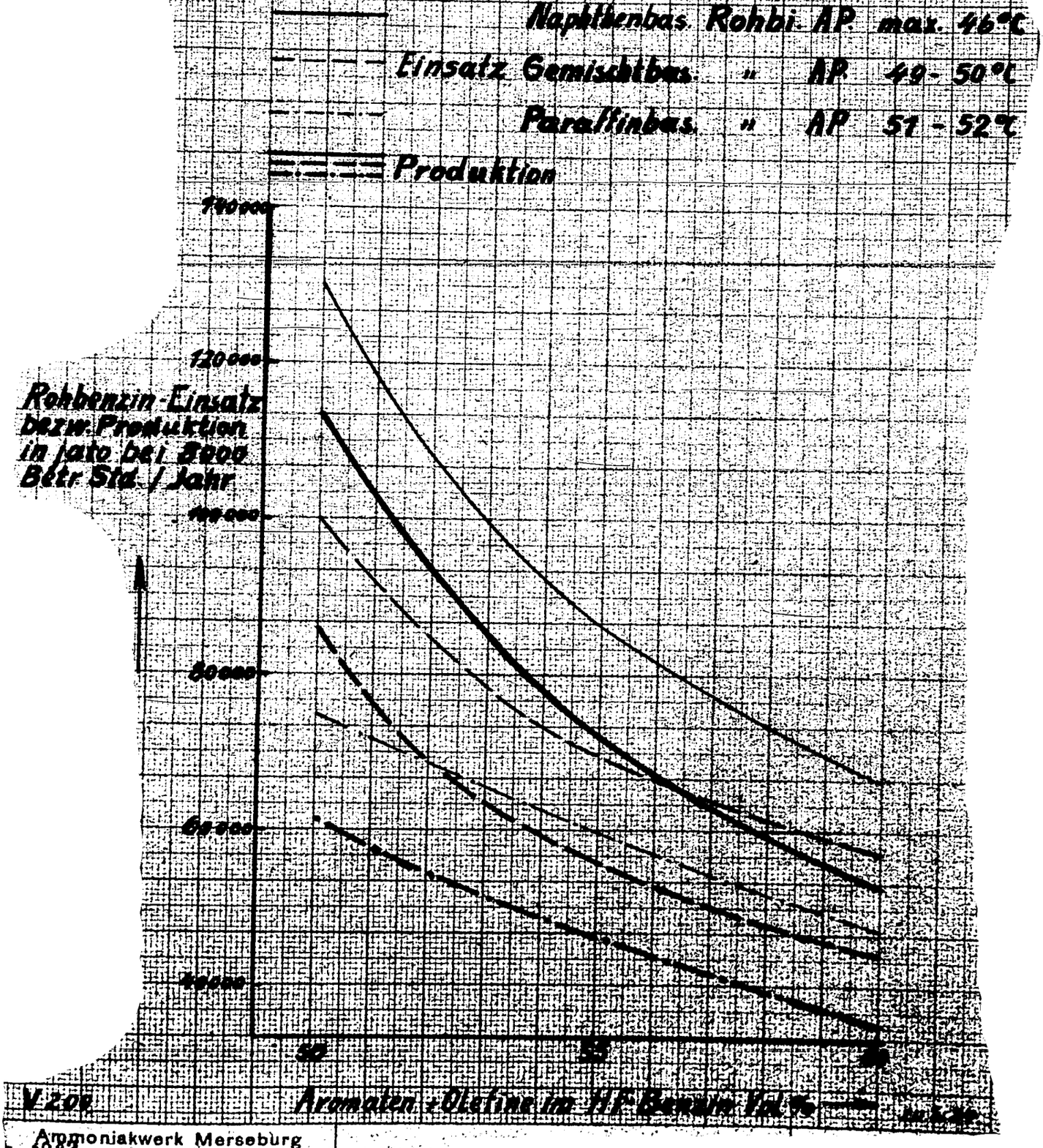
zu S. 34

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
368 A4 (210x297 mm)

100001201

Bild 10 a

Rohbenzin-Einsatz u. Produktion in einer 21 m³-Röhrenofen-Anlage

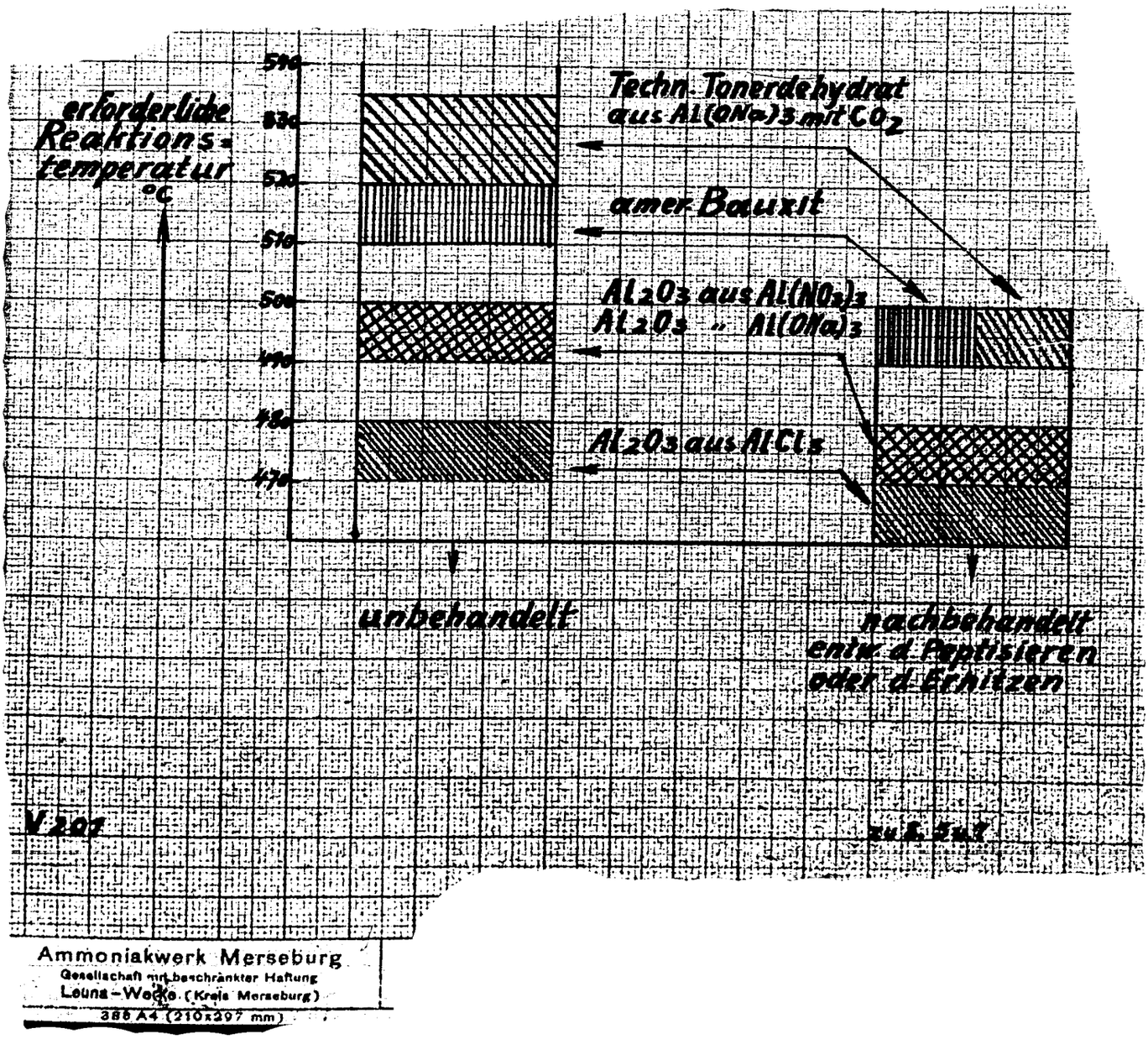


V 208

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
388 A 4 (210 x 297 mm)

Bild 1 b

Aktivitätsbereich verschiedener Aluminiumoxydarten



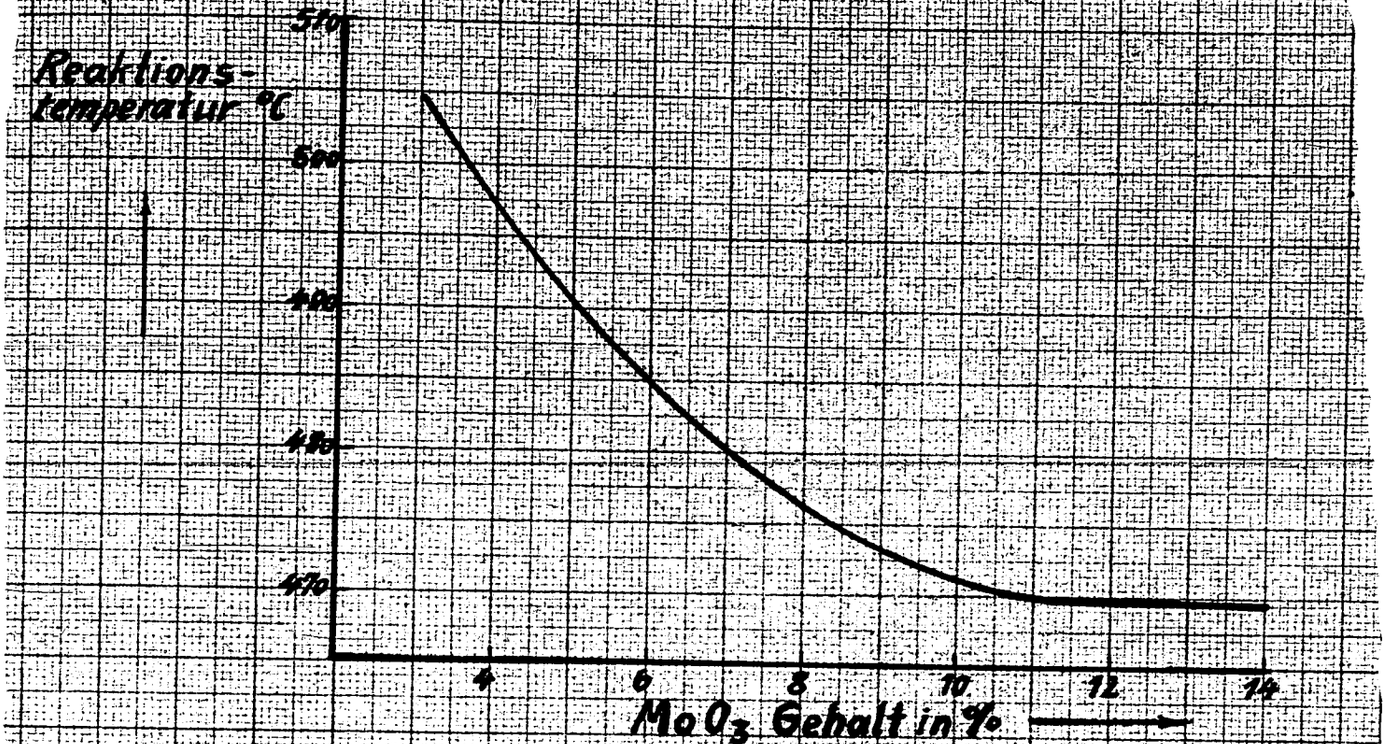
V 207

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

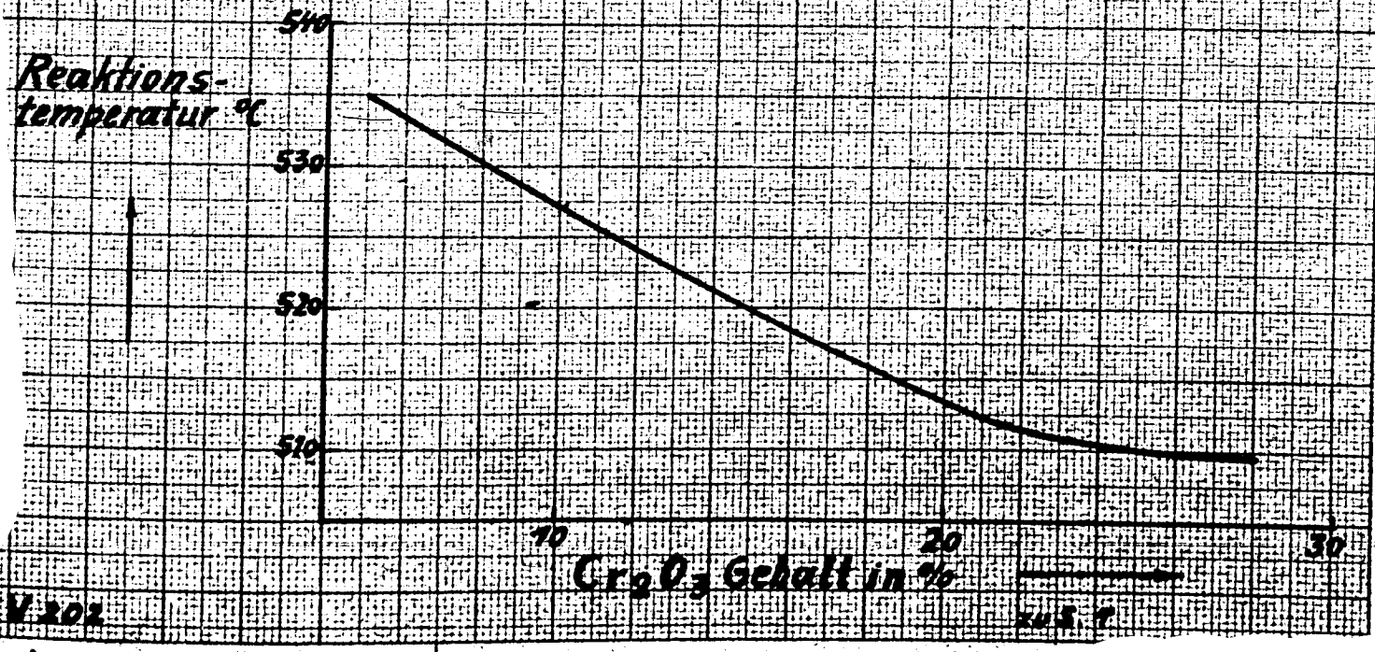
385 A4 (210x297 mm)

Bild 2 b

Abhängigkeit der Reaktionstemperatur vom MoO_3 Gehalt auf dem Kontakt



Abhängigkeit der Reaktionstemperatur vom Cr_2O_3 Gehalt auf dem Kontakt



V 202

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
368 A4 (210×297 mm)

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
388 X 4 (210 x 297 mm)

Bild 3 b

Abhängigkeit des AP. vom Aromatengehalt

(1,2 l Ofen)

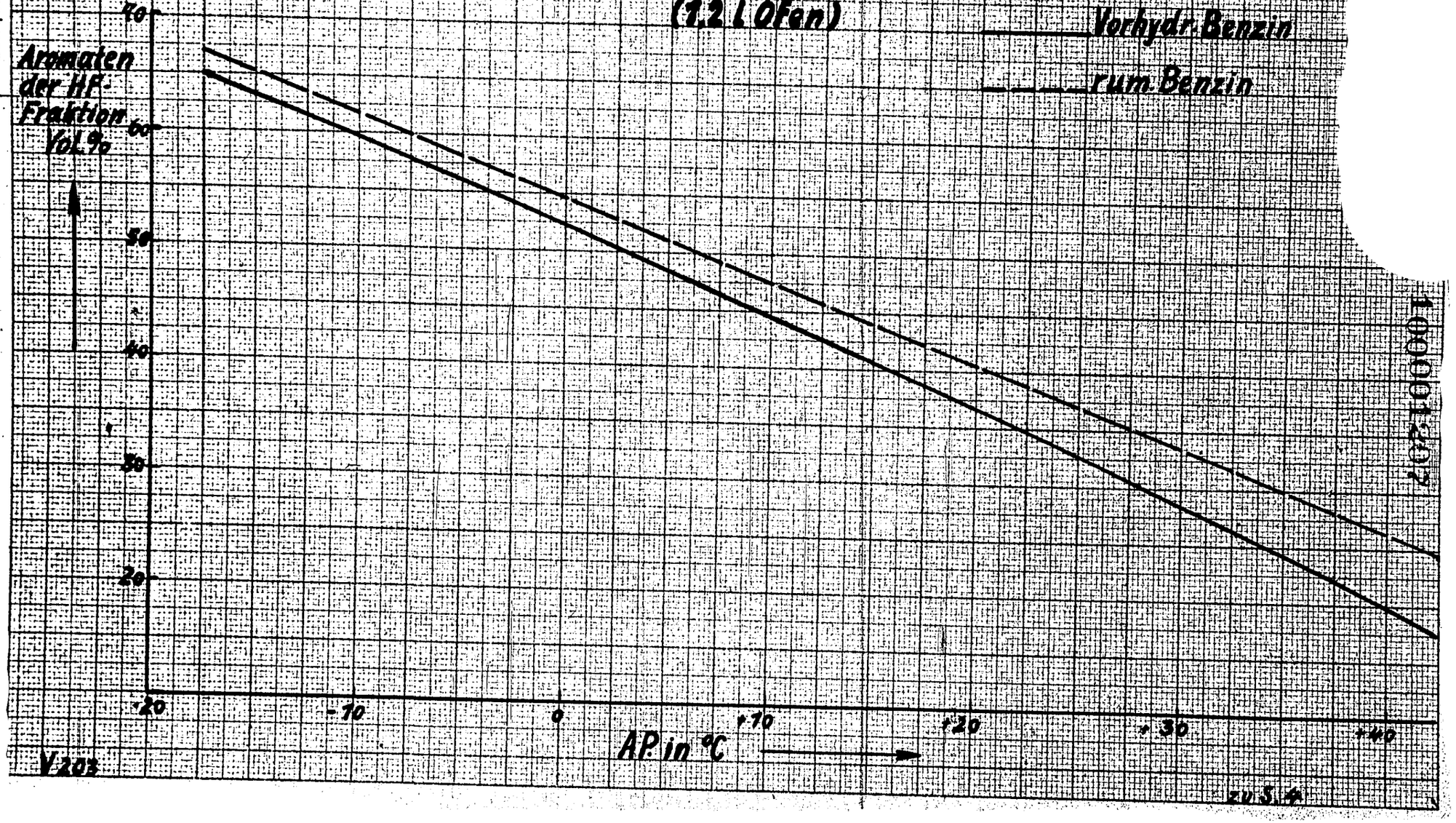
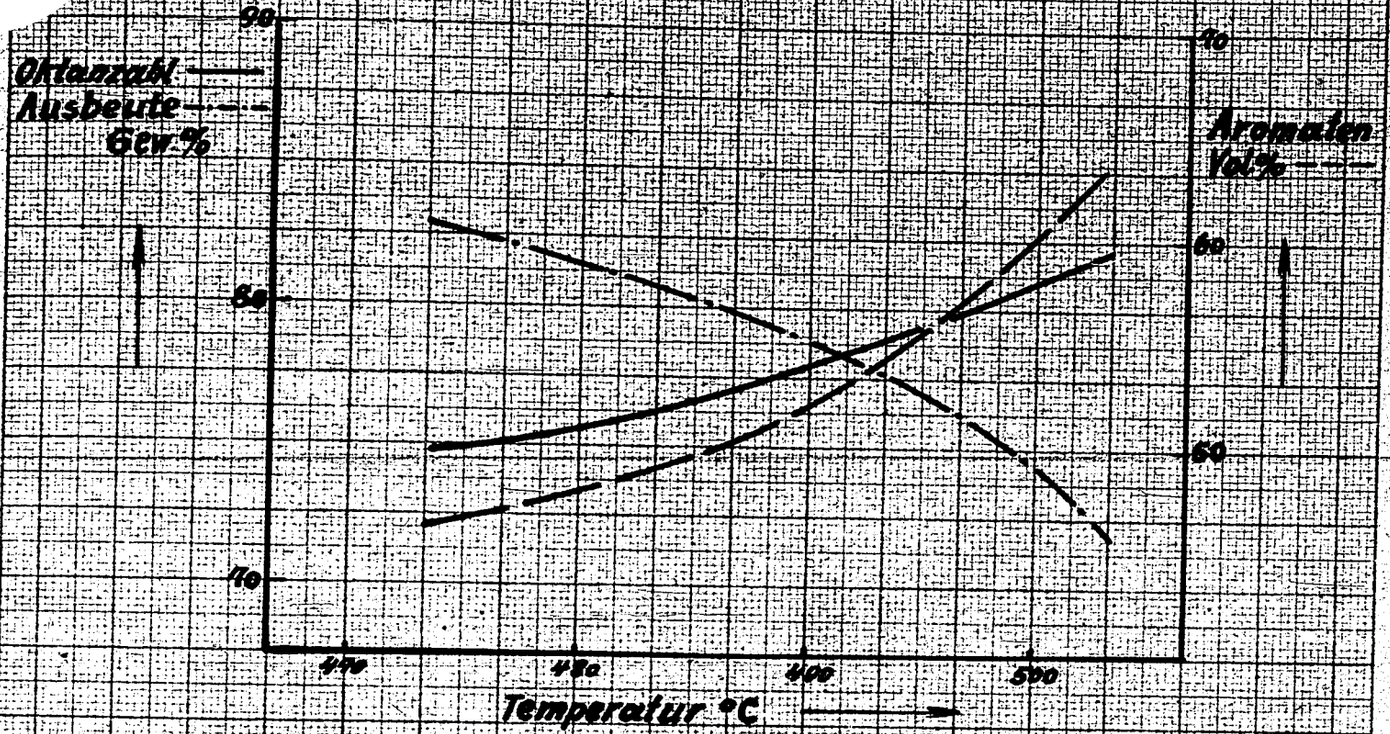


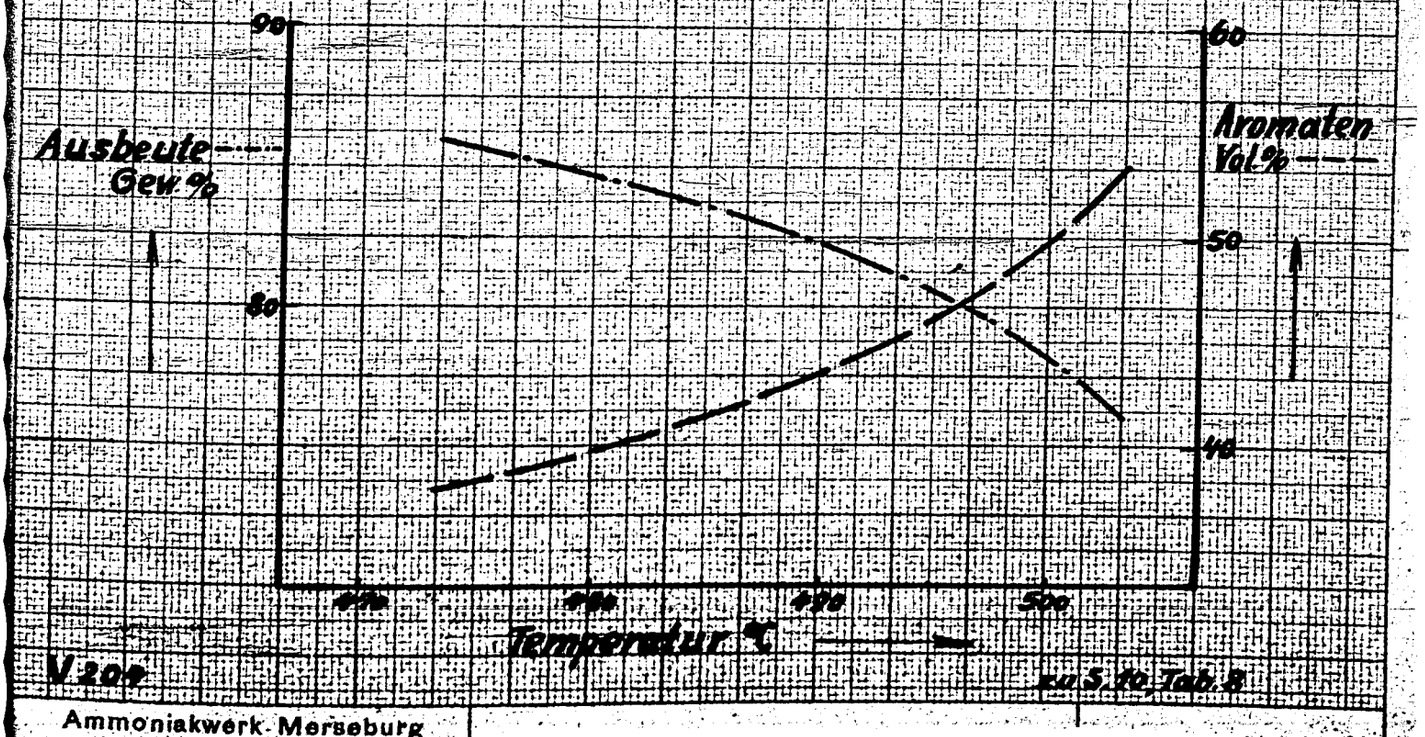
Bild 4 b

100001508

Ausbeute u. Qualität d. HF-Fraktion in Abhängigkeit v. d. Temperatur



Ausbeute u. Qualität von HF-Benzin in Abhängigkeit v. d. Temperatur



V 20

zu S. 10, Tab. 8

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
368 A4 (210x297 mm)

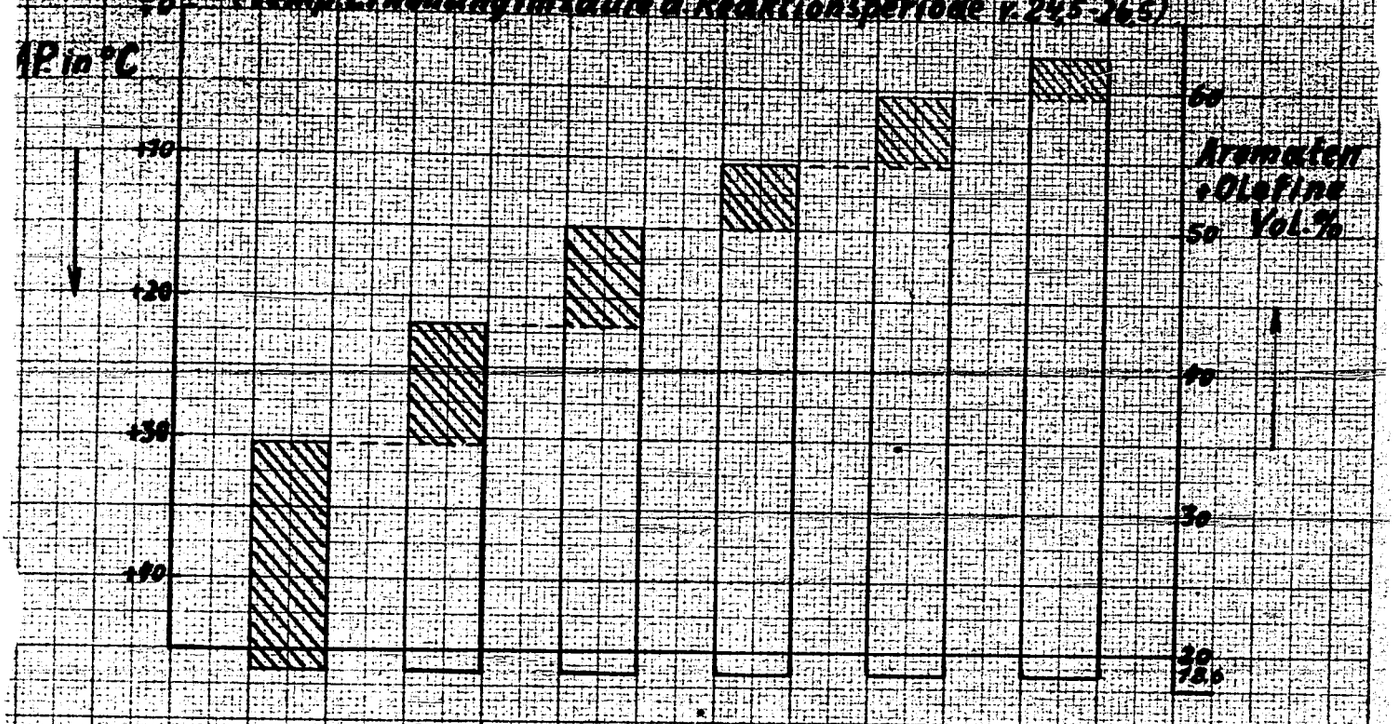
100001209

Bild 5 b

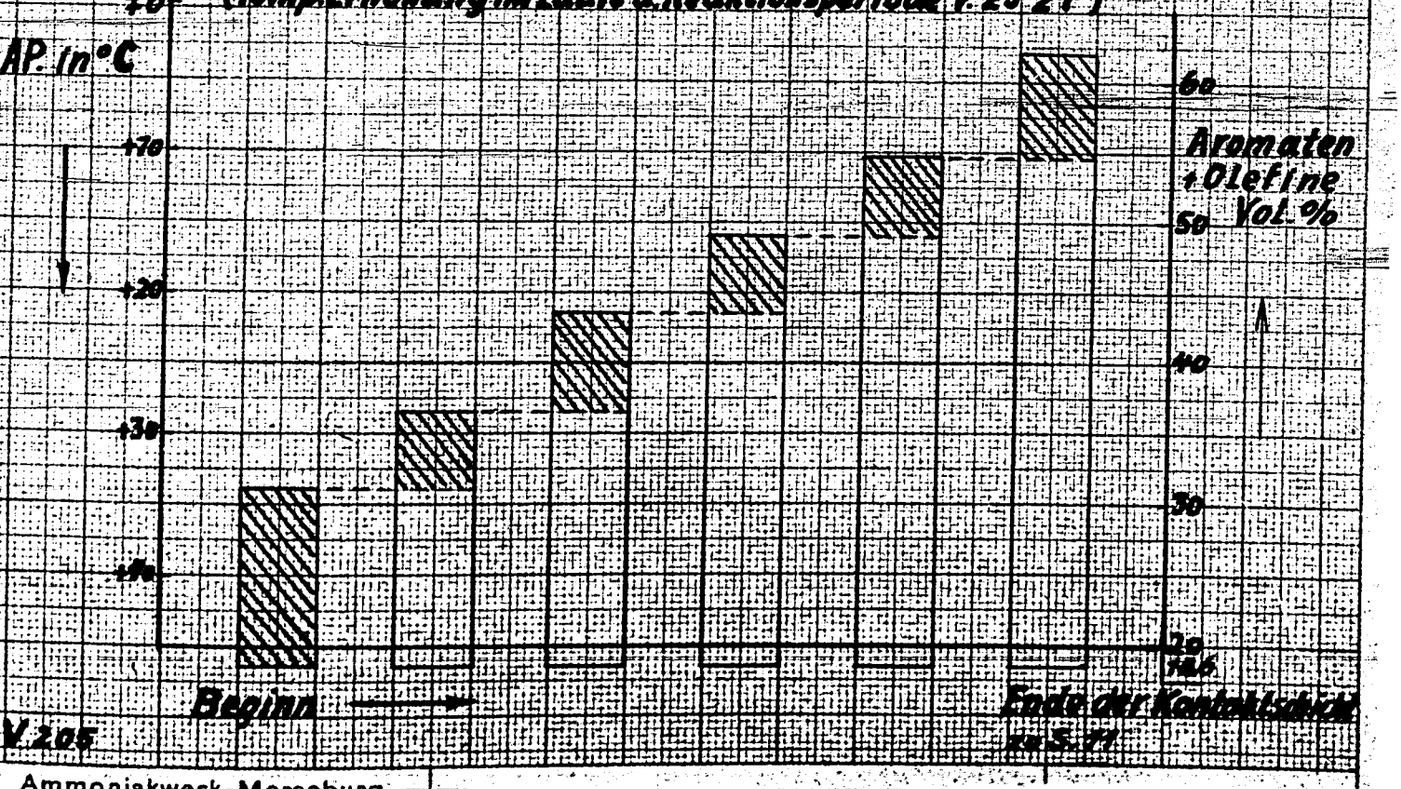
Verteilung d. Aromatenneubildung ü. d. Kontakt

(Gemischbas: rum Benzin-Endgehalt an Arom + Olefinen im Ofenanfall 62,5 Vol %)

a) gleichmäßige Temperaturverteilung
(Temp. Erhöhung im Laufe d. Reaktionsperiode v. 24,5 - 26,5)



b) bis 2 m.V. ansteigende Temperaturen
(Temp. Erhöhung im Laufe d. Reaktionsperiode v. 25 - 27)



V 205

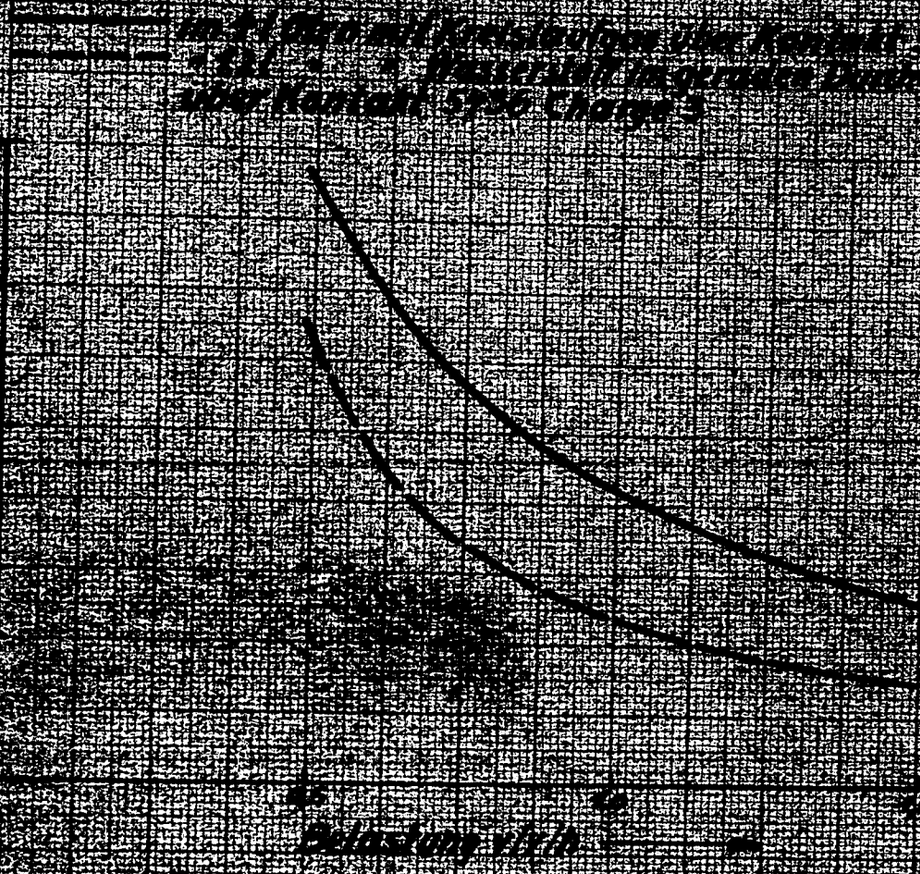
Ammoniakwerk-Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

10.

888 A4 (210x297 mm)

Bild 6b

Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Belastung bei einer Temperatureinstellung von 30 °C

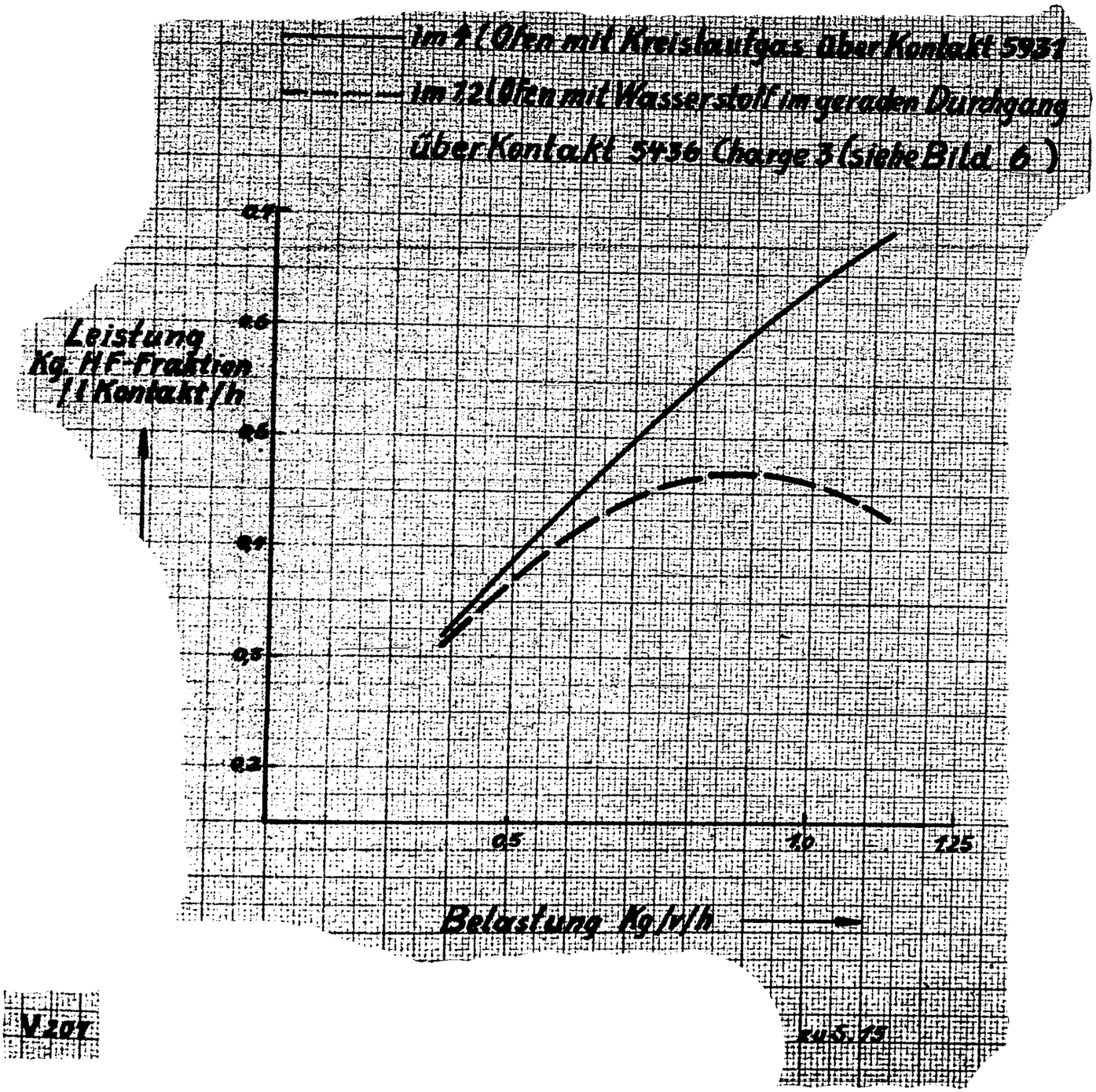


Änderung der Bromzahl mit der Belastung

100001-15

Bild 7 b

Abhängigkeit d. Leistung v.d. Belastung



V 207

KuS. 15

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
568 A4 (210×297 mm)

100001213

Bild 8 b

Abhängigkeit der Reduzierkraft von der Qualität des Rohkalis

(gas v/h/b Belastung, 15 at ü. und 25 °C Temperaturerhöhung im Laufe des Versuches über Kontakt 5458 im 4,1 Ofen)

Paraffinbasisch

Gemischtbasisch

Naphthenbasisch

Reduktionsdauer in h

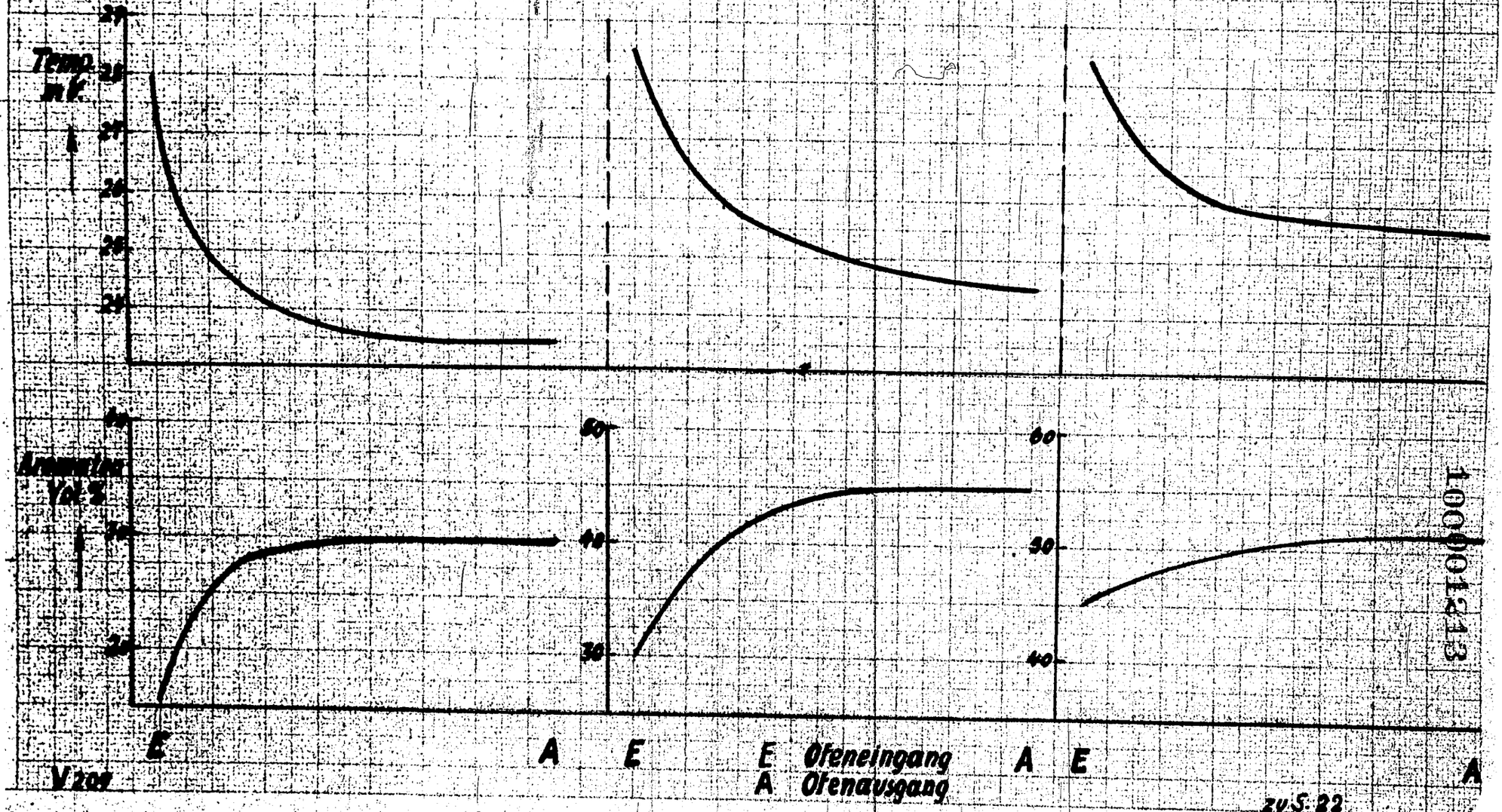
Temp. Rohkalium °C

Ammoniakwerk Merseburg

Bild 9b

Temperaturverlauf und Aromatenbildung über den Kontakt in der Schachtofenanlage

(1 Kontakt in allen 3 Öfen)



zu S. 22

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (über Merseburg)
388 A4 (210.207 mm)

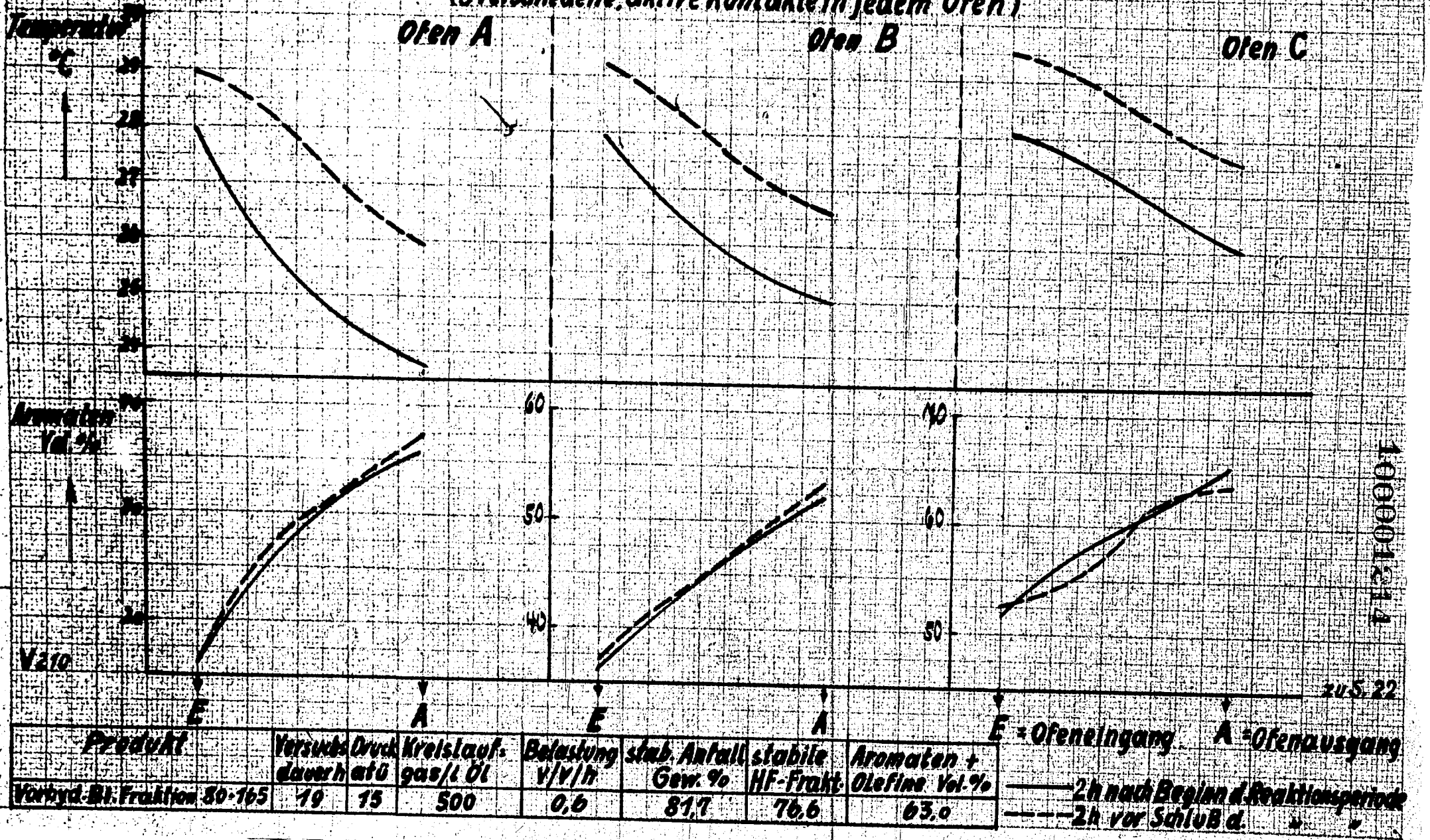
100001213

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Post Merseburg)

Bild 10 b

Temperaturverlauf und Aromatenbildung über den Kontakt in der Schachtofenanlage

(3 verschiedene, aktive Kontakte in jedem Ofen)



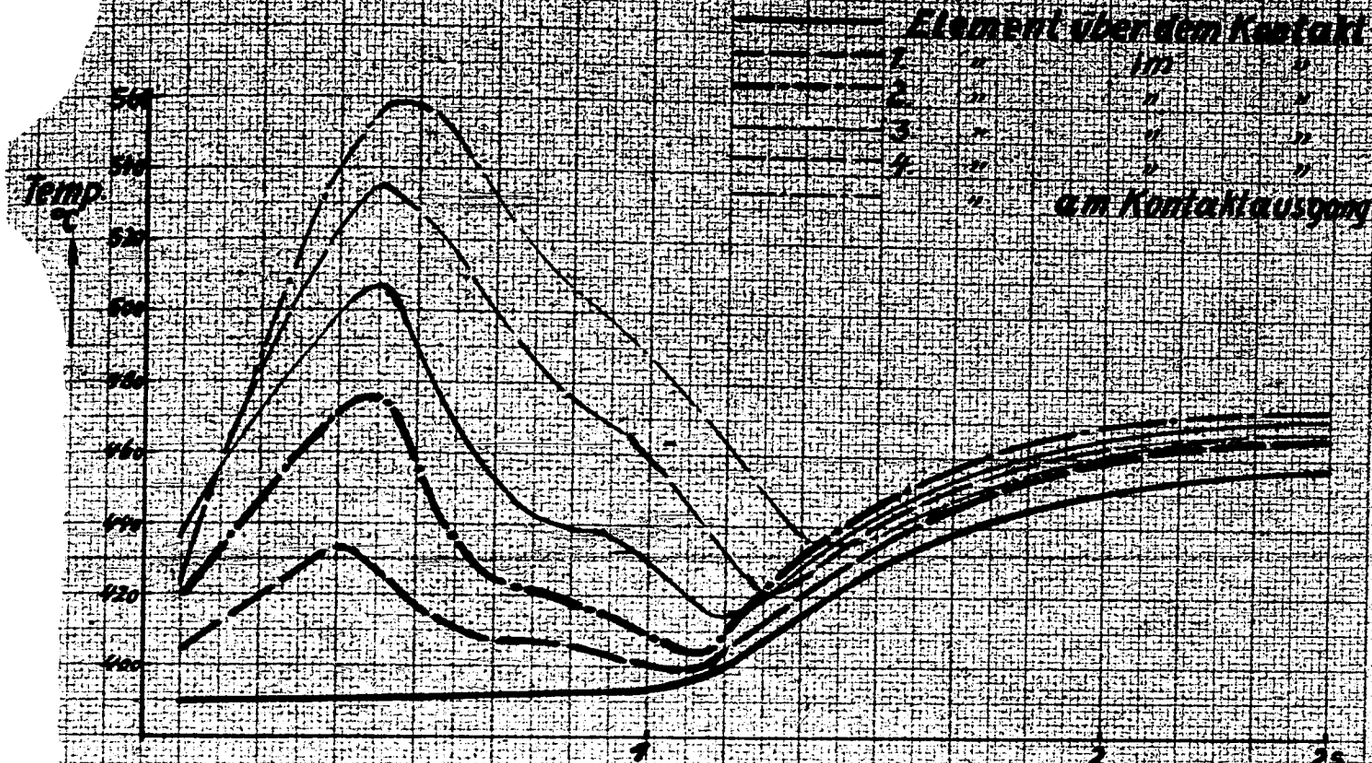
Produkt	Versuchsdauer h	Druck atü	Kreislaufgas/l Öl	Belastung V/V/h	stab. Anfall Gew. %	stabile HF-Frakt.	Aromaten + Olefine Vol.-%
Vorbynd.-Bl. Fraktion 80-165	19	15	500	0,6	81,7	76,6	63,0

——— 2h nach Beginn d. Reaktionsperiode
– – – – 2h vor Schluß d. ↓ ↓

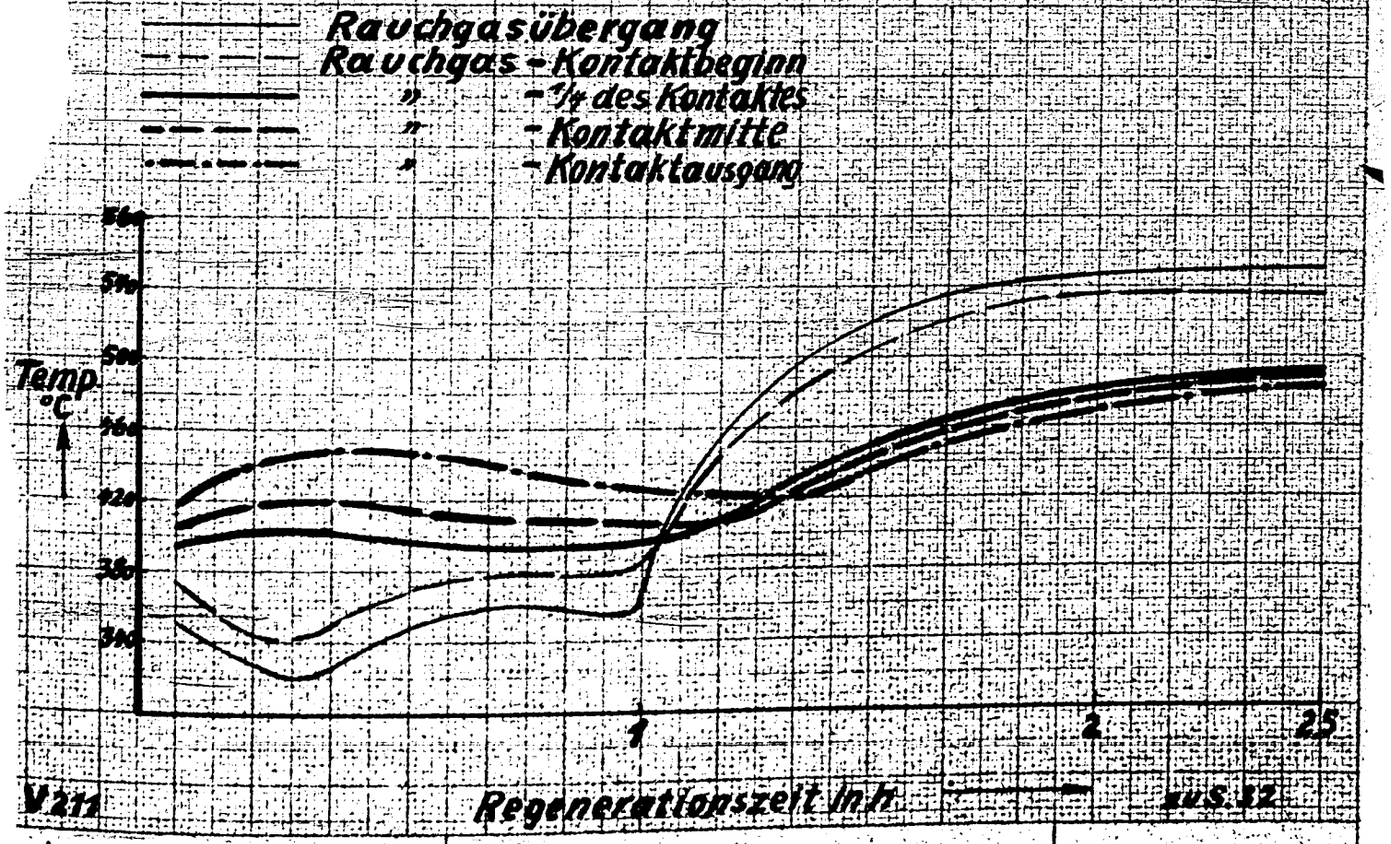
A 31 000 134

Bild 11b

Temperaturverlauf im Kontaktbett (Regener)



Temperaturverlauf im Rauchgas



V 211

w.s. 32

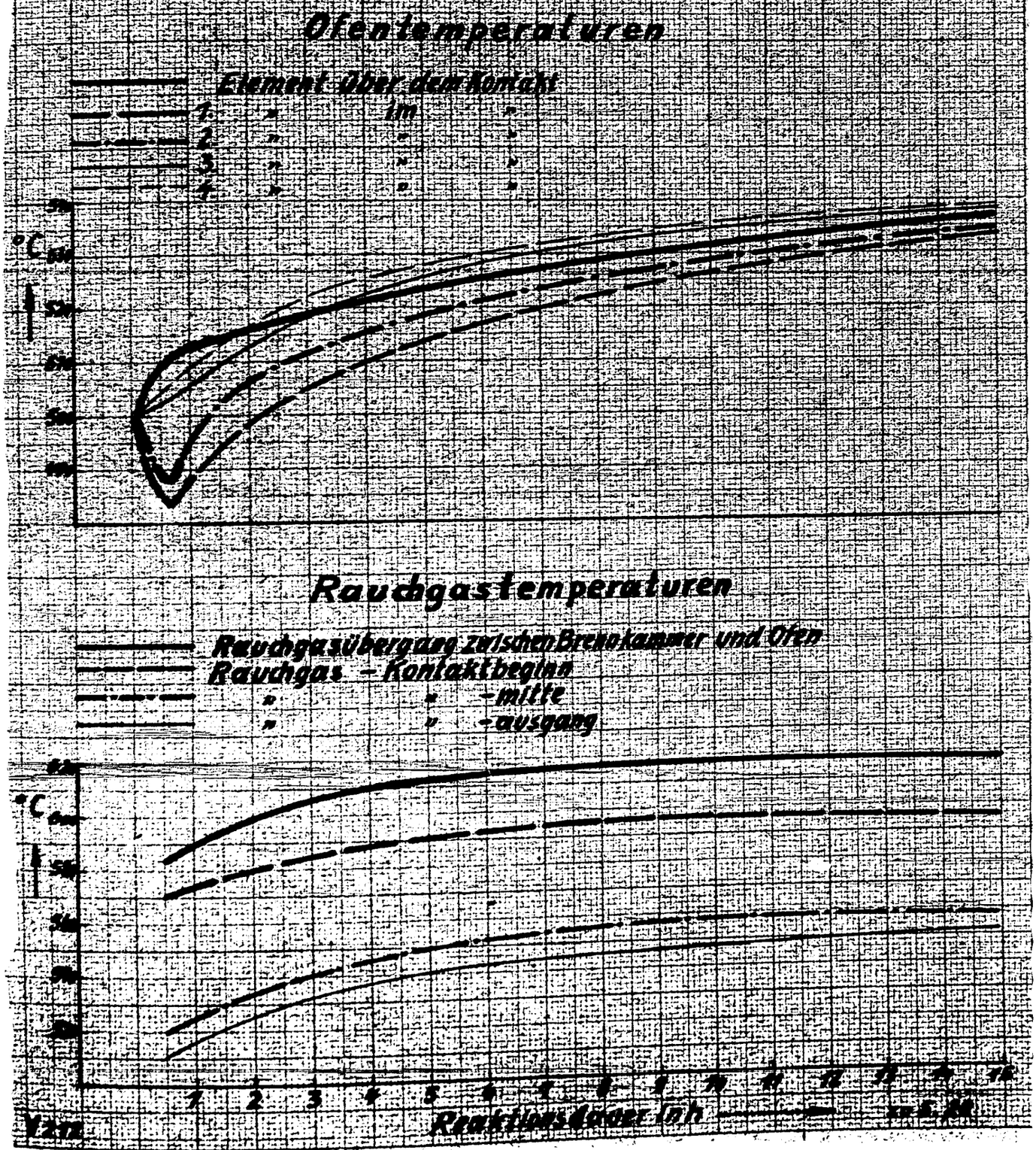
Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)
DIN A4 (210 x 297 mm)

100001216

Bild 12 b

Temperaturverlauf über den Kontakt und im Rauchgas bei der Durchführung des NF-Prozesses im Röhrenofen

(Möglichst geringe Temperaturunterschiede zwischen Ofeneingang-u ausgang)

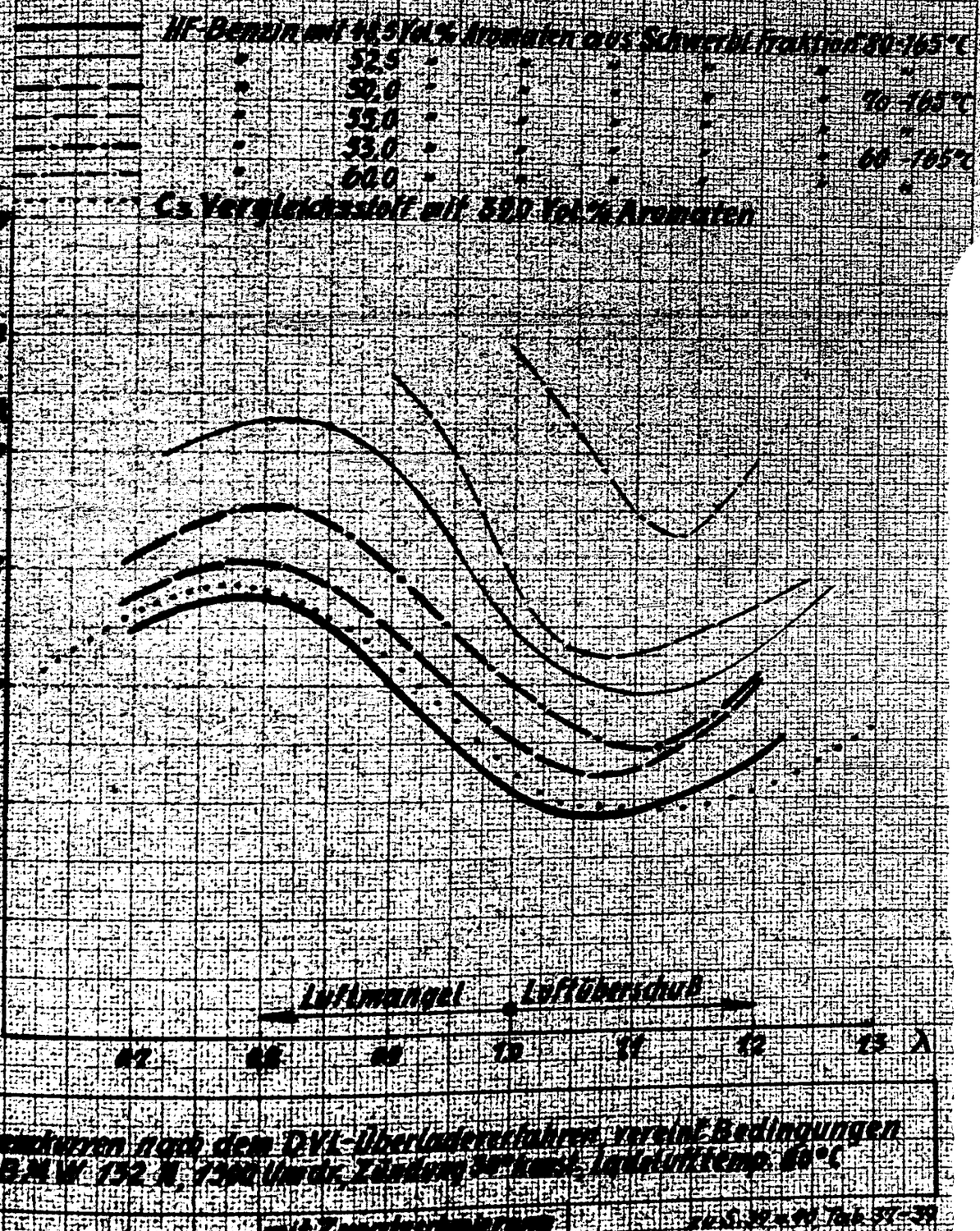


Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Bild 13b

Überladbarkeit von HF-Benzinen aus Verkyd Bi Leuna

(Prüfstelle: Treibstoffprüfstand Leuna)



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Fabrik Werk Leuna bei Merseburg

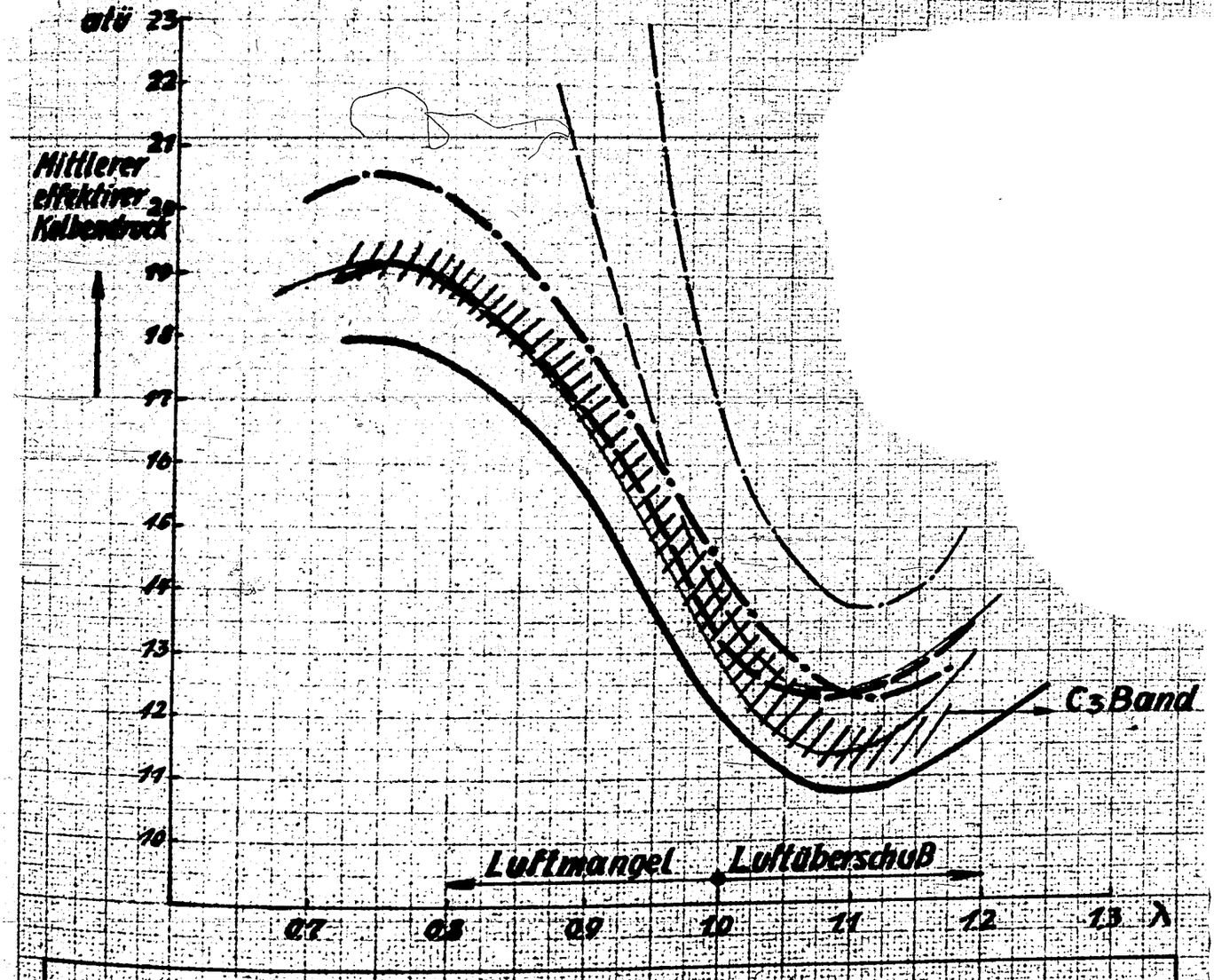
100001218

Bild 14b

Überladbarkeit von HF-Benzinen aus einem gemischtbas. rum. straight run Bl. (Ru. III)

(Prüfstelle: Treibstoffprüfstand DVL)

HF-Benzin mit 51,5 Vol.% Aromaten aus Schwerbl. Fraktion 80-165 °C
" 54,0 " " " " " "
" 54,5 " " " " 70-165 °C
" 58,0 " " " " "
" 58,0 " " " " 60-165 °C
" 63,0 " " " " "



Klopfgrenzkurven nach dem DVL-Überladeverfahren, vereinf. Bedingungen
BMW 132 N, 1500 Umdr., Zündung 30° konst., Ladelufttemp. 130 °C

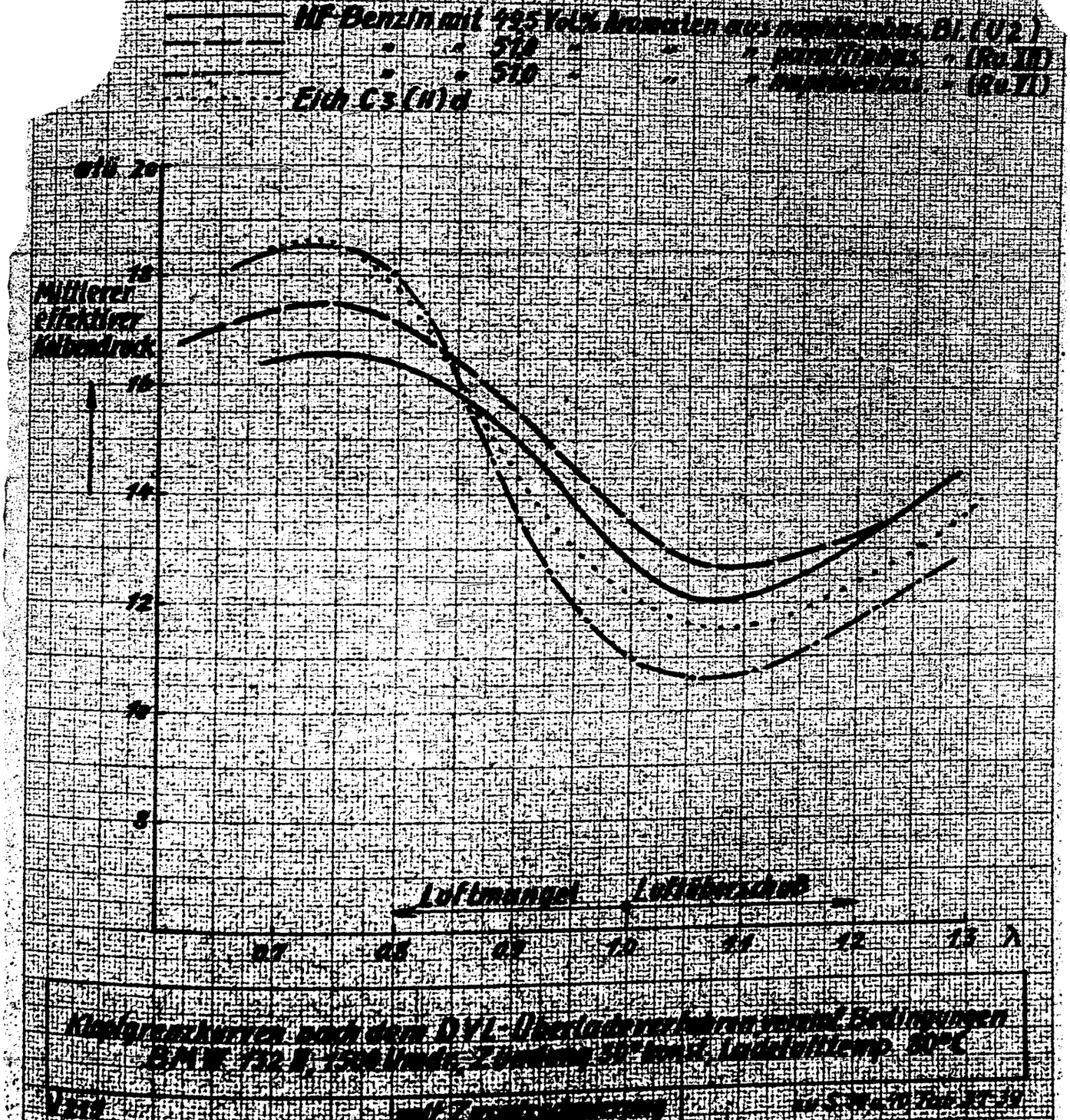
V 214 mit Zusatzschmierung zu S. 39 u. 40 Tab. 37-39

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (VEB) Merseburg
Feb.
388 A4 (210x297 mm)

Bild 15b

Überladbarkeit von verschiedenen HF-Benzinen

(Prüfstelle: Treibstoffprüfstand Leuna)



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
(Kreis Merseburg)

Aktivität verschiedener Aluminiumoxydarten

Nr.	Zusammensetzung	Aluminiumoxydherstellung	Temp. °C	°C A.P. vom unstabil. Anfall
2651	89 % Tonerdehydrat 1 % Kaolin 10 % MoO_3	Tonerdehydrat (Fa .Giulini) mit wenig HNO_3 peptisiert, mit Kaolin gemischt	520	+ 8,6
2459	90 % Bauxit 10 % MoO_3	unbehandelter amerikanischer Bauxit	510	- 0,6
2345	95 % Al_2O_3 10 % MoO_3	aus Aluminat mit CO_2 gefällt	510	- 1,0
2610	90 % Al_2O_3 10 % MoO_3	aus $Al(NO_3)_3$ durch Erhitzen auf 200°C	490 500	- 2,2 -16,4
3063	90 % Al_2O_3 10 % MoO_3	aus $AlCl_3$ durch Erhitzen auf 150° bzw. 200° mit 5 % NH_3 vermahlen und gewaschen (Chloridtonerde)	470	- 7,0
3252	90 % Al_2O_3 10 % MoO_3	aus Aluminat mit HNO_3 gefällt (Aluminattonerde)	490	- 8,4
5358	90 % Al_2O_3 10 % MoO_3	aus $Al(NO_3)_3$ mit NH_3 gefällt (Nitrattonerde)	490 500	- 2,4 - 9,6
D 220	95 % Al_2O_3 5 % MoO_3	Amerikanischer Kontakt (Kellog) gefälltes und peptisiertes Al_2O_3	530	- 7,0

1000120

Tabelle 2

Versuchsergebnisse mit den besten Al_2O_3-MoO_3-Kontakten bei 0,6 v/v/h Belastung und 15 atü mit Ru III bzw. Ru IV, Fraktion 80 - 165° im 4 l-Ofen

Kont. Nr.	Zusammensetzung des Kontaktes	Versuchs-dauer (h)	Temp. mV	Ausbeute in Gew. %					Analytische Daten			
				Anfall	HF-Frakt.	Tiefkühl.	Gas	Koks	d20	A.P.	Bromzahl	Aromaten Vol%
5436	90 % Al_2O_3 + 10 % MoO_3 Al_2O_3 : Nitrattonerde peptisiert	26	24,5 / 26	83,6	80,4	2,9	13,3	0,25	0,797	-13,3	2,6	61
5931	90 % Al_2O_3 + 10 % MoO_3 Al_2O_3 : Aluminatton-erde peptisiert	24,5	24,5 / 26	87,9	83,7	1,1	11,0	0,54	0,793	- 8,7	4,9	60
3063	90 % Al_2O_3 + 10 % MoO_3 Al_2O_3 : Chloridtonerde peptisiert	56	24,6 / 26	81,5	77,7	3,1	15,3	0,08	0,793	- 9,4	2,5	61,5
3424	90 % Al_2O_3 + 10 % MoO_3 Al_2O_3 aus Tonalon durch Erhitzen ohne Peptisieren	44	24,8 / 26,0	78,0	75,4	3,6	18,3	0,13	0,797	-11,2	3,0	63
3841	90 % Al_2O_3 + 10 % MoO_3 Al_2O_3 : Sulfattonerde aus $Al_2(SO_4)_3$ mit NH_3 gefällt und peptisiert	24	25,0 / 26,5	81,4	77,3	3,2	15,4		0,792	-10,5	4,4	61

10000122

Tabelle 3

Gegenüberstellung von stückigem und gepilltem Kontakt 5931
(Druck 15 atü, Belastung 0,75 v/v/h, 4 l-Ofen)

a.) Kontakt 5931 3 - 6 mm stückig

Produkt	Versuchs-dauer(h)	Temp. mV	Ausbeute in Gew.%					Analytische Daten der HF-Fraktion				
			Anfall HF stabil.	Frakt. 80-165°	Tief-kühlg.	Gas	Koks	d_{20}	A.P.	Aromaten Vol%	Brom-zahl	bei 100° siedend Vol% (n.Engler)
Vorhydrierungs-Bi (Frakt.80-165°)	23	24,5/26	89,9	83,3	0	9,4	0,67	0,796	-6,6	57,0	4,2	15
Ru IV Fraktion 80-165°	15	24,5/26	84,8	81,2	2,4	12,4	0,40	0,793	-7,3	59,5	4,6	16,5

b.) Kontakt 5931 - 4 mm Pillen

Vorhydrierungs-Bi (Frakt.80-165°)	24,5	24,5/26	89,8	86,8	0	10,0	0,21	0,799	-8,5	59,0	3,9	12,5
Ru IV Fraktion 80-165°	24,5	24,5/26	87,9	83,7	1,1	10,5	0,54	0,793	-8,7	60,0	4,9	15

Tabelle 4

HF-Kontakte mit verschiedenen Dehydrierungskomponenten
(Basis Al_2O_3 aus Nitrattonerde peptisiert)

Dehydrierungs-komponenten	Temperatur °C	A.P. vom stabilen Anfall °C
10 % NiO	520	+ 2,0
5 % CoO	520	+36,4
10 % Fe_2O_3	530	+16,8
20 % Cr_2O_3	520	-17,4
35 % Cr_2O_3	510	- 9,0
20 % V_2O_5	530	- 0,2
30 % WoO_3	530	+10,0
20 % U_3O_8	530	+10,0

100012222

Tabelle 5

HF-Kontakte mit Molybdänsäure und einer Zusatz-Komponente (Basis Nitrattonerde)

	Zusatz-Komponenten	Reaktionstemperatur °C	A.P. vom stabil. Anfall °C
Al_2O_3 + 10% MoO_3	2 % Fe_2O_3	480	- 3,2
	2 % MO_3	"	-11,7
	2 % V_2O_5	"	- 2,2
	2 % U_3O_8	"	- 2,0
	2 % Cr_2O_3	"	- 2,8
	2 % ZnO	"	- 3,2
	2 % NiO	"	-11,7
	2 % MgO	490	- 2,8
	2 % Pr_2O_3	480	-10
	0,01% Cu	470	- 2,8
	2 % CuO	490	- 4,3
	1 % CuO	480	- 3,2
	2 % BaO	480	-10,1
	1 % Na_2O	490	- 8,8
	2 % B_2O_3	480	- 7,9
	2 % P_2O_5	480	-10,0
	2 % SiO_2	470	- 3,8
	10 % SiO_2	480	- 5,6
	10 % La_2O_3	480	- 3,6
Al_2O_3+ 2% MoO_3	10 % Fe_2O_3	530	- 1,4
	10 % SiO_2	530	-16,6
	10 % O_3	530	+ 7,5
	10 % Cr_2O_3	510	-14,8
	10 % CoO	510	-14,6

Tabelle 6

Aktivität vom Kontakt 5931 (Basis Aluminattonerde peptisiert) bei verschiedenen Korngrößen

a.) in Pillenform

Kontaktstückgröße	Belastung ~~v/v/h~~	Temperatur bei Beginn der Reaktion °C	Endtemperatur	Versuchsdauer (h)	A.P. °C
9 mm	0,57 l/kg/h	485	500	22	-10,4
	0,75 l/kg/h	494	524	22,5	-10,4
7 mm	0,57 l/kg/h	475	500	35	-10,7
3 - 6 mm zerkleinert	0,61 l/kg/h	470	500	40	-12,1
3 - 6 mm zerkleinert	0,75 l/kg/h	476	506	24	- 8,8
b.) Kontakt 5931 stückig					
10 mm	0,63 l/kg/h	485	500	14	- 9,3
6 mm	0,63 l/kg/h	470	500	38	-11,4

Temperaturabhängigkeit des HF-Prozesses

(5 h Versuche im 1,2 l Ofen mit rum.Bi (Ru III 80 - 165) und H_2 im geraden Durchgang (500 l/l Öl/h) 0,50 v/v/h Belastung, 15 atü über Kontakt 5436)

Mittlere Temp. °C	Ausbeuten in Gew.%						stab. Anfall	Eigenschaften der HF-Frakt. bis 165°						HF - Benzin				
	stab. Anfall	HF-Frakt.	HF-Bi	Tiefkühlung	Gas + Verlust	Koks	A.P.	Dampfdruck	d_{20}	A.P.	Aromat. Vol%	Br-Zahl	Oktanzahl	Vol% bis 100° Engler	d_{20}	A.P.	Aromat. Vol%	Oktanzahl	Vol% bis 100°
420	92,7	88,6	90,4	1,2	5,8	0,34	+19,6	0,18	0,773	+24	39,5	1,3	71,5	5,5			33		
439	89,4	84,2	86,7	2,1	8,2	0,32	+10	0,23	0,780	+13,5	47,0	1,7	76,0	11,0	0,762	13,3	40	75,0	28,5
452	87,9	82,0	84,8	2,3	9,5	0,32	+ 1,5	0,34	0,781	+ 4,2	53,0	1,5	80,5	15,0	0,764	15,7	44	77,0	34,0
464	85,1	79,8	83,1	4,6	9,9	0,38	-10,6	0,40	0,788	- 5,9	60,5	1,8	83,0	20,0			49,5		
475	82,3	77,8	81,3	6,7	10,3	0,65	-17	0,41	0,788	-13,0	64,0	1,8	85,5	23,0			52,0		
482	71,5	65,0	70,6	8,1	17,2	3,2	<-20	0,40	0,807	<-20	77,0	3,1	91,0	24,5	0,786	-17,2	65	86,0	37,5

T a b e l l e 8

Temperaturabhängigkeit des HF-Prozesses

(20 h Versuche im 4 l-Ofen mit rum. Bi (Ru XII 80 - 165°) und 500 l Kreislaufgas/l Bi bei 0,75 v/v/h Belastung und 15 atü über Kontakt 5931 (stückig)

Mittlere Temperatur °C	Ausbeute in Gew.%						Analytische Daten der HF-Fraktion					HF-Bi
	stabil. Anfall	HF-Frakt.	HF-Bi	Tiefkühlg.	Gas + Verlust	Koks	d_{20}	A.P.	Aromaten Vol%	Bromzahl	Oktanzahl	Aromaten vom HF-Bi Vol%
503	75,7	73,1	76,4	3,0	21,3		0,795	-18,3	65,5	4,85		54
498	77,6	74,4	78,4	2,2	19,7	0,47	0,790	-12,7	62,5	4,45	80,5 91,0	50
493	84,4	78,5	81,9	1,3	14,1	0,22	0,783	- 0,8	54	4,36	78,6 89,0	44
473	85,9	82,9	85,6	1,1	12,7	0,25	0,771	+12,3	46	3,45	74,5 87,5	38

1000124

Tabelle 9

Druckabhängigkeit des HF-Prozesses

a) Naphthenbasische Benzine

Produkt	Versuchsdauer h	Belastung v/v/h	Druck atü	Temp. °C	Ausbeute in Gew.% auf HF-Anfall	auf HF-Fraktion	Tief-siedig	Gas+Verl.	Destill. Rückstd.	Koks	Analytische Daten der HF-Fraktion d_{20}	A.P.	Arom. Vol%	Oktanzahl ROZ	Oktanzahl + 0,09 Pb	Bromzahl	bis 100° siedend Vol%	Kontakt
rhydrier-gsbi kt. -165°	23,5	0,75	15	25-26,5	89,7	84,3	2,3	8,0	4,8	0,25 x)	0,802	-11,8	60,0	78	86,0	4,3	12,0	
	43	0,76	30	24,8-26,2	85,7	81,9	1,4	12,6	3,8	0,15	0,799	- 9,4	59,5	80	88	3,3	13,0	5436
	38	0,76	50	25,5-26,0	84,4	81,1	3,0	9,5	3,3	0,10	0,794	-10,5	60,0	80	88	4,8	26	
"	37	0,74	15	24,5-26,5	91,7	84,6	-	7,7	7,1	0,59	0,796	- 9,3	59	-	-	3,5	15,0	
	68,5	0,74	30	24,8-26,5	89,6	83,9	0,6	9,7	5,7	0,13	0,793	- 7,9	61,0			3,0	18,0	5931
	36	0,72	15	25 - 26,5	87,9	85,8	1,5	10,4	4,1	0,16	0,796	- 9,2	59	80	89	3,9	14	
	51	1,0	30	25-26,2	86,7	83,4	1,5	11,7	3,3	0,07	0,797	- 8,7	58	79,5		3,1	20	3272
	27,5	1,44	30	25,5-28	88,5	84,7	4,3	7,1	3,8	0,12	0,798	-11,2	59,5	78,5	87,5	4,8	19	
	35	1,67	50	26 - 28	85,7	81,5	4,7	+Koks 11,5	2,4		0,798	-15	63	79,5	87,5	3,3	21,5	5436
I -165°	57	0,75	15	24,5-26	88,2	83,6	1,2	10,4	4,6	0,18	0,790	- 9,7	61,5			2,6	25	
	64	0,76	30	24,6-26,6	81,7	79,5	3,0	15,2	2,2	0,11	0,790	-11,5	62,5			2,1	25,5	5931
III -165°	35	0,74	15	24,5-26	85,6	80,6	0,7	13,5	5,0	0,23	0,792	- 9,3	60			3,4	25	
	65	0,74	30	24,5-26,5	81,9	78	3,3	14,8	3,9	0,07	0,788	- 6,9	59,5			2,3	31	5931

b) Gemischtbasische Benzine

	33,5	0,75	15	24,7-26	84,1	80,9	3,7	11,9	3,2	0,29	0,791	-11,6	62			2,8	22,5	
u XIII -165°	34,5	0,75	30	25,5-26,5	72,9	73,5	7,8	16	2,6	0,23	0,791	-14	65			1,9	32	5931
	61,5	0,75	50	26 - 27	72,5	70,9	11,2	16,1	1,6	0,19	0,782	- 4,8	58,5			2,2	34	
u IV -173°	17	0,72	15	25-25 25-27	81,5	77,7	2,0	+Koks 16,5	3,8		0,789	- 7,0	60			3,8	22	5931
	17	0,75	30	23-25 25-27	76,7	73,2	5,6	+Koks 19,7	3,5		0,786	- 5,0	58,5			2,1	26,5	
talbi 5058 -165°	17	0,60	15	25 - 26,5	81,2	76,7	2,4	15,9	4,5	0,53	0,792	- 6,1	57,5	79	89	2,8	23,5	
	19	0,97	30	25 - 27	75,5	72,1	4,4	19,9	3,4	0,22	0,768	- 7,2	58,5	78	89,5	2,7	25	5931
	24	0,72	50	25,5-26,7	66,8	64,9	4,8	20,3	1,9	0,12	0,790	- 8,7	60	79,5	89	1,4	32	
talbi 6434 -165°	33	0,75	15	25 - 27	81,5	76,9	2,1	16,4	4,4	0,26	0,797	-13,7	62	83,5	91	5,2	22	
	64	0,74	30	25,2-26,5	75,9	72,9	3,8	20,2	3,4	0,17	0,794	-13	63,5	85	92	2,7	25	5931
	26	0,6	15	24,5-26	85,6	80,4	2,9	13,3	3,2	0,25	0,797	-13,3	63	82,5	89,5	2,6	17,5	
u III -165°	25	0,75	15	25 - 26,5	83,4	81,1	2,8	13,5	2,3	0,26	0,797	-12,6	63	82,5	89,5	2,7	20,5	5931
	34	0,90	30	25,5-27	75,2	73,5	6,8	17,9	1,7	0,11	0,795	-13,8	63	82	89,5	1,9	22	
	15	1,26	30	26 - 27,5	76	74,1	5,0	18,8	1,9	0,19	0,792	- 8,6	62	81,5	89	3,3	22	

x) Der Koks wurde als Durchschnittswert von mehreren Versuchen angegeben.

Tabelle 10

Versuche bei verschieden hoher Belastung, Ru XIII 80 - 165° und 20 bzw. 50 atü (gleiche Kreislaufgasmenge 500 l/l Ri/h über Kontakt 5931 Aluminattonerde)

a.) gemischtbasisches rum. Benzin

Produkt	Vers. dauer h	Belastung v/v/h	Druck atü	Temp. mV	Ausbeute in Gew.% HF Anfall stabil	HF Fraktion	Tiefkühlg.	Gas + Verlust	Destill. Rückstd.	Koks	Analytische Daten der HF-Fraktion d20	A.P.	Arom. Vol%	Bromzahl	bis 100° siedend Vol%
Ru XIII Fraktion 80 - 165°	34,5	0,73	30	25,5 / 26,5	75,9	73,3	7,8	16,0	2,6	0,23	0,791	-14	65,5	1,9	29
	29,5	0,75	30	25,5 / 26,5	74,3	71,6	5,8	19,7	2,7	0,20	0,785	- 6	61	1,7	32
	18	1,01	30	25,5 / 26,5	76,1	73,9	5,2	18,4	2,2	0,33	0,786	- 8,1	61	2,6	29
	25	1,05	30	26 / 27	77,2	75	6,3	16,3	2,2	0,2	0,787	- 9,7	61	2,9	30
Ru XIII Fraktion 80 - 165°	51	0,75	50	26 / 26,4	71,5	70,1	9,8	18,6	1,4	0,13	0,783	- 6,8		1,8	38
	61,5	0,77	50	26 / 27	72,5	70,9	11,2	16,1	1,6	0,19	0,782	- 4,8	58,5	2,2	34
	49	1,02	50	26 / 27	73,5	71,4	7,8	18,5	2,1	0,17	0,783	- 5,6	59,5	2,4	31,6
	31	1,52	50	26,5 / 27,5	75,1	73,4	5,3	19,6	1,7	-	0,782	- 4,3	57,5	2,8	32,5

b.) Vorhydrierungsbenzin über Kontakt 5436 (Nitrattonerde)

Vorhydrierungsbenzin Fraktion 80 - 165°	71	0,95	30	25,5 / 28,0	85,2	82,0	4,0	10,6	3,2	0,13	0,800	-14,6	63	3,9	22,5
	27,5	1,44	30	25,5 / 28,0	88,5	84,2	4,3	7,1	4,3	0,12	0,798	-11,2	62	4,8	19,0
	38	0,76	50	25,5 / 26,0	84,4	81,1	3,0	12,5	3,3	0,08	0,794	-10,5	60	2,1	28,0
	50	1,48	50	26 / 28,0	81,3	78,0	5,4	13,3	3,3	0,04	0,801	-16,6	60	3,6	25,0
	35	1,67	50	26,2 / 28,0	83,7	81,3	4,7	+Koks 11,6	2,4		0,798	-15	65	3,3	21,5

10000126

10000227

Tabelle 11

Produktstudien

Vorhydrierungs-Benzin Leuna

über Kontakt 5436

Produkt	Versuchsdauer h	Belastung v/v/h	Druck atü	Temp. mV	Ausbeute in Gew.% HF Anfall stabil.	HF Prakt. Bi	Tiefkühlg.	Gas+Verl.	Destill. Rückstd.	Koks	Analytische Daten d20	A.P.	Arom. Vol%	Oktanzahl MM	Oktanzahl +0,09 Pb	Bromzahl	HF-Bi bis 100° aus dest. Vol%
Vorhydrierungsbenzin Leuna 80 - 165°	21	0,76	15	24,5 / 26,0	89,8	85,2 / 87,7	0,3	9,2	4,6	0,72	0,800	- 5,7	56,0 / 46,0			3,2	9,5
	21,5	0,74	15	25,0 / 26,5	90,9	85,2 / 87,7	-	+Koks 9,1	5,7	-	0,797	- 7,0	57,0 / 47,0			4,6	
	23	0,73	15	25,0 / 26,5	88,6	84,6 / 87,2	0,1	11,1	4,0	0,23	0,802	- 8,3	58,0 / 47,5			3,2	12,0
	24,5	0,76	15	24,5 / 26,0	87,3	82,6 / 85,5	0,9	11,6	4,7	0,2	0,799	- 8,6	61,8 / 50,5			1,8	8,0
	55	0,59	15	24,5 / 27,0	88,5	85,3 / 87,8	1,2	10,2	3,2	0,14	0,802	-10,8	60,0 / 49,5	78	84,5	4,2	10,5
	23,5	0,73	15	25,0 / 26,5	89,7	84,9 / 87,4	2,1	8,1	4,8	0,12	0,802	-11,8	60,0 / 49,5	78	86,0	4,3	12,0
	18	0,69	15	25,0 / 26,6	88,5	82,7 / 85,7	2,4	8,8	5,8	0,33	0,802	-14,0	60,5 / 50,0			4,0	15,0
	17	0,74	15	26,0 / 28,0	82,9	77,6 / 81,4	3,0	+Koks 14,1	5,3	-	0,805	<-20,0	64,0 / 52,0			4,3	20,0
Vorhydrierungsbenzin Leuna 80 - 165°	20	0,93	30	25,5 / 27,5	87,7	83,8 / 85,6	3,4	8,7	3,9	0,18	0,798	-11,4	60,0 / 52,5	79	88,5	2,8	25,0
	14,5	0,92	30	26,0 / 28,0	83,6	79,8 / 82,0	4,6	10,9	3,8	0,91	0,801	-16,8	63,0 / 55,0			3,1	28,0
	15,5	0,89	30	26,0 / 28,0	83,7	79,4 / 81,7	4,8	11,3	4,3	0,21	0,801	-18,8	64,0 / 56,0	82		2,8	28,5
	43	0,76	30	24,8 / 26,5	85,7	81,9 / 85,0	1,4	12,6	3,8	0,31	0,799	- 9,4	59,5 / 48,5			3,3	13,0
	27,5	1,44	30	25,5 / 28,0	88,5	84,7 / 87,3	4,3	7,1	3,8	0,12	0,798	-11,2	59,5 / 49,0	78,5	87,5	4,8	19,0
	20,0	1,28	30	25,5 / 27,7	85,0	81,5 / 84,7	4,8	9,1	3,5	1,07	0,796	-12,2	61,0 / 50,0			4,5	20,5
Vorhydrierungsbenzin Leuna 80 - 165°	20,0	1,16	30	25,5 / 27,5	84,6	80,7 / 84,1	3,6	+Koks 11,6	3,9	-	0,799	-13,2	61,0 / 50,0			3,2	17,0
	71	0,95	30	25,5 / 28,0	85,2	80,5 / 83,8	4,0	10,6	4,7	0,13	0,800	-14,6	60,5 / 49,5	82,0	90,0	3,9	22,5
	10	1,25	30	26,0 / 28,0	83,4	77,9 / 81,7	3,8	+Koks 12,8	5,5	-	0,802	-17,4	66,5 / 55,5	81,5	89,5	3,5	19,5
	20	0,98	30	26,0 / 27,0	83,1	78,6 / 82,3	4,3	12,3	4,5	0,27	0,802	<-20,0	65,5 / 52,5	82,0	90,0	2,5	25,0
	12	0,92	30	26,5 / 28,0	81,2	77 [illegible]	4,6	[illegible]	3,8	0,93	0,804	<-20,0	69,0 / 55,0	84,5		2,7	23,0
	16,5	0,93	30	26,0 / [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	+Koks 8,3	4,6	-	0,797	- 3,8	58,5 / 54,5	79,5	89,5	3,5	36,0
Vorhydrierungsbenzin Leuna 80 - 165°	14,5	0,97	30	[illegible]	83,5	79,2 / 80,4	4,7	11,8	4,3	0,34	0,797	-15,3	64,5 / 60,0	81,0		3,5	42,0
	13,0	0,95	30	26,0 / 28,0	80,3	76,9 / 78,3	5,7	13,7	3,4	0,30	0,795	-15,3	66,5 / 62,0			2,5	46,5
	19	0,71	30	26,0 / 28,0	78,5	75,0 / 76,5	5,5	+Koks 16,0	3,5	-	0,799	<-20,0	65,0 / 60,0	82,5		3,0	37,0

über Kontakt 5931 (4 mm Pillen)

Vorhydrierungsbenzin Leuna 80 - 165°	26	0,75	15	24,5 / 26,0	92,8	86,4 / 88,8	0,4	6,3	6,4	0,48	0,797	- 5,5	57,0 / 47,0			3,7	15
	27	0,73	15	24,5 / 26,0	87,7	83,9 / 86,7	0,9	11,2	3,8	0,19	0,799	- 6,8	58,0 / 47,5			4,8	12
	19,5	0,74	15	24,5 / 26,0	90,4	85,1 / 87,7	0,0	9,2	5,3	0,42	0,796	- 7,0	58,5 / 48,0			2,9	14
	35,5	0,75	15	24,5 / 26,0	91,0	86,2 / 88,6	-	8,8	4,8	0,14	0,798	- 7,0	60 / 49,0			3,0	13,5
	24	0,74	15	24,5 / 26,0	91,4	84,4 / 87,2	-	8,3	7,0	0,33	0,801	- 7,4	57,0 / 46,5			3,6	15
	17,5	0,74	15	24,5 / 26,0	92,3	85,8 / 88,3	-	+Koks 7,7	6,5		0,801	- 7,5	58,0 / 47,5			3,7	11
	31	0,55	15	24,5 / 26,0	91,2	85,1 / 87,7	-	[illegible]	6,1	0,4	0,800	- 8,0	59,0 / 48,5			3,2	13
	24,5	0,76	15	24,5 / 26,0	89,8	86,8 / 89,0	-	[illegible]	3,0	0,21	0,799	- 8,3	59,0 / 49,0			3,9	12,5
	19,5	0,75	15	24,5 / 26,0	91,5	85,5 / 88,1	-	[illegible]	6,0		0,796	- 8,6	58,5 / 48,0			2,8	
	37	0,74	15	24,5 / 26,0	91,7	84,6 / 87,3	-	7,1	7,1	0,59	0,796	- 9,3	59,0 / 48,5			3,5	15

1000012228

Tabelle 12

Produktstudien

a) Benzin aus der Totalbenzinierung von Vorhydrierumgabestreifer Leuna über Kontakt 6434

1.) über HF-Kontakt 6434 (Pillen)

Produkt	Verw.dauer h	Belastung v/v/h	Druck atü	Temp. °C	Ausbeute in Gew.% HF Anfall stabil.	HF Prakt. Bi	Tiefkühlg.	Gas-Verl.	Destillr. Rückstd.	Koks	Analytische Daten d20	A.P.	Arom. Vol%	Oktanzahl MM	Oktanzahl +0,09 Pb	HF-Fraktion HF-Bi bromzahl	HF-Fraktion HF-Bi bis 100° siedend Vol%
Totalbenzinabstreifer 6434 Fraktion 70 - 165°	17,75	0,76	15	25,0/27,0	85,3	79,9/85,5	1,2	12,9	5,4	0,64	0,798	- 6,5	52,0/41,5			9,3	18
	16,50	0,77	15	25,0/27,0	84,5	78,6/82,5	1,0	13,7	5,9	0,70	0,798	- 7,3	54,5/43,0			9,5	13,5
	10,50	0,76	15	25,0/27,0	87,0	80,8/84,2	0,0	11,8	6,2	1,13	0,795	- 8,2	56,5/45,0	82,5	90,5	5,9	17,0
	36	0,76	30	25,2/26,5	77,7	72,8/78,5	2,7	+Koks 19,6	5,9	-	0,795	- 9,6	59,5/46,0	83	90,5	5,0	23

2.) über HF-Kontakt 5931 (3 - 6 mm stückig)

	10,5	0,76	15	25,0/27,0	87,0	80,8/84,3	2,0	11,6	6,2	1,13	0,795	- 8,2	56,5/42,0			5,9	17
Totalbenzinabstreifer 6434 Fraktion 70 - 165°	20	0,72	15	25,0/26,2	87,3	81,9/85,2	1,0	+Koks 11,7	5,4	-	0,793	- 8,7	58,5/45,5	85,0	92,0	5,4	18,5
	33	0,75	15	25,0/27,0	81,3	76,9/81,0	2,1	16,4	4,4	0,26	0,797	-13,7	62,0/48,5	83,5	91,0	5,2	22
	28	0,74	15	25,0/25,5	79,7	76,0/80,3	2,9	16,9	3,7	0,55	0,799	-14,9	62,5/49,0	84,0	91,5	4,3	25
	64	0,74	30	25,2/26,5	75,9	72,5/77,4	3,8	20,2	3,4	0,17	0,794	-13	62,5/49,0	85	92	2,7	
Totalbenzinabstreifer 6434 Fraktion 60 - 165°	20	0,75	15	25,2/27,0	80,2	82,7/83,9	1,3	+Koks 10,5	5,5	-	0,786	- 6,7	55,5/50,5			6	31
	18,75	0,77	15	25,2/27,5	80,1	74,5/76,4	1,5	+Koks 16,4	5,6	-	0,793	-11,0	59,0/53,5			5,9	23
	18,5	0,77	15	25,3/27,5	81,5	76,0/77,7	1,6	15,3	5,5	1,14	0,792	- 9,5	61,0/55,0			6,4	25,0

b) Benzin aus der Totalbenzinierung von Vorhydrierumgabestreifer Leuna über Kontakt 5058

1.) über HF-Kontakt 5436 Pillenkontakt

	17	0,60	15	25,0/26,2	81,2	76,7/81,5	2,4	15,9	4,5	0,53	0,792	- 6,1	57,6/42,5	79,0	89,0	2,8	- 23,5
	20	0,72	15	25,0/27,0	76,0	72,7/79,7	2,9	+Koks 19,1	5,3	-	0,792	- 6,3	56,0/41,2	77,0	89,0	3,4	26,0
Totalbenzinabstreifer Leuna 5058 Fraktion 80 - 165°	15	0,73	15	25,0/27,5	78,5	73,2/79,3	3,1	17,7	5,3	0,72	0,792	- 6,8	56,2/41,5			4,2	23,0
	12	0,75	15	25,0/26,5	80,7	75,1/80,7	2,6	16,4	5,6	0,34	0,794	- 8,5	57,5/42,5	79,5	87,5	3,6	19,0
	19	0,97	30	25,0/27,0	75,5	72,1/78,4	4,4	19,9	3,4	0,22	0,788	- 7,2	58,4/42,5	78,0	89,5	2,7	25,0
	24	0,72	30	25,5/26,7	66,8	64,9/72,8	4,8	28,3	1,9	0,12	0,790	- 8,7	60,0/42,5	79,5	89,0	1,4	32,0
	20	0,75	30	25,2/27,0	63,5	58,2/70,8	4,0	32,3	1,3	0,18	0,797	-17,4	64,0/44,5			1,5	32,0

2.) über HF-Kontakt 5931 (3 - 6 mm stückig)

Totalbenzinabstreifer Leuna 5058 Fraktion 80 - 165°	15	0,75	15	25,2/27,2	78,6	72,7/78,8	2,4	18,6	5,9	0,36	0,797	- 7,4	57,5/41,5	81,0	91,5	4,8	32
	17	0,74	15	25,5/27,5	78,1	72,4/78,6	2,4	18,1	5,7	1,47	0,788	- 7,8	57,5/41,5	81,0	91,5	6,1	35
	16	0,75	15	25,2/27,0	78,5	72,0/78,2	0,8	20,6	6,5	0,10	0,792	-10,8	59,0/42,5			4,9	25

c) Benzin aus der Benzinierung von I-Mittelöl Leuna über Kontakt 6434

über HF-Kontakt 5436

Benzin aus 6434 Abstreifer Leuna 80 - 165°	29	1,00	30	26,0/28,0	61,7	71,7/76,8	4,5	13,7	10,0	0,09	0,792	- 4,2	55,5/46,0	78,0	87,5	5,8	
	48	0,72	30	22,0/27,0	77,9	70,0/75,5	4,6	17,4	7,9	0,11	0,791	- 5,7	61,0/44,0				18,0
	36	0,71	30	25,5/26,5	75,2	66,3/72,5	4,8	19,8	8,9	0,23	0,795	-10	61,0/43,5			2,4	20,0
	54,5	1,01	30	25,2/28,0	79,4	70,5/75,9	4,1	16,4	8,9	0,12	0,794	-11,4	58,0/42,0	82	89,5	4,5	17,5
	72	1,00	30	25,5/27,0	76,5	70,3/75,7	6,2	17,4	6,0	0,06	0,792	-10,7	62,0/45,0	82	90,0	3,1	

100001229

Tabelle 13

Produktstudien

Ungarisches Benzin 1

Über Kontakt 5931 (4 mm Pillen)

Produkt	Vers.-dauer h	Belastung v/v/h	Druck atü	Temp. °C	Ausbeute in Gew.% HF Anfall stabil.	HF Frakt. Bi	Tiefkühlg.	Gas+ Verl.	Destill. Rückstd.	Koks	Analytische Daten HF-Fraktion HF-Bi d20	A.P.	Arom. Vol%	Oktanzahl MM	Oktanzahl +0,09 Pb	Bromzahl	bis 100° siedend Vol%
U I	57	0,75	15	24,3 / 26,0	88,2	83,6 / 80,0	1,2	10,4	4,6	0,18	0,790	- 9,7	61,5 / 51,0	83,0	90,0	2,6	25
Fraktion 80 - 165°	64	0,76	30	24,6 / 26,6	81,7	79,5 / 62,5	3,0	15,2	2,2	0,11	0,790	-11,5	62,5 / 51,5	81,0	90,0	2,1	25,5

Ungarisches Benzin 2

Über Kontakt 5931 Pillen

U II	15	0,75	15	24,5 / 26,1	85,5	81,3 / 84,0	0,8	+Koks 13,7	4,2	-	0,789	- 8,0	60,5 / 47,5			3,3	23,5
Fraktion 70 - 165°	32	0,72	15	24,5 / 26,0	81,8	78,3 / 82,5	2,5	15,6	3,5	0,08	0,790	-11,2	62,0 / 48,5			3,2	31,0

Ungarisches Benzin 3

Über Kontakt 5931 (3 - 6 mm stückig)

	14,5	0,76	15	24,5 / 26,0	85,5	84,2 / 86,8	0,6	+Koks 13,9	1,3	-	0,787	- 6,2	56,5 / 45,5			2,64	29,0
U III	35	0,74	15	24,5 / 26,0	85,2	80,2 / 83,6	0,7	13,9	5,0	0,23	0,792	- 9,3	60,0 / 48,0			3,4	25,0
Fraktion 70 - 165°	29	0,77	15	25,0 / 27,0	82,5	80,6 / 83,3	1,6	+Koks 15,9	1,9	-	0,790	-10,5	59,5 / 47,5	63,5 / 82,0	89,5 / 92,0	3,3	33,0
	27	0,74	15	24,5 / 26,5	82,6	78,6 / 82,2	2,5	14,55	4,0	0,35	0,797	-16,4	63,5 / 51,0			3,8	31,0

Ungarisches Benzin 4

Über Kontakt 5931 (4 mm Pillen)

U IV	29	0,75	15	24,5 / 26,0	88,8	83,0 / 85,1	0,60	10,5	5,8	0,18	0,792	- 6,6	59,5 / 51,0	78,5	90,0	3,0	14
Fraktion 80 - 165°	62	0,75	30	24,5 / 26,0	85,4	81,5 / 83,8	1,6	12,9	3,9	0,14	0,789	- 6,8	61,0 / 52,0			1,95	20,5

100001230

T a b e l l e : 1 4

Produktstudien

Rumänische Benzine
I. Naphthenbasisch

Rumänisches Benzin

Über Kontakt: 5436 Charge I

Produkt	Versuchsdauer h	Belastung V/v/h	Druck atü	Temp. m.V.	Ausbeute in Gew.% HF Anfall stabil.	HF Frakt. / Bi	Tiefkühlung	Gas + Verlust	Destill. Rückstand	Koks	Analytische Daten d_{20}	A.P.	Aromaten Vol.%	Oktanzahl MM.	Oktanzahl +0,09 Pb	Bromzahl	HF Fraktion Bi bis 100° siedend Vol.%
	36	0,98	30	24,5 / 26,0	85,5	77,4 / 85,3	2,5	11,9	8,1	0,1	0,800	- 9,0	62,0 / 40,0	82,0	88,5	1,4	
	49	0,59	15	24,5 / 25,6	86,1	80,3 / 87,3	1,9	11,9	5,8	0,12	0,794	-10,8	60,0 / 39,0	81,0	88,0	1,2	18,0
Ba VI Produktion 80-165°	55	0,60	15	24,0 / 25,5	86,1	79,7 / 86,8	1,3	12,5	6,4	0,1	0,804	-11,2	62,0 / 40,5	81,5	87,5	1,5	8,5
	19	0,59	15	25,0 / ~25,5	84,0	76,0 / 84,4	2,2	13,8	8,0	0,4	0,804	-15,4	64,0 / 41,0	77,5	88,0	1,5	8,5
	31	0,61	15	24,5 / 26,0	84,8	75,4 / 83,9	1,9	13,0	9,4	0,17	0,807	-19,0	67,0 / 42,5	85,0	90,0	1,5	11,0
Über Kontakt: 5436 Charge II																	
	28	0,59	15	24,5 / 26,0	89,7	86,3 / 85,2	0,8	9,4	3,4	0,14	0,797	- 6,8	60,5 / 51,5	84,5	91,0	2,4	16
Ba VI 80-165°	45	0,58	15	25,0 / 26,5	85,9	80,4 / 83,1	1,5	12,2	5,5	0,37	0,798	- 8,2	58,0 / 49,5	79,0	88,5	2,7	12
	77	0,60	15	24,5 / 26,0	84,9	78,4 / 81,4	3,4	11,6	6,5	0,11	0,798	-10,8	62,0 / 52,5	81,0		2,9	18
Ba VI 80-165°	49,5	0,58	15	24,5 / 26,0	85,1	80,0 / 80,8	3,9	10,9	5,1	0,1	0,789	- 7,8	60,0 / 57,5	82,0	90,0	1,7	30
	49,0	0,58	15	24,5 / 25,6	86,1	80,3 / 81,1	1,9	11,9	5,8	0,12	0,794	-10,8	60,0 / 57,5	82,0	89,5	1,2	18
Über Kontakt: 5931 (3 - 6 mm stückig)																	
	35	0,75	15	24,5 / 26,5	86,2	81,0 / 83,6	2,5	11,1	5,2	0,22	0,800	- 7,4	58,5 / 50,0	83,5 / 81,0	-	4,9	12
Ba VI 80-165°	49	0,75	30	25,0 / 26,5	83,9	78,5 / 81,5	2,2	13,6	5,4	0,38	0,794	- 8,2	59,0 / 48,5	82,0	-	4,8	15
	20	0,75	15	25,0 / 26,8	83,7	78,1 / 81,1	2,8	13,0	5,6	0,40	0,805	-17,6	63,5 / 54,0	-	-	4,6	13
	15	0,63	15	25,0 / 26,2	82,2	76,0 / 79,3	1,2	15,9	6,2	0,7	0,810	-20,0	66,0 / 55,5	83,5		3,6	
	35	0,60	15	24,7 / 25,7	85,3	80,1 / 80,8	1,7	13,0	5,2	0,08	0,796	- 9,4	59,0 / 56,5			3,5	25
Ba VI 80-165°	20	0,59	15	25,0 / 26,7	82,4	77,4 / 78,2	3,1	14,0	5,0	0,46	0,803	-18,2	65,0 / 62,0	85,0 / 84,0	-	4,2	22
	15	0,60	15	25,0 / 25,7	82,5	77,7 / 78,5	2,6	14,2	4,8	0,64	0,803	-19,7	66,5 / 63,5			2,7	24

Tabelle 5

Produktstudien
Russische Benzine
II. Gemischbasis
a.) Russisches Benzin III

Über Kontakt 5436 Charge I

Produkt	Versuchsdauer h	Belastung v/v/h	Druck atü	Temp. °C	Ausbeute in Gew.% HF Anfall stabil.	HF Prakt. Bi	Tiefkühlg.	Gas+Verl.	Destill. Rückstd.	Koks	Analytische Daten d20	A.P.	Arom. Vol%	Oktanzahl ROZ	Oktanzahl +0,08 Pb	HF-Fraktion Bi-Bi Brom-zahl	HF-Fraktion Bi-Bi bis 100° siedend Vol%
Ru III Fraktion 80 - 165°	24	0,75	15	24,5 / 26,5	86,8	84,4 / 86,9	2,6	10,3	2,4	0,25	0,790	- 5,2	57,0 / 47,5	80	88,5	2,5	16
	20	0,58	15	24,5 / 26,0	82,9	80,2 / 85,3	3,0	13,7	2,7	0,57	0,796	-10,7	60,5 / 49,5	87,5	89,5	2,4	26,5
	16,5	0,6	15	25,5 / 26,5	83	80,1 / 83,2	2,8	13,8	2,9	0,42	0,794	-11,2	61,0 / 50,0			2,4	19,5
	25,25	0,75	15	25,0 / 26,5	83,4	81,1 / 84,1	2,8	13,5	2,3	0,26	0,797	-12,6	61,0 / 50,5	82,5	89,5	2,8	20,5
	26	0,6	15	24,5 / 26,0	83,6	80,3 / 83,5	2,9	13,3	3,2	0,25	0,797	-13,3	61,0 / 50	82,5	89,5	2,6	17,5
	26	0,74	15	25,0 / 26,5	79,4	77,2 / 80,8	4,3	16,1	2,2	0,19	0,801	-14,3	63,0 / 51,5			2,7	17,5
	20	0,58	15	25,0 / 26,7	77,6	75,6 / 79,5	5,5	16,4	2,0	0,7	0,810	-18,6	73,0 / 58,0	86,5	91,5	1,7	19,5
	15	0,6	15	26,0 / 27,0	78,8	76,1 / 80,6	4,0	16,8	2,7	0,37	0,802	<-20	70,0 / 56,5	85	90,5	2,1	18
	12	0,61	15	26,0 / 28,0	74	71,2 / 75,8	6,0	19,4	2,8	0,61	0,810	<-20	74,0 / 59,0	86,5	91	2,7	20
Ru III Fraktion 70 - 165°	20	0,73	15	24,5 / 26,5	86,9	81,5 / 85,2	2,5	10,3	3,4	0,33	0,787	- 4,7	57,5 / 51,0	80,5	88,5	2,9	22,5
	20	0,59	15	25,0 / 27,0	81	78,7 / 80,9	3,9	14,7	2,3	0,37	0,793	-11,5	61,0 / 53,5	81	89	3,3	27
	20	0,6	15	25,5 / 27,6	77,1	74,5 / 77,1	4,2	18,2	2,6	0,54	0,800	-17,8	65,5 / 57,5	82,5	90	4,0	26
	20	0,57	15	25,5 / 27,8	77,9	74,5 / 77,1	5,6	16,1	3,4	0,37	0,803	<-20	69,5 / 60,5		88,5	2,2	25,0
	16	0,61	15	26,0 / 28,0	75,3	72,5 / 75,4	5,1	19	2,8	0,55	0,809	<-20	70,0 / 61,0	86,5	91	2,9	25
Ru III Fraktion 60 - 165°	18	0,74	15	24,5 / 26,5	84,3	81,8 / 82,7	3,0	12,3	2,5	0,36	0,783	- 2,5	55,0 / 52,0	79	87,5	3,7	25
	20	0,58	15	25,5 / 26,8	76,5	73,5 / 74,8	6,1	17,1	3,0	0,28	0,804	<-20	71,0 / 65,5	85	91,5	1,8	26,5
	12,5	0,61	15	26,0 / 28,0	73,1	70,7 / 72,2	5,5	20,3	2,4	1,12	0,809	<-20	72,0 / 66,5	87,5	91,5	2,9	21,5

Über Kontakt 5436 Charge II

Ru III Fraktion 80 - 165°	20	0,81	15	25,0 / 25,4	87,9	78,5 / 81,9	3,9	14	3,4	0,21	0,798	-12	62,5 / 51,0			2,2	17
	20	0,58	15	25,0 / 27,5	82,1	77,4 / 81,0	4,4	12,8	4,7	0,67	0,802	-18,5	67 / 54	86		2,1	28
	25	0,58	15	25,5 / 27,0	81,6	77,7 / 81,2	3,6	14,4	3,9	0,35	0,804	<-20	68,0 / 55,5			1,5	36
Ru III Fraktion 60 - 165°	15	0,6	15	25,0 / 26,1	82	78,8 / 79,8	3,7	13,4	3,2	0,93	0,790	-12,2	62,0 / 58,5	82,5		1,5	30
	15	0,6	15	25,0 / 26,2	78,2	72,1 / 76,3	4,2	17,1	3,1	0,51	0,795	-17,2	64,0 / 60,0			1,4	32

b.) Russisches Benzin IV

Über Kontakt 5436 Charge I

Ru IV Fraktion 80 - 165°	25	0,75	15	24,5 / 26,5	83,1	80,5 / 84,2	2,7	14	2,6	0,21	0,795	- 8,8	62,0 / 48,0			3,3	19
	15	0,59	15	25,5 / 27,0	76	73,2 / 76,3	4,0	19,6	2,8	0,4	0,806	<-20	71,0 / 55,0	87		2,7	23,5
Ru IV Fraktion 60 - 165°	22	0,59	15	25,0 / 26,5	76,3	73,5 / 75,6	3,5	19,3	2,8	0,86	0,793	-10,7	61,5 / 57,0	83		3,3	28,5
	15	0,6	15	25,5 / 27,5	72	69,5 / 73,2	3,7	22,7	2,5	0,61	0,802	<-20	67,0 / 62,0	85		3,3	28,5

Über Kontakt 5436 Charge II

Ru IV Fraktion 80 - 165°	14,5	0,6	15	25,0 / 26,5	82,3	78,9 / 82,8	2,7	+Koks 15	3,4		0,795	- 7,9	60,0 / 47,5			2,4	15
	18	0,77	15	24,5 / 26,5	83,8	79,7 / 81,7	1,1	+Koks 15,1	4,1		0,797	- 7,8	58,5 / 46,5			6,8	13
	18	0,75	15	24,5 / 26,5	82,5	78,8 / 82,8	0,4	+Koks 17,1	3,7		0,796	- 7,2	58,0 / 46,0			7,0	13
	18,5	0,61	15	25,0 / 26,5	85,4	81,4 / 84,9	0,8	13,3	4,0	0,44	0,795	- 9,7	61,0 / 48,5	82,5		4,4	

Über Kontakt 5931 3 - 6 mm stückig

Ru IV Fraktion 80 - 165°	17	0,74	15	24,5 / 26,0	84,8	81,2 / 84,7	2,4	12,4	3,6	0,47	0,793	- 7,3	59,5 / 47,0	82,5+		4,6	16,5
	15	0,59	15	25,2 / 26,6	78,1	75,4 / 80,1	3,6	17,3	2,7	0,96	0,805	<-20,0	67,5 / 56,5	86,0		3,6	18,0

Über Kontakt 5931 4 mm Pillen

Ru IV Fraktion 80 - 165°	24,5	0,75	15	24,5 / 26,0	87,9	82,7 / 86,8	1,1	11,8	4,2	0,54	0,793	- 8,7	60,0 / 47,5			4,9	15
	17	0,73	15	24,5 / 26,5	84,5	80,1 / 83,9	1,4	13,7	4,4	0,44	0,794	- 8,3	60,5 / 48,0			3,4	16,5
	25,5	0,76	15	24,5 / 26,0	85,3	80,8 / 84,5	1,7	12,8	4,5	0,20	0,791	- 8,9	61,0 / 48,5			3,4	21
	33	0,75	15	24,7 / 26,8	84,5	80,1 / 83,9	2,2	13,3	4,2	0,21	0,794	-10,8	61,0 / 48,5			2,5	20

100001232

Tabelle 15/2

Produktstudien
Rumänische Benzine
II. Vergleichstypische

a) Rumänisches Benzin XIII
über Kontakt 5931 (4 mm Pillenkontakt)

Produkt	Vers.-dauer h	Belastung v/v/h	Druck atü	Temp. °C	Ausbeute in Gew.% HF Anfall stabil	HF Frakt.	Tiefkühlg.	Gas+Verl.	Destill. Rückstd.	Koks	Analytische Daten d20	A.P.	Aromat. Vol.%	EP-Fraktion HP-51 Oktanzahl MM	Oktanzahl +0,09 ml	Bromzahl	Thiophenol Gehalt Vol.%
	16,5	1,5	15	25,0 / 28,0	83,2	79,1 / 82,7	3,6	3,8	4,1	0,42	0,790	- 7,2	56,7 / 46,5			5,4	33,0
	22	0,75	15	24,5 / 26,0	85,4	81,0 / 84,3	2,9	11,6	4,4	0,13	0,789	- 7,7	61,0 / 49,5				22,5
	27	0,75	15	24,5 / 26,0	85,1	80,8 / 84,0	3,2	11,4	4,3	0,31	0,790	-11,4	63,0 / 51,5			2,3	35
Rumänisches Benzin XIII Fraktion 60 - 165°	33,5	0,73	15	24,7 / 26,0	84,2	81,0 / 84,2	3,7	11,9	3,2	0,29	0,791	-11,6	62,0 / 50,5	80,0	90,5	2,8	22,5
	49,3	0,75	15	25,0 / 27,0	81,5	78,2 / 81,9	3,3	15,0	3,3	0,25	0,791	-11,7	61,5 / 50,0			4,6	27
	30	0,73	15	25,0 / 26,5	82,3	79,2 / 82,8	2,3	15,2	3,1	0,25	0,789	-12,6	62,5 / 50,5			2,8	25
	23	0,69	15	24,5 / 26,5	83,5	80,9 / 82,1	3,4	12,9	2,6	0,18	0,787	-12,8	62,5 / 51,0			3,5	27
Rumänisches Benzin XIII Fraktion 60 - 165°	29,5	0,74	15	25,5 / 27,0	80,6	76,2 / 77,3	3,5	+Koks 16,9	4,4		0,786	-11	59,0 / 51,0			4,3	34,5
	23,5	0,76	15	25,0 / 26,5	78,1	75,1 / 77,0	4,8	16,7	2,8	0,39	0,789	-12,5	63,5 / 58,5			2,5	33

d) Rumänisches Benzin XIV
über Kontakt 5931 (4 mm Pillen)

	35	0,60	15	24,5 / 26,0	82,5	77,3 / 80,2	3,2	14,1	3,0	0,44	0,790	-10	58,5 / 49,5			3,0	28
	14,5	0,61	15	24-25,5 / 25-26,5	85,5	80,5 / 83,6	1,6	12,0	5,0	0,87	0,786	-5,2	60,0 / 51,0			3,0	18
Rumänisches Benzin XIV Fraktion 70 - 165°	11	0,76	15	25,0 / 26,5	85,6	81,6 / 82,8	1,9	11,8	4,0	0,71	0,793	- 7,3	62,5 / 53,0			3,1	19
	19	0,74	15	23,5-25 / 25-26,5	83,8	78,6 / 81,4	1,8	+Koks 14,4	5,2		0,790	- 7,7	61,5 / 51,5			3,0	21
	19	0,75	15	24-25,5 / 24,5-26	83,5	78,4 / 82,1	3,9	12,7	4,1	0,41	0,790	- 7,7	59,5 / 50,5			3,0	20

e) Rumänisches Benzin XV
über Kontakt 5931 (4 mm Pillen)

Rumänisches Benzin XV 60 - 165°	53	0,75	15	25,5 / 27,5	77	73,6 / 75,6	3,9	+Koks 16,5	4,2		0,796	-17,4	64,5 / 51,5			3,8	27
Rumänisches Benzin XV Fraktion 70 - 165°	17	0,72	15	25,0 / 27,0	81,5	77,7 / 80,0	2,0	+Koks 16,5	3,8		0,789	- 7,0	59,5 / 52,5			3,8	22
	11	0,73	30	25,0 / 26,0	79,1	75,4 / 77,8	3,1	+Koks 17,8	3,7		0,788	- 8,0	61,0 / 53,5			2,7	25

f) Rumänisches Benzin V
über Kontakt 5436 (Charge I)

Rohbenzin	13	0,59	15	25,5 / 26,5	79,9	76,9	3,8	15,8	3,0	0,51	0,797	- 6,0	59,5	79,5	89	2,0	13,5
	19	0,58	15	25,5 / 26,5	77,2	73,4	3,5	18,7	3,8	0,63	0,794	-10,6	61,5			2,6	23

über Kontakt 5436 (Charge II)

Rohbenzin	15	0,59	15	26,0 / 28,0	80	75,8	6,0	14,2	6,2	0,76	0,791	-12,2	64	81,5	90	1,8	27
	20	0,59	15	25,5 / 27,0	75	70,9	6,1	18,5	4,1	0,37	0,798	<-20	70,0	85	91	1,5	25,5

g) Rumänisches Benzin IX
über Kontakt 5436 (Charge I)

Rumänisches Benzin IX Fraktion 70 - 165°	14	0,6	15	25,0 / 26,5	80	78,1 / 81,8	4,5	15	1,9	0,52	0,794	-10,7	60,5 / 48,5	81	88	2,2	21
	14	0,58	15	25,5 / 27,0	78,9	77,1 / 81,0	4,8	15,7	1,8	0,62	0,794	-13,0	61,5 / 49,5	81		2,4	30

über Kontakt 5931 (3 - 6 mm stückig)

Rumänisches Benzin IX Fraktion 70 - 165°	15	0,75	15	25,5 / 27,5	82,1	78,8 / 82,4	1,9	15,7	3,3	0,54	0,785	- 6,8	58,0 / 46,0	83		4,3	32
	15	0,74	15	25,5 / 27,0	78,1	75,3 / 79,6	3,9	17,6	2,8	0,38	0,789	-11,6	60,5 / 48,5	83,5		4,9	30,5
	21	0,74	15	25,5 / 27,0	79,1	76,7 / 80,6	4,4	16,2	2,4	0,31	0,790	-12,8	60,5 / 48,5			5,1	33
	15	0,58	15	25,5 / 27,5	75,5	72,6 / 77,2	5,5	+Koks 19	2,9		0,797	<-20	66,5 / 55,5			4,1	35

100001233

A n l a g e 7c

Produktstudien

Russische Benzine

Paraffinbasis

a) Russisches Benzin XII

Über Kontakt 5436 Charge II

Produkt	Vers.-dauer h	Belastung v/v/h	Druck at	Temp. °	Ausbeute in Gew.% EP Anfall stabil	EP Fraktion Bi	Tiefsiedig	Gas+Verl.	Destill. Rückstd.	Koks	Analytische Daten EP-Fraktion EP-Bi n_D^{20}	d 20	Arom. Vol%	Oktanzahl MM	Oktanzahl +0,09 TE	Brom-zahl	Bis 1.0 siedet Vol%
Ru XII 80 – 165°	13,5	0,75	15	24,6 / 27,0	78,0	75,6 / 82,2	3,6	17,8	2,4	0,58	0,793	– 9,1	60,5 / 45,0			4,3	22,5
	25	0,60	15	25,0 / 28,5	75,2	72,9 / 77,2	5,0	19,4	2,3	0,45	0,794	-12,5	63,0 / 50,5	81,0	90,0	3,1	18,0
	15	0,59	15	25,5 / 27,0	72,6	70,3 / 75,8	3,7	22,9	2,3	0,77	0,803	<-20,0	75,0 / 55,5	82,0			24,5
Über Kontakt 5931 stückig 3 – 6 mm																	
Ru XII 80 – 165°	20	0,76	15	24,6 / 25,5	85,92	82,9 / 84,6	1,12	13,0	3,0	0,25	0,771	+12,3	46,0 / 38,5	74,5	87,5	3,45	24,5
	20	0,77	15	22,0 / 26,0	84,45	78,5 / 81,9	3,27	14,2	5,9	0,22	0,783	– 0,8	54,0 / 44,5	78,0	89,5	4,36	25,0
	21	0,74	15	25,0 / 25,5	77,0	74,8 / 78,9	6,1	16,4	2,2	0,47	0,794	-12,3	61,0 / 49,5	83,5		4,9	25,0
	20,5	0,75	15	24,5 / 25,5	77,6	74,4 / 78,5	2,0	20,3 +Koks 21,3	2,2		0,795	-12,1	62,5 / 50,5	80,5	91,0	4,5	26,0
	20	0,74	15	25,2 / 26,2	75,7	73,2 / 77,5	3,0		2,4		0,795	-15,3	61,0 / 54,0			4,85	24,5
	15	0,47	15	25,5 / 27,0	76,3	74,8 / 78,0	2,4	21,1	2,5	0,53	0,799	-20,0	71,0 / 57,0	86,0		2,7	25,0
	10	0,78	15	26,0 / 26,5	77,2	74,8 / 78,0	2,56	19,4	3,4	0,83	0,802	<-20,0	69,0 / 55,0	86,5	91,0	4,58	22,0
	15	0,58	15	25,8 / 26,8	72,7	70,2 / 75,0	4,3	21,1	2,5	1,91	0,805	<-20,0	70,5 / 56,0	87,0		4,1	25,0
Ru XII 80 – 165°	15	0,75	15	25,5 / 26,0	73,6	71,4 / 75,0	6,0	19,8	2,2	0,59	0,794	-14,8	61,0 / 58,0	83,0		5,4	35,0
Über Kontakt 5931 4 mm Pillen																	
Ru XII 80 – 165°	25	0,75	15	25,0 / 26,0	77,4	74,7 / 5,3	3,2	19,4	2,7	0,06	0,769	-15,8	64,0 / 51,0			3,0	29

b) Russisches Benzin VIII

Über Kontakt 5436 Charge I

	10	0,58	15	24,5 / 26,0	79,8	77,4 / 84,2	3,9	15,4	2,4	0,68	0,790	– 7,7	60,0 / 45,0			2,0	23,0
Ru VIII 80 – 165°	13	0,74	15	25,5 / 27,0	79,7	77,6 / 85,4	4,4	15,0	2,4	0,90	0,792	– 8,0	58,0 / 43,0	79,0	90,0	3,2	26,0
	15	0,75	15	24,5 / 27,0	78,9	76,1 / 81,5	5,0	15,6	2,8	0,47	0,792	– 9,4	60,0 / 45,0			3,7	23,5
	15	0,58	15	25,5 / 26,5	80,9	78,5 / 83,3	3,6	15,0	2,4	0,55	0,791	-10,8	60,5 / 45,5	80,0	89,0	2,5	24,0
Über Kontakt 5931 stückig 3 – 6 mm																	
	24	0,74	15	25,0 / 27,0	77,5	74,8 / 82,5	5,6	16,7	2,7	0,22	0,791	– 9,6	60,5 / 42,5			5,2	23,5
Ru VIII 80 – 165°	23	0,74	15	25,5 / 27,0	76,7	74,1 / 83,8	6,5	16,3	2,6	0,56	0,794	-12,0	60,0 / 43,8	82,0		5,8	22,5
	20	0,60	15	25,7 / 27,0	73	70,6 / 79,2	7,6	18,7	2,4	0,67	0,803	<-20,0	65,0 / 45,5	86,5		4,3	23,5
Ru VIII 80 – 165°	23,5	0,60	15	25,5 / 27,0	74,3	72,4 / 8,3	7,5	17,4	2,4	0,40	0,791	-13,8	61,0 / 44,5	84,5		4,9	35
	15	0,58	15	26,0 / 27,5	70,0	67,4 / 4,8	8,4	20,5	2,6	1,06	0,822	-20,0	57,5 / 48,5	83,5		4,7	33,0

c) Russisches Benzin X

Über Kontakt 5436 Charge 2

Ru X 80 – 165°	26	0,60	15	25,3 / 27,5	79,2	77,2 / 82,9	3,7	+Koks 17,1	2,0		0,790	– 8,6	57,1 / 42,5	79,5	89,5	6,0	25,0
	23	0,56	15	25,5 / 26,5	73,3	71,1 / 78,4	5,1	21,2	2,2	0,35	0,798	-14,1	62,0 / 45,0	77,5	90,0	2,4	27,5

d) Russisches Benzin VII

Über Kontakt 5436 Charge I

Ru VII 70 – 165°	18	0,59	15	25,5 / 24,0	78,6	76,2 / 82,9	5,1	+Koks 16,3	2,4		0,789	– 8,7	60,0 / 40,5	81,0	89,5	2,2	28,0
	11	0,60	15	22,5 / 24,5	78,5	75,9 / 82,5	5,2	15,8	2,7	0,21	0,786	– 9,3	60,5 / 41,0	82,5	90,0	2,0	35,0
	13	0,57	15	25,5 / 24,0	77,1	75,2 / 83,2	4,8	+Koks 17,9	2,1		0,795	-15,6	66,0 / 44,5	83,0	90,0	2,1	34,0
	11	0,61	15	26,0 / 27,5	75,1	72,5 / 5,5	5,9	20,5	2,4	0,54	0,786	– 9,2	61,5 / 46,0	82,5	90,0	3,6	44,0
Ru VII 60 – 165°	15	0,59	15	26,0 / 27,5	75,2	72,6 / 77,5	6,7	17,5	3,2	0,60	0,789	-14,8	63,5 / 47,5	81,0	89,5	4,1	38,0
	8	0,62	15	25,0 / 5,5	69,3	67,5 / 4,0	7,2	22,4	3,1	0,76	0,790	-15,7	66,0 / 49,0			3,3	37,0
Über Kontakt 5931 4 mm Pillen																	
Ru VII 80 – 165°	20,5	0,59	15	24,5 / 24,5	75,6	72,8 / 80,3	7,4	17,0	2,6	1,03	0,795	-17,5	64,5 / 42,5			4,55	33
Über Kontakt 5931 (3 – 6 mm stückig)																	
Ru VII 70 – 165°	25	0,60	15	25,5 / 27,0	76,2	73,7 / 81,9	4,0	19,6	2,5	0,22	0,788	-10,8	60,0 / 38,5	84,5	91,0	4,8	35
	21	0,75	15	25,5 / 27,0	66,7	64,2 / 74,3	7,6	25,5	2,5	0,44	0,790	-17,5	63,5 / 40,5			5,0	37

e) Russisches Benzin XI

Über Kontakt 5436 Charge II

Ru XI 80 – 165°	12,5	0,69	15	25,7 / 5,5	74,4	72,4 / 78,7	4,3	20,4	2,0	0,05	0,785	– 6,6	55,5 / 40,5	83,5	90,0	6,4	34,0

Tabelle 17

(Kreislaufgas war mit 3 vorgeschalteten Öfen vorbehandelt worden und zwar ...)

a) Vorbehandlungsbenzin (Ru ... - ...)

Vers.-dauer in h	Öfen	Ofentemp. °C	Ofentemp. °C	Druck (at)	Gleichzeitig eingeführte Gasmenge cbm/l Öl (bis ...)	Gasmenge cbm/l Öl	Ausbeuten in Gew.-%					Analytische Daten			Kontraktionszahl	Regenerierzeit h	Reaktionszeit zur Regenerationszeit
							Verlust	Koks	Gas	Benzin	Rückstand	Jodzahl	Brechungsindex n_D^{20}	Dichte			
16	A	27,0	29,0														
	B	27,5	29,0	15	500												
	C	28,1	29,5		(0,5)												
33	A	27,5	29,0														
	B	28,0	29,5	15	500												
	C	28,5	29,5		(0,5)												
4	A	27,5	29,0														
	B	28,0	29,5	15	500												
	C	28,5	29,5		(0,5)												
	A	27,5	29,0														
33	B	28,0	29,5	15	500												
	C	28,5	29,5		(0,5)												
	A	27,0	29,0														
57	B	27,5	29,5	15	500												
	C	28,0	29,5		(0,5)												
	A	27,5	29,0														
24	B	28,0	29,5	15	500												
	C	28,5	29,5		(0,5)												
	A	27,5	29,0														
21	B	28,0	29,5	15	500												
	C	28,5	29,5		(0,5)												
72	A	27,0	29,0														
	B	27,5	29,5	15	500												
	C	28,0	29,5		(0,5)												
79	A	27,0	29,0														
	B	27,4	29,6	15	500												
	C	27,2	29,3		(0,5)												

b) Zweifache Behandlung rum. Benzin (Ru I ... - 171)

17	A	27,2	29,5															
	B	28,4	30,0	15	500													
	C	28,5	29,4		(0,5)													
24	A	27,0	29,5															
	B	28,8	29,5	30	500													
	C	28,6	29,7		(0,62)	0,20	73,5		15,			0,49 (0,4)	0,796	-13,4	66 (62,5)			
	A	27,0	28,6															
34	B	27,5	28,6	30	500	0,59	74,3	73,3	11,4	12,4	0,7	0,57 (0,7)	0,795	-10,2	64,5 (61,0)			
	C	29,0	29,0		(0,59)													

c) Zweifachbehandlung rum. Benzin (Ru II 72 - ...)

11	A	28,0	29,7						Methan-	Äthan								
	B	28,0	30,0	15	500	0,63	80,4	77,4	7,5		10,7	1,51 (1,4)	0,792	- 5,2	63,5 (57,5)			
	C	29,3	30,0		(0,55)													
14	A	27,9	29,8															
	B	28,5	30,5	15	500	0,63	78,5	75,5	7,3		12,9	1,51 (1,3)	0,786	- 6,8	61,5 (55,0)			
	C	28,8	30,5		(0,53)													
16	A	27,5	29,6															
	B	28,2	29,1	30	500	0,62	70,2	69,3	13,7		15,6	0,84 (0,9)	0,789	-14,8	66,0 (62,0)			
	C	28,6	29,6		(0,58)													

d) Paraffinbasisches rum. Benzin (Ru VIII 80 - 165) (verschiedene Kreislaufgasmenge)

18	A	27,7	29,6															
	B	28,0	29,7	15	500	0,65	78,4	75,9	5,5	14,6	0,8	1,05 (0,7)	0,782	- 0,4	57,0 (51,5)			
	C	28,5	30,0		(0,52)													
18	A	27,2	29,4						Methan-		Äthan							
	B	28,2	29,5	15	750	0,61	80,5	78,1	lung		12,3	0,92 (0,75)	0,788	- 3,8	60,5 (55,0)			
	C	28,2	29,5		(0,45)				6,4									
12	A	27,3	29,6															
	B	28,1	29,8	15	500	0,60	75,7	72,5	9,1	13,4	1,0	1,73 (0,85)	0,795	-10	62,5 (57,5)			
	C	28,5	29,9		(0,5)													
14	A	28,0	29,6															
	B	28,6	30,0	15	750	0,62	77,6	73,9	11,6	8,7	1,3	0,84 (0,73)	0,794	-10,1	62,0 (57,0)			
	C	28,9	30,0		(0,5)													
21	A	28,0	29,6															
	B	28,5	30,0	30	750	0,64	70,9	68,6	12,4	15,5		1,11 (1,21)	0,789	-11,4	63,0 (58,0)			
	C	28,6	30,0		(0,65)													

e) Paraffinbasisches rum. Benzin (Ru VII 70 - 165)

14	A	28,0	28,6															
	B	28,5	29,1	15	500	0,6	78,6	75,5	20,7			0,58 (0,72)	0,776	+ 4,9	51,5 (45,5)			
	C	29,0	29,6		(0,5)													
14	A	27,8	30,0															
	B	28,0	30,0	15	500	0,62	74,8	71,1	12,8	10,3	1,2	1,63 (0,8)	0,793	-10,6	63,0 (57,5)			
	C	28,1	30,1		(0,6)													

Die Zahlen in Klammern unter Kreislaufgas/l Öl bedeuten die durchschnittliche Kreislaufgasdichte, unter Koks die aus der CO_2-Bestimmung errechnete Koksmenge, unter Olef. u. Arom. der errechnete Aromatengehalt.

(... x 5633, 30 x 5634, 40 x 5436)

Vor-P-Fraktion Vol.-%	bis ... °C	C...	C... 0,0) lb	Konvertierung in den Öfen A B C	Regenerierzeit h	Reaktionszeit zur Regenerationszeit
...	15,5	70,5	85,5	1 : 1,2:1,1	8,4	4,3 : 1
...	...	...	0,5	1,2:1:1,1	6,5	2,9 : 1
...	...	...	0	1 : 1,6:1,7	12	2,0 : 1
...	...	...	89,5	1:1,7:2,25	5,0	4,3 : 1
...	...	...	89,5	1:1,1:1,15	5,0	9,5 : 1
...	30	74,0	89,0	1,35:1,05:1	7,0	9,3 : 1
...	...	70,5	89,5		5,8	5,9 : 1
...	...	75,5	89,0	1 : 1 : 1	5	4,2 : 1
4,2	20,0	81,0	89,0	1,2:1,1:1	11,4	6,8 : 1
7,3	...	81	89,5	1:2,7:2,5	7,4	2,5 : 1
4,7	25,5	82,5	89,5	1:2,7:3,15	7	3,4 : 1
4,9	28,5	81,5	89,0	1:1,15:1,2	9,6	3,5 : 1
5,5	32,0	81,0	85,0	1,6:1,2:1	10,1	1,1 : 1
9,5	30,0	-	-	2:1,05:1	15	1,1 : 1
5,7	39	83,5	89,5	1,1:1:1,1	7,9	2,0 : 1
6,2	22,5	78,0	87,5	1 : 1 : 1	9,8	1,8 : 1
7,7	22,0	78,0	87,5	1,35:1,1:1	9,4	1,9 : 1
8,0	21,0	80,5	88,5	1,6:1,25:1	11,1	1,1 : 1
7,4	24,5	81,5	88,5	1,3:1,15:1	6,1	2,3 : 1
7,4	29,0	81,5		1,35:1,15:1	12,9	1,6 : 1
9,2	36,0	77,0	88,0	1:1,15:1,15	5	2,8 : 1
8,1	32,5	81,0	88,5	1,05:1,2:1	11,6	1,8 : 1

Tabelle 18

Unbeheizte Versuchsanlage (Schachtofen)

(Der 1. Ofen hat 3 verschieden aktive Kontakte, der 2. Ofen 2 und der 3. nur 1 Kontakt)

a) Vorhydrierungsbenzin 80 - 165

Vers. Dauer in h	Temperatur in °C Beginn der Reaktion	Temperatur in °C Ende der Reaktion	Druck (atü)	Kreislaufgas/l Bi (Dichte)	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew. % Anfall stab.	HF-Prakt.	C3/C4	C1/C2	H2	Koks	Analytische Daten der HF-Fraktion d20	A.P.	Olef. +Arom. (Vol.%)	Bromzahl	Vol.% bis 100°	O.Z.	O.Z.+ 0,09 Pb	Koksverteilung in den Öfen A B C	Regenerierzeit h	Reaktionszeit zur Regenerationszeit
38.	A B C 27,8	28,8 28,8 28,9	30	500 (0,4)	0,59	83,2	79,2	7,6	7,6	1,4	0,35 (0,18)	0,769	- 7,8	60,0 (57,5)	3,6	22,0	80	90	1 : 1 : 1,1	8,3	4,6 : 1
27	A B C 28,0	28,2 28,4 28,4	30	500 (0,38)	0,58	81,4	78,4	8,8	7,8	1,9	(0,18)	0,797	- 9,6	60,5 (58,5)	3,1	20,5	81	89		5,3	5,1 : 1
37	A 27,6 B 27,5 C 28,0	28,5 29,0 29,3	30	500 (0,45)	0,59	82,0	78,4	Liefg. 4,1	Gas 13,4		(0,54)	0,794	-12,4	60,5 (57,0)x	4,5	25,0	81,5	91,0			
64	A B C 28,0	28,6 28,4 28,3	50	600 (0,45)	0,54	76,9	74,3	10,8	11,5	0,8	0,10 (0,20)	0,792	-12,8	60,5 (58,3)x	4,3	33,0	82,5	90,0	1 :2,8:3	6,1	10,5 : 1

b) gemischtbasisches rum. Benzin (Ru IX 70 - 165°)

11	A B C 28,0	28,5 29,5 29,5	15	500 (0,5)	0,6	77,6	74,7	10,7	9,6	1,5	1,21 (0,62)	0,792	- 9,8	60,5 (56,0)xx	6,8	30	81,5	88,5	1,25:1 : 1,3	7,7	1,4 : 1
17	A B C 28,0	30,0 30,0 30,0	15	500 (0,5)	0,6	73,7	71,0	11,4	13,2	1,0	1,15 (0,69)	0,793	-10,4	61 (56,0)xx	7,3	31,0	81,5	89,0	1,05:1: 1	9,4	1,8 : 1

c) paraffinbasisches rum. Benzin (Ru VIII 80 - 165°).

12	A B C 28,0	29,5	15	500 (0,55)	0,56	78,0	74,7	9,2	10,5	1,2	1,24 (1,13)	0,792	-12,2	64,0 (59,5)	6,3	21,5	82,5	90,0	1,2:1,05:1	8,2	1,5 : 1
18	A B C 28,0	29,6 29,6 29,6	15	500 (0,5)	0,58	76,5	73,6	6,7	14,7	1,3	0,98 (0,73)	0,792	- 4,8	60,0 (55,5)	6,1	23,0	81,0	89,5	1 :1,1:1,4	9,6	1,9 : 1

Die Zahlen in Klammern bei Olefinen + Aromaten bedeuten den errechneten Aromatengehalt.

Einige Aromatengehalte wurden nach dem A.P. korrigiert. Dabei ergaben sich folgende Werte: x 61,5 Vol.% Aromaten; xx 58,0 Vol.% Aromaten

Die Zahlen in Klammern beim Koks bedeutet die aus der CO_2-Bestimmung errechnete Koksmenge

10000123

Tabelle 12

Zu entfernende Leichtbenzinmenge in Abhängigkeit vom Aromatengehalt im HF-Benzin

Art des Rohbenzins	Leichtbenzin-menge (Gew.%)	Siedeende des Leichtbenzins °C	Aromatengehalt der HF-Frakt. (Vol%)	HF-Frakt.-Ausbeute Gew.%	Aromatengehalt vom HF-Benzin (Vol%)	HF-Benzinausbeute Gew.%
Vorhydrierungsbenzin Leuna (naphthenisch)	15	ca. 80	61	77,5	50	80,8
	10	ca. 70	62,5	75	55	77,5
	5	ca. 60	61	72	57	73,3
Rumänisches Benzin (gemischtbasisch)	10	ca. 70	58	74,5	51	77,1
	5	ca. 60	60	70	56	71,5
Rumänisches Benzin (paraffinbasisch)	10	ca. 70	57	72,5	50	75,2

100001236

Tabelle 20

Röhrenofen

Kontakt 5436 (9 mm Pillen)

a.) Gemischtasisches rum. Benzin (Ru III 80-165)

Vers. dauer in h	Temperatur mV	Druck ati	l Kreislaufgas/l Öl	Belastung v/v/h	Ausbeuten in Gew.%					Analytische Daten der HF-Fraktion bis 165°						
					Anfall stabil	HF-Frakt.	Tiefkühlg.	Gas	Koks	d_{20}	A.P.	Olef.u. Arom. Vol%	Bromzahl	Vol% bis 100°	Oktanzahl	Oktanzahl + 0,09 Pb
10	26,0-27,5	15	650	0,60	80,4	79,5	2,4	17,0	0,15	0,799	- 9,8	62 (50)	2,9	20,0	81,0	87,5
19	25,5-28,0	15	575	0,74	78,4	75,2	5,5	15,7	0,4	0,805	-11,8	62,5 (58,5)	5,8	18	80,5	87,5
b.) Vorhydrierungsbenzin Leuna 80 - 165°																
18	25,7-28,0	15	560	0,75	88,6	82,8	4,0	7,2	0,16	0,802	-10,2	62 (59,5)	3,9	12	79,0	87,5
21	25,7-28,0	15	570	0,78	87,8	82,4	2,5	9,9	0,2	0,801	- 9,6	61 (58,5)	3,5	14	78	86,0
12	25,5-28,0	15	760	1,02	88,5	83,5	1,3	10,0	0,23	0,800	- 7,7	60 (56,0)	6,1	17	79,0	86,5
12	25,5-28,0	15	760	1,00	88,1	84,0	2,5	9,3	0,13	0,800	- 8,2	60 (56,5)	5,3	16	78	86,5
23	25,5-28,0	30	550	0,95	87,2	84,7	2,8	9,8	0,16	0,798	- 8,9	60 (57,5)	3,9	22	80	89
19	25 -28,0	30	775	0,98	86,7	81,5	3,5	9,6	0,2	0,800	-12,4	62,5 (60,0)	3,8	22	79,0	87,5
12	26,5-28,5	30	490	1,36	84,1	81,4	4,0	11,6	0,3	0,801	- 8,2	59,5 (56,5)	4,7	17	77,5	86,5
12	26,0-28,0	45	500	0,93	79,3	74,2	6,8	13,9		0,797	-10	62 (59,5)	3,7	25,5	79,5	89,0
19	26,5-28,5	45	510	1,57	77,1	72,5	13,1	9,7	0,09	0,805	-14,8	64,5 (61,0)	5,1	25,0	79,5	89,5

Bei Olefinen und Aromaten bedeuten die Zahlen in Klammern den errechneten Aromatengehalt.

1000123?

Tabelle 21

Röhrenofen

(Kontakt 5436, 7 mm Pillen)

a) Vorhydrierungsbenzin 80 - 165°

Versuchsdauer h	Temp. m7	Druck atü	l Kreislaufgas /l Öl	Belastung v/v/h	Kreislaufgasdichte	Ausbeuten in Gew.%					Analytische Daten der HF-Fraktion						
						Anfallstab.	HF-Fraktion	Tiefkühlung	Gas	Koks	d_{20}	A.P.	Olef.+ Arom. (Vol%)	Bromzahl	Vol% bis 100°	Oktanzahl	Oktanzahl + 0,09 Pb
28	25-27,0	15	750	0,75	0,30	87,4	82,8	4,7	7,6	0,3	0,799	- 7,8	59,0 (56,0)	4,3	13,5	77,5	87,0
17	25-27	15	750	0,75	0,32	88,8	84,8	1,8	8,9	0,46	0,793	- 8,0	60,5 (57,0)	4,8	19,5	79,0	-
32	25-27	30	750	0,73	0,32	84,1	80,6	3,0	12,8	0,12	0,793	- 8,7	60,5 (58,5)	2,8	21,0	78,5	87,5
b) paraffinbasisches rum. Benzin (Ru VIII 80 - 165°)																	
15	25-27	15	750	0,75	0,43	81,9	78,9	7,4	10,1	0,54	0,793	- 8,6	60,5 (57,5)	4,8	19,5	78,5	87,5
13	25-27,2	15	500	0,67	0,45	79,2	77,4	C_3/C_4 6,5	$H_2C_1C_2$ 13,7	0,89	0,790	- 8,5	60 (57,0)	4,7	24,0	82,0	89,0
10	25-27,3	15	750	0,83	0,43	82,7	79,5	7,4	9,6	0,34	0,786	- 4,4	58,5 (55,0)	5,5	21,5	81,0	89
c) gemischtbasisches rum. Benzin (Ru V 80 - 165°)																	
19	25-27,2	15	500	0,63	0,35	81,0	77,3	9,9	8,8	0,36	0,788	- 8,7	61,0 (58,0)	4,1	28,0	81,0	90,5

Die Zahlen in Klammern bedeuten den errechneten Aromatengehalt.

00001238

Tabelle 22

Röhrenofen

(Kontakt 5877, Tonerdebasis Oppau, stückig 6 - 10 mm, Kreislaufgas 500 l/l Benzin/h)

a) Vorhydrierungsbenzin 80 - 165°

Vers. dauer h	Temp. mV	Druck atü	Kreislaufgasdichte	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew.%						Analytische Daten der HF-Fraktion bis 165°						
					Anfall stab.	HF-Fraktion	C_3/C_4	C_1/C_2	H_2	Koks	d_{20}	A.P.	Olefine + Arom. Vol%	Bromzahl	Vol% bis 100°	Oktanzahl	Oktanzahl + 0,09 Pb
16	25-27,1	15	0,35	0,76	88,2	83,1	4,9	4,6	1,7	0,5	0,796	- 7,0	58,5 (55,0)	5,4	18	80,5	89,0
36	25-27,0	30	0,32	0,700	83,6	79,2	Tiefkühlg. 3,9	Gas 12,1		0,11	0,790	- 5,8	58,5 (56,0)	3,6	23,0	-	-
36	25-27,4	30	0,29	0,775	83,0	80,4	4,2	12,4		0,36	0,797	- 7,0	60,5 (58,0)	3,9	24,0	-	-
30	25,7-27,5	50	0,29	0,91	79,5	77,5	8,6	11,8		0,13	0,795	- 9,8	62,5 (60,5)	2,7	26,0	-	-

b) paraffinbasisches rum. Benzin (Ru VIII 80 - 165°)

23	25,8-28,0	15	0,48	0,59	75,6	73,4	8,0	14,2	1,6	0,67	0,793	-10,6	64,0 (60,0)	6,1	23	-	-
14	25,8-27,6	15	0,45	0,65	79,5	77,0	10,6	7,3	1,2	1,2	0,790	-10,5	62,5 (59,5)	5,3	20,5	-	-

c) paraffinbasisches rum. Benzin (Ru XII 80 - 165°)

14	25,8-28,0	15	0,45	0,62	77,6	74,6	12,1	7,5	1,5	1,24	0,793	-12,9	65,0 (61,0)	6,8	24,0	-	-
13	26-28,5	15	0,50	0,76	78,7	75,4	11,2	7,8	1,5	0,77	0,793	-10,2	64,5 (59,5)	8,0	23,0	-	-
27	25,8-27,9	30	0,49	0,62	69,1	67,0	17,2	12,5	0,8	0,35	0,790	-10,0	62,0 (59,5)	4,4	29,0	-	-

Bei Olefinen und Aromaten bedeuten die Zahlen in Klammern den errechneten Aromatengehalt.

100001239

Tabelle 23

Röhrenofen

Produktverteilung bei verschiedenen Drucken

(Produkt: Vorhydrierungsbenzin Leuna, Fraktion 80 - 165°, stückiger Kontakt 5931, 500 l Kreislaufgas/l Bl)

Arbeitsbedingungen				Produktverteilung (Gew.% v. eingesetztem)									Analytische Daten d. HF-Fraktion					HF-Benzin					
Druck at	Temp. °C	Belastung v/v/h	Länge d. Reaktionsper. (h)	stab. Anfall	stab. HF Frakt.	Koks	H_2 u. gasförmige KW-stoffe H_2	C_1	C_2	C_3	i-C_4	n-C_4	d_{20}	A.P.	Bromzahl	Olef.+Arom. Vol.% (Arom.)	bis 100° sied.	Ausbeute	Olef.+Arom. Vol.% (Arom.)	Siedegrenze Einspr. Frakt.	Regenerationsdauer h	Brennzeit h	Rauchgas cm^3	Reaktion/Regenerations-Verhältnis
15	25-27	0,75	25-30	88,3-89,1	84,5-85,5	0,37-0,45	2,5-2,6	2,4-3,4	2,5-2,7	1,0-1,65	0,47-0,48	0,70-0,78	0,797	- 7,0	4,0	59-60,5 (56-57,5)	11-12	87,1-88,0	48,5-50,5 (46-48)	80-165	5 3/4	3¼	777	5,2 : 1
30	25,2-27,0	0,75	30-40	87,60-87,9	84,5-85,0	0,16-0,19	1,65-1,95	2,0-2,7	2,7-3,6	2,9-3,1	0,75-0,90	0,90-1,0	0,796	- 9,5	3,0-3,5	61-62 (59-60)	20-24	87,1-87,6	50-51,5 (48,5-49,5)	80-165	6½	3	779	4,8 : 1
50	25,5-27	0,75	61	84,09	81,54	0,10	1,21	2,75	4,13	4,72	1,11	1,99	0,792	- 7,0	2,2	60,5 (59,0)	26	84,7	49,5 (48,0)	80-165	5¼	1 3/4	778	11,6 : 1

Produktverteilung bei verschieden hohen Aromatengehalten

(stückiger Kontakt 5931, 500 l Kreislaufgas/l Bl, 15 at)

a) Vorhydrierungsbenzin Leuna, Fraktion 80 - 165°

30	25,2-27,0	0,75	30-40	87,6-87,9	84,5-85,0	0,16-0,19	1,65-1,95	2,0-2,7	2,7-3,6	2,9-3,1	0,75-0,90	0,90-1,0	0,796	- 9,5	3,0-3,5	61-62 (59-60)	20-24	87,1-87,6	50-51,5 (48,5-49,5)	80-165	6½	3	779	4,8 : 1
30	25,5-27,0	0,75	34-37	82,5-83,2	80,0-79,3	0,26-0,38	1,95-1,40	3,2	4,3	3,55-4,15	1,15-1,50	1,80-2,1	0,800	-15,0	3,9-4,3	64-65 (61-62)	24-25	82,9-83,4	52,5-53,5 (50-51)	80-165	8	4½	780	4,2 : 1
30	25,8-28,0	0,75	25	79,8	76,6	0,86	1,54	4,13	7,18	3,64	2,89		0,814	-20	3,8	69 (66,5)	26	80,5	57 (55)	80-165	7 3/4	4¾	781	3 : 1
30	25,8-27,8	0,75	20	80,16	77,12	0,54	1,85	4,31	5,0	4,86	1,50	2,11	0,798	-17,8	3,8	66 (63,5)	32,5	79,6	57 (55)	70-165	5¼	1 3/4	774	3,8 : 1
30	26-28,0	0,6	28	78,4	75,14	0,55	1,17	3,60	5,25	5,85	5,18		0,796	-18,6	3,8	64,5 (62,0)	41,0	76,6	60 (58)	60-165	9½	6	780	3 : 1
30	26-28,0	0,6	19	72,14	69,39	1,72	1,26	5,36	7, 6	6,54	2,34	2,98	0,807	-20	3,7	69,5 (67,0)	39,0	71,3	64 (62)	60-165	8½	5	782	2,2 : 1

b) Paraffinbasisches rumänisches Benzin Ru XII 80 - 165°

30	26-27,9	0,6	21	76,48	72,55	0,93	1,92	4,18	5,43	5,89	1,85	3,2	0,794	-12,9	6,3	65 (61)	24,0	76,8	52,5 (49,0)	70-165	9	5½	779	2,3 : 1
15	26-28,0	0,75	15	77,08	73,67	1,08	1,78	4,06	5,61	5,61	1,91	2,87	0,793	-12,0	6,3	65,5 (61,5)	26,0	77,8	53 (50,0)		6	2½	781	2,5 : 1
30	26,3-28,5	0,61	17,0	74,41	71,30	1,32	1,74	5,13	6,37	5,66	5,37		0,796	-14,8	7,48	64 (59,0)	34	72,9	59 (55)	60-165	11	7½	780	1,5 : 1
1000	27-28,5	0,62	10,5	68,38	65,45	1,94	1,59	6,65	7,35	7,83	2,4	3,86	0,800	<-20	6,45	68,5 (64,0)	31,5	71,0	63 (59)	70-165	7	3½	791	1,5 : 1

c) Gemischtbasisches rumänisches Benzin Ru IX 70 - 165°

30	26,2-28	0,73	15	77,21	74,22	0,63	1,3	6,92	5,22	4,52	1,69	2,51	0,795	-13,4	7,25	64 (59)	31,0	78,6	51 (47)	70-165	6½	3	785	2,3 : 1
30	26,5-28,5	0,62	14	71,7	69,37	0,77	16,41			11,12			0,800	<-20	6,15	69 (65)	34,0	74,6	54,5 (51,0)	70-165	9	5½	779	1,5 : 1
1000	26,5-28,5	0,60	15	75,07	74,46	0,44	1,66	5,48	6,70	5,63	2,09	2,93	0,802	-18,4	6,36	69 (65)	31,0	78,7	55 (51,5)	70-165	7	3½	796	2,1 : 1
1000	27-28,5	0,79	15	78,6	76,8	0,37	Gas 14,5			Tiefkühlung 6,5			0,788	-10,5	8,0	63,5 (58)	32,0	81,0	50 (46)	70-165	8	4½	782	1,9 : 1

Die Regeneration wurde mit 2000 cm^3 Regenerationsgas/l Kontakt durchgeführt.

100001240

Tabelle 24

Röhrenofen

Versuche mit Vorhydrierungsbenzin Leuna

(Kontakt 5931 auf 5 - 7 mm zerschlagene 9 mm Pillen

Ansteigende Temperaturen über dem Kontakt

Vers. dauer h	Produkt	Druck atü	Durchschnittstemp. mV	Belastung v/v/h Kg/v/h	Produktverteilung (Gew.% von Einspritzung) Anfall stabil.	HF-Frakt.	Koks	H_2 u. gasförmige KW-stoffe H_2	C_1	C_2	C_3	i-C_4	n-C_4	Analytische Daten d. HF-Frakt. d_{20}	A.P.	Bromzahl	Olef.+ Arom. Vol%	bis 100° siedend	HF-Benzin Ausbeute	Olef.+ Arom. Vol.%	Regeneration h	Brennzeit h	Rauchgas cm³	Reaktion: Regeneration-Verh.
41	Vorhydrierungsbenzin Fraktion 80 - 165°	15	25,5 - 27,5	0,79 0,60	89,80	86,40	0,14	2,68	2,28	3,48	1,11	0,18	0,33	0,797	- 6,4	5,35	60,0	16,0	89,0	49,5	5½	2	785	7,5 : 1
20		30	24,2 - 26,1	0,78 0,60	89,67	86,85	0,11	2,58	3,72	2,04	1,18	0,30	0,40	0,796	- 8,6	2,28	62,0	14,1	89,2	51,0	4	½	737	5 : 1
33		30	25,0 - 26,2	0,81 0,62	91,45	88,92	0,09	2,54	2,35	2,16	1,08	0,14	0,18	0,797	- 9,8	2,68	62,5	15,2	90,8	51,5	4¼	3/4	765	7,8 : 1
40		30	25,5 - 26,9	0,79 0,60	88,2	84,64	0,13	2,81	3,78	2,82	1,54	0,23	0,49	0,794	- 7,8	2,83	62,0	17,8	87,4	50,5	4	½	737	10 : 1
20		30	25,8 - 26,6	0,73 0,56	83,26	80,71	0,12	2,75	5,20	4,10	3,61	0,41	0,54	0,802	-20,0	2,79	69,0	22,6	84,1	56,0	4	½	737	5 : 1
15		30	26,5 - 27,2	0,75 0,57	81,79	80,67	0,4	2,27	4,72	4,63	4,25	0,57	1,35	0,811	<20,0	4,24	73,0	24,0	84,0	59,0	4	½	737	3,8 : 1
12		30	26,6 - 27,2	0,77 0,59	76,59	75,04	0,51	2,12	7,69	6,77	4,14	0,63	1,55	0,818	<20,0	2,69	79,0	20,7	79,3	62,5	5	1½	737	2,4 : 1

Versuche mit gleichmäßigen Temperaturen

49	Vorhydrierungsbenzin Fraktion 80 - 165°	30	24,5 - 27,0	0,81 0,63	86,53	83,03	0,15	1,96	2,46	3,98	3,20	0,59	1,13	0,795	- 9,8	2,87	61,0	23,0	85,9	50	6¼	2 3/4	653	7,8 : 1
29		30	25,5 - 27,5	0,77 0,59	83,69	80,5	0,12	1,70	3,71	4,46	3,67	1,00	1,66	0,800	-17,6	2,77	66,0	23,5	83,8	53,5	4½	1	653	6,5 : 1
51½	Vorhydrierungsbenzin Fraktion 60 - 165°	30	25,6 -28,1	0,82 0,62	83,47	81,4	0,13	1,83	3,73	5,05	3,71	0,74	1,34	0,791	-10,6	3,39	61,0	38,1	82,4	52,5	5½	2	653	9,4 : 1
39		30	26,0 - 28,0	0,65 0,50	78,97	76,7	0,28	1,58	6,01	5,23	4,87	0,98	2,08	0,795	-16,2	4,53	65,0	39,4	78,0	60,5	5½	2	653	7,1 : 1

Versuche mit verschiedenen Belastungen

40	Vorhydrierungsbenzin Fraktion 80 - 165°	30	25,5 - 26,9	0,79 0,60	88,2	84,64	0,13	2,81	3,78	2,82	1,54	0,23	0,49	0,794	- 7,8	2,83	62,0	17,8	87,2	50,5	4	½	737	10 : 1
20		30	25,7 - 25,9	1,03 0,79	88,51	86,3	0,13	2,60	2,38	3,90	1,61	0,33	0,54	0,795	- 9,6	4,37	61,0	19,7	88,6	50,0	4½	1	737	4,5 : 1
15		30	26,0 - 26,1	1,27 0,97	87,24	84,7	0,15	3,01	6,59	1,49	1,14	0,06	0,32	0,792	-10,6	5,15	61,5	24,1	87,2	50	4	½	737	3,8 : 1

100001241

Tabelle 25

Röhrenofen

Versuche mit rumänischen und ungarischen straight run-Benzinen

(Kontakt 5931 auf 5 - 7 mm zerschlagene 9 mm Pillen. Ansteigende Temperaturen im Ofen ca. 2 mV)

I. Naphthenische Benzine

Vers. dauer h	Produkt	Druck atü	Temp. mV	Belastung v/v/h kg/v/h	Produktverteilung (Gew.% von Einspritzung) Anfall stabil	HP-Prakt.	Koks	H2 u. gasförmige Kw-stoffe H2	C1	C2	C3	i-C4	n-C4	Qualität der HP-Fraktion d20	n.r.	Brom-zahl	Olef. u. Arom.	-100° siedend	HP-Bi Ausbeute	Olef. + Arom.	Regenerationsdauer h	Brennzeit h	Rauchgas cm³	Reaktions : Regenerationsverhältnis
18	U 3 Prakt. 70 - 165°	15	22,2 / 28,0	0,86 / 0,62	85,80	83,3	0,37	2,24	3,69	3,14	2,96	0,69	1,11	0,792	-10,0	6,0	61,5	25,1	86,1	50,0	6	2,5	653	3 : 1
18		15	25,7 / 28,5	0,65 / 0,50	81,78	78,2	0,55	2,06	4,07	4,26	4,40	1,07	1,71	0,805	-20,0	6,36	65,5	25,2	81,0	53,0	6,75	3,25	653	2,7 : 1
22	U 4 Prakt. 80 - 165°	15	25,0 / 27,5	0,79 / 0,61	88,88	86,01	0,22	2,01	4,05	2,47	1,74	0,31	0,47	0,796	- 9,8	5,02	64,0	15,0	88,3	53,5	4,75	1,25	653	4,6 : 1
19		15	25,5 / 28,0	0,78 / 0,60	84,43	81,4	0,35	2,52	4,41	4,31	3,25	0,62	1,13	0,802	-17,9	5,36	71,0	19,7	83,8	60	5,5	2	653	3,4 : 1
21	Ru VI	15	25,2 / 27,4	0,8 / 0,61	87,7	84,1	0,19	2,27	4,03	2,83	1,79	0,45	0,76	0,793	-11,8	4,64	51,5	18,6	86,2	50	5,25	1,75	653	4 : 1

II. Gemischtbasische rum. Benzine

15	Ru XIV 70 - 165°	15	25,8 / 27,7	0,83 / 0,63	84,84	80,80	0,36	1,47	5,46	5,32	1,68	0,18	0,69	0,778	- 5,2	6,29	61,5	19,5	83,4	52,0	5,5	2	653	2,7 : 1
15	Ru XIV Prakt. 60 - 165°	15	26,0 / 28,3	0,67 / 0,51	79,67	76,5	0,58	1,35	13,68		2,82	0,79	1,11	0,790	- 9,0	5,2	62,5	28,6	79,6	52,5	6	2,5	653	2,5 : 1
14		15	26,2 / 29,0	0,68 / 0,51	77,73	74,41	0,84	2,44	7,14	6,01	3,51	1,01	1,32	0,800	-20,0	6,05	69,5	24,0	77,9	58,0	6,75	3,25	653	2,1 : 1
15	Ru XV 80 - 165°	15	25,8 / 27,4	0,79 / 0,59	83,22	80,76	0,22	1,76	3,76	4,97	3,65	0,86	1,56	0,794	-10,7	7,72	62,0	22,2	84,0	50,5	4,5	1	737	3,3 : 1

III. Paraffinbasische rum. Benzine

13	Ru XII Prakt. 80 - 165°	15	26,0 / 28,5	0,83 / 0,62	83,55	81,14	0,23	2,7	4,91	3,08	3,38	0,72	1,42	0,787	- 7,0	7,7	59,5	21,7	84,1	48,5	4,75	1,25	750	2,7 : 1
10		10	26,0 / 28,0	0,67 / 0,52	82,89	79,93	0,79	3,28	5,25	4,00	2,46	0,55	0,78	0,791	- 9,9	6,57	63,0	21,5	83,0	51,5	5,5	2	653	1,8 : 1
15	Ru XII 60 - 165°	15	26,5 / 28,8	0,70 / 0,52	75,48	72,95	0,50	2,35	4,43	6,73	6,25	1,31	2,95	0,792	-14,0	6,37	64,0	33,4	74,1	59,5	6,25	2,75	653	2,4 : 1

Druckabhängigkeit

10	Ru XII Prakt. 80 - 165°	10	26,0 / 28,0	0,67 / 0,52	82,89	79,93	0,79	3,28	5,25	4,00	2,46	0,55	0,78	0,791	- 9,9	6,57	63,0	21,5	83,0	51,5	5,5	2	653	1,8 : 1
13		15	26,0 / 28,3	0,83 / 0,62	83,55	81,14	0,23	2,7	4,91	3,08	3,38	0,72	1,42	0,787	- 7,0	7,7	59,5	21,7	84,1	48,5	4,75	1,25	750	2,7 : 1
19		30	25,5 / 28,0	0,8 / 0,6	76,78	74,33	0,22	1,43	7,06	6,72	4,35	1,25	2,19	0,783	- 7,4	4,47	62,5	33,0	78,2	50,0	5	1,5	653	3,8 : 1
15	Ru XIV Prakt. 70 - 165°	15	25,8 / 27,7	0,83 / 0,63	84,84	80,80	0,36	1,47	5,46	5,32	1,68	0,18	0,69	0,778	- 5,2	6,29	61,5	19,5	83,4	52,0	5,5	2	653	2,7 : 1
20		30	25,5 / 27,7	0,79 / 0,6	79,10	76,86	0,20	0,83	3,73	6,84	5,41	1,62	2,27	0,786	- 8,6	3,79	63,0	26,2	79,9	53,0	5,5	2	653	3,6 : 1
20		30	25,5 / 27,5	0,79 / 0,59	78,88	76,32	0,24	1,51	13,13		3,34	1,11	1,79	0,790	- 9,9	3,85	63,5	24,6	79,4	53,0	5,25	1,75	653	3,8 : 1

Röhrenofen + Schachtofen

Gemischtbasische Benzine

16	Ru XV 80 - 165°	15	25,8 / 26,1	0,8 / 0,61	83,63	81,14	0,14	2,11	2,82	4,96	4,04	1,03	1,27	0,794	- 9,9	6,5	62,5	18,0	84,4	50,5	5,75	2,25	737	2,8 : 1
15	Ru XV Prakt. 70 - 174°	15	26,8 / 27,7	0,79 / 0,59	79,84	75,91	0,54	2,05	6,45	4,78	4,14	0,51	1,68	0,794	-15,0	5,86	64,5	21,6	78,5	56,0	7	3,5	737	2,1 : 1
15		15	25,8 / 26,8	0,78 / 0,58	81,38	76,51	0,34	2,06	5,70	4,78	3,66	0,71	1,34	0,792	- 9,6	6,07	62,0	22,1	79,0	54,0	7,25	3,75	737	2,0 : 1

100012242

Röhrenofen

Versuche mit synthetischen straight run-Benzinen

(Kontakt 5931 auf 5 - 7 mm Perlschlagene 9 mm Pillen, gleichmäßige Temperaturverteilung über d. Kontakt)

I. Gemischtbasische Benzine

Versuchsnummer h	Produkt	Druck atü	Temp. mV	Belastung v/v/h (kg/v/h)	Produktverteilung (Gew.% von Einspritzung) Anfallstabil.	HF-Prakt.	Koks	H2 u. gasförmige KW-stoffe H2	C1	C2	C3	i-C4	n-C4	Qualität der HF-Fraktion d20	A.Z.	Bromzahl	Olef. und Arom.	bis 100° siedend	HF-Benzin Ausbeute	Olef.+ Aromaten Vol.%	Regeneration h	Brennzeit h	Rauchgug cm³	Reaktions- : Regeneration Verhältnis
19	Ru XIII 80 - 165°	15	25,0 -27,3	0,82 0,62	83,04	79,36	0,22	2,06	4,16	4,33	3,44	1,31	1,44	0,790	- 6,5	5,15	60,5	21,0	82,8	49,0	5½	2	653	3,5 : 1
18		15	25,2 -27,4	0,68 0,52	78,25	74,90	0,391	2,45	5,28	5,33	4,56	1,44	2,30	0,797	-19,0	4,77	67,0	22,0	79,1	53,5	4,2	1	653	4 : 1
17½	Ru XIV 80 - 165°	15	25,2 -28,0	0,81 0,61	80,13	76,9	0,31	2,26	5,13	1,47	5,71	1,49	2,10	0,792	- 9,5	5,89	61,5	30,3	80,0	51,5	6½	2	653	2,7 : 1
17	Ru IX 80 - 165°	15	26,0 -27,7	0,68 0,51	75,36	73,21	0,52	2,31	5,82	5,74	4,63	1,64	2,98	0,788	- 9,5	5,12	62,0	35,8	75,1	55,5	5½	2	653	2,7 : 1
16½	Ru IX 80 - 165°	15	25,5 -27,6	0,68 0,51	78,01	76,02	0,3	2,05	5,18	5,16	5,12	1,80	2,30	0,788	-10,9	5,2	63,0	36,1	80,2	50,5	5½	2	653	3,1 : 1

II. Paraffinbasische Benzine

20	Ru XIII 80 - 165°	15	26,2 -28,5	0,8 0,61	78,36	75,0	0,35	2,05	4,22	5,35	5,44	1,68	2,65	0,788	- 9,4	6,34	62,0	25,0	86,7	46,0	5 3/4	2¼	653	3,1 : 1
19		15	26,3 -27,8	0,69 0,52	77,64	74,6	0,65	2,07	5,19	5,44	5,21	1,64	2,16	0,800	-20,0	5,4	70,0	22,2	80,3	51,5	7	3½	653	2,1 : 1
18	Ru XII 80 - 165°	15	25,8 -28,0	0,8 0,6	80,66	78,16	0,09	2,26	3,94	4,73	4,57	1,52	2,23	0,790	- 9,6	6,76	62,0	23,4	81,6	50,0	4½	1	653	3,3 : 1
15		15	25,3 -28,0	0,68 0,51	80,88	78,19	0,24	1,94	3,94	4,50	4,70	1,61	2,19	0,790	-10,0	5,67	62,0	26,4	81,4	50,0	5½	2	653	2,7 : 1
16		15	26,0 -28,0	0,69 0,52	78,77	75,97	0,57	2,04	5,34	4,63	5,15	1,44	2,06	0,796	-17,4	5,36	67,0	23,9	79,7	54,0	5½	2	653	2,7 : 1

Gemischtbasische Benzine

Versuche mit verschiedenen Kreislaufgasmengen

[illegible]	Ru XIII [illegible]	[illegible]	25,0 -27,0	0,83 0,63	82,78	79,27	0,39	1,96	3,02	6,44	2,63	1,34	1,44	0,790	- 8,2	4,7	62,5	21,0	82,8	51	5 3/4	2¼	653	3,3 : 1
[illegible]	[illegible]	15	25,0 -27,3	0,82 0,62	83,04	79,36	0,22	2,06	4,16	4,33	3,44	1,31	1,44	0,790	- 6,5	5,15	60,5	21,0	82,8	49,5	5½	2	653	3,5 : 1
[illegible]	Ru XIII [illegible]	[illegible]	25,2 -27,3	0,68 0,52	78,83	75,4	0,85	2,25	3,53	5,52	5,12	1,57	2,33	0,797	-18,5	4,52	67,5	22,0	79,6	54,5	5½	2	653	3,3 : 1
[illegible]	[illegible]	15	25,2 -27,4	0,68 0,52	78,25	74,90	0,39	2,45	5,28	5,33	4,56	1,44	2,30	0,797	-19,0	4,77	67,0	22,0	79,1	54,0	4½	1	653	4 : 1
[illegible]	[illegible]	15	25,5 -27,5	0,68 0,51	79,44	77,18	0,94	2,02	4,52	3,62	4,24	1,53	3,69	0,788	- 9,8	4,77	62,5	34,0	81,1	50,0	5½	2½	653	3,1 : 1
[illegible]	[illegible] 165°	15	25,5 -27,6	0,68 0,51	78,01	76,2	0,3	2,05	5,18	5,16	5,12	1,80	2,30	0,788	-10,9	5,2	63,0	36,1	80,2	50,5	5½	2	653	3,1 : 1

Die Zahlen in Klammern bedeuten die Kreislaufgasmenge/l Benzin

100001243

Tabelle 2

Kennzeichnende Daten über die Benzinanteile und die daraus erhaltenen Fraktionen

		Gew.% vom Ges.Bz	d20	A.P.	Brom-Zahl	Chem. Zusammensetzung in Vol.% Olefine	Aromaten	Naphthene	Oktanzahl MM	Engler-Analyse (Vol.% bei °) S.A.	80°	100°	120°	140°	160°	S.E.	Elementar-Analyse C	H	N	S
Vorhydrierungsbenzin Leuna	Rohbenzin bis 165°		0,763	42,2	0,55	0,5	12,5	63,5	56 +0,09 Pb 77,0	66°	-	15,0	45,5	76,0	93,5	165°	86,94	13,07	0,14	0,020
	Leichtbenzin bis 80°	17,0	0,695	-	-	-	8,0	-	71,5 +0,09 Pb 90,5	46°	-	-	-	-	-	77°				
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	83,0	0,774	43,6	0,50	0,5	14,0	66,0	52,5 +0,09 Pb 74,5	97°	-	-	21,5	68,5	95,0	165°				
	Leichtbenzin bis 70°	11,3	0,670	-	-	-	-	-	69,5 +0,09 Pb 89,5	42°	-	-	-	-	-	69°				
	Einspritz-Fraktion 70 - 165°	88,7	0,772	41,0	1,8	-	-	-	55,0 +0,09 Pb 77,5	88°	-	-	39,8	76,0	96,0	165°				
	Leichtbenzin bis 60°	5,7	0,642	-	-	-	-	-	71,5 +0,09 Pb 95,0	35°	-	-	-	-	-	58°				
	Einspritz-Fraktion 60 - 165°	94,3	0,777	41,6	1,2	-	-	-	56,0 +0,09 Pb 79,5	81°	-	14,5	50,0	75,0	95,0	165°				
Benzin aus der Benzinierung v. B-Mittelöl Leuna über Kontakt 6434	6434 Abstreifer Leuna		0,761	55,5	-	-	-	-	-	44°	8,0	15,0	-	35,0	55,0	277°				
	Leichtbenzin bis 80°	13,0	0,662		0,69				80 +0,09 Pb 93,5	32°	-	-	-	-	-	78°				
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	58	0,768	51,0	0,62	0,5	11,0	57,0	51,5 +0,09 Pb 77,0	103°	-	-	9,8	47,0	93,5	166,5				
Benzin aus der Benzinierung v. Vorhydrierungsabstreifer Leuna über Kontakt 5058	5058er Totalöl Leuna		0,739	56,6		-	2,0	56,0	57 +0,09 Pb 79,5	57°	5,0	27,0	53,0	76,5	93,0	167°				
	Leichtbenzin bis 80°	22,6	0,674	-	-	-	-	-	74 +0,09 Pb 92,0	36°	-	-	-	-	-	79°				
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	77,4	0,756	56,2	0,4	-	0,5	65,5	51,0 +0,09 Pb 75	108°	-	-	24,0	71,0	93,0	166°				
Benzin aus der Benzinierung von Vorhydrierungsabstreifer Leuna über Kontakt 6434	Rohbenzin bis 165°		0,748	45,2	0,4	-	16,0	47,0	68,0 +0,12 Pb 87,0	50°	7,0	26,3	49,5	73,5	93,5	164°	85,67	14,22		Spur
	Leichtbenzin bis 70°	18,0	0,663						81,5 +0,12 Pb 95,0	36°						72°				
	Einspritz-Fraktion 70 - 165°	82,0	0,770	43,4	0,52		17,0	40,0	64,5 +0,12 Pb 83,0	95°		1,5	31,0	69,0	94,0	165°	86,15	13,82		
	Leichtbenzin bis 60°	7,5	0,635						85,0	29°						63°				
	Einspritz-Fraktion 60 - 165°	92,5	0,759	43,7	0,11		15,0	54,0	67,0 +0,12 Pb 86,0	73°		12,0	47,5	74,0	94,5	167°				

)001244

Analytische Daten von verschiedenen Benzinen

		Gew.% vom Ges.Bz	d20	A.P.	Brom-zahl	Ole-fine	Chem. Zusammensetzung in Vol.% Aroma-ten	Naph-thene	Oktan-zahl	E.A.	Engler-Analyse (Vol.% bei °) 80°	100°	120°	140°	160°	S.E.	Elementar-Analyse C	H	N	S
Gemischtbasisches Benzin Ru IX	Rohbenzin Ru IX		0,730	50,3	0,36	-	13,0	36,5	58,5 +0,09 Pb 79,5	49°	11,5	38,0	67,7	88,0	95,0	164°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 70°	16,9	0,659	-	-	-	7,5	-	53,5 +0,09 Pb 91,5	36°	-	-	-	-	-	72°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 70 - 165	83,1	0,748	47,7	0,42	-	14,0	35,0	53,5 +0,09 Pb 77,0	90°	-	11,0	63,5	88,0	-	164°	-	-	-	-
Paraffinbasisches rum. Benzin Ru I	Rohbenzin Ru I		0,729	50,4	0,45	-	12,5	36,0	57,0 +0,09 Pb 74,5	46°	12,0	44,5	85,0	85,0	-	163°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 80°	21,7	0,663	-	-	-	-	-	70,5 +0,09 Pb 88,0	36°	1,5	-	-	-	-	84,5	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 80 - 165	78,3	0,750	48,4	0,39	-	11,5	36,5	52,5 +0,09 Pb 74,0	86°	-	2,0	55,8	87,2	-	158°	-	-	-	-
Paraffinbasisches rum. Benzin Ru XI	Rohbenzin Ru XI		0,734	48,2	0,45	0,5	11,5	38,0	60,5 +0,09 Pb 81,5	48°	25,0	44,0	69,0	88,0	-	159°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 70°	22,1	0,624	-	-	-	-	-	73,0 +0,09 Pb 84,0	23°	-	-	-	-	-	73°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 70 - 165°	77,9	0,749	50,7	0,54	0,5	11,0	35,5	51,5 +0,09 Pb 76,5	80°	-	13,0	61,5	86,0	-	159°	-	-	-	-
Paraffinbasisches rum. Benzin Ru XII	Rohbenzin Ru XII		0,738	51,6	0,57	0,5	10,0	43,5	55,0 +0,09 Pb 77,0	50°	6,0	25,0	60,5	84,5	94,5	168°	85,18	14,72	0,13	0,02
	Leichtbenzin bis 80°	15,7	0,683	-	-	-	-	-	67,5 +0,09 Pb 87,0	51°	96,0	-	-	-	-	85°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	83,0	0,750	50,6	0,6	0,5	12,0	44,0	52,5 +0,09 Pb 74,5	98°	-	-	48,0	84,0	97,5	162°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 70°	5,2	0,652	-	-	-	-	-	77,0 +0,09 Pb 93,5	38°	-	-	-	-	-	65°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 60 - 165°	93,5	0,745	50,4	0,91	0,5	11,0	43,5	54,0 +0,09 Pb	88°	-	10,0	55,0	84,0	97,0	165°				
Gemischtbasisches rum. Benzin Ru XIII	Rohbenzin Ru XIII		0,743	48,5	0,43	0,5	14,0	37,5	55,5 +0,09 Pb 78,5	60°	1,5	14,5	43,0	74,5	94,0	166°	85,60	14,28	0,13	0,041
	Leichtbenzin bis 80°	16,5	0,672	-	-	-	-	-	72,5 +0,12 Pb 93,0	31°	-	-	-	-	-	75°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	82,4	0,757	47,3	0,53	0,5	15,5	40,5	53,5 +0,12 Pb 76,5	104°	-	-	32,0	76,0	96,5	165°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 60°	6,4	0,630	-	-	-	-	-	79,0 +0,12 Pb 100,0	27°	-	-	-	-	-	61°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 60 - 165°	92,5	0,751	47,3	0,58	0,5	14,0	41,0	55,0 +0,12 Pb 78,0	89°	-	5,5	46,0	79,0	96,0	164°	-	-	-	-
Gemischtbasisches rum. Benzin Ru XIV	Rohbenzin Ru XIV		0,745	49,4	0,43	0,5	14,5	42,5	59,0 +0,12 Pb 79,0	48°	5,0	15,0	35,0	66,0	91,5	174°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 70°	13,1	0,671	-	-	-	-	-	70,0 +0,12 Pb 92,0	40°	95,0	-	-	-	-	103°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 70 - 165°	85,5	0,760	47,5	0,57	0,5	14,0	42,5	53,0 +0,12 Pb 76,0	106°	-	-	15,5	63,0	95,5	165°	-	-	-	-
Gemischtbasisches rum. Benzin Ru XV	Rohbenzin		0,745	49,4	0,58	-	14,5	37,5	57 +0,12 Pb 81,5	65°	1,5	16,5	45,5	79,0	95,5	170°	85,75	14,21	-	0,01
	Leichtbenzin bis 80°	16,8	0,685	-	-	-	-	-	78 +0,12 Pb 93,0	45°	99	-	-	-	-	80°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	82,5	0,757	48,2	0,56	-	15,0	40,0	53,0 +0,12 Pb 79,5	105°	-	-	28,5	73,5	94,5	169°	-	-	-	-

100001245

Tabelle 28a

Analytische Daten von verschiedenen rumänischen Benzinen

	Fraktion	Gew.% vom Ges.Bi	d20	A.P.	Bromzahl	Chem. Zusammensetzung in Vol% Olefine	Aromaten	Naphthene	Oktanzahl MM		Engler-Analyse (Vol.% bei °C) S.A.	80°	100°	120°	140°	160°	S.E.	Elementar-Analyse C	H	N	S
gemischtbasisches rumänisches Benzin (Ru III)	Rohbenzin Ru III	-	0,750	48,2	0,51	0,5	14,0	44,0	58,5 +0,09 Pb	79,0	62	3,0	18,0	45,0	70,0	89,0	177,5	85,46	14,53	0,13	0,008
	Leichtbenzin bei 80°	14,6	0,690	-	-	-	-	-	69,0 +0,09 Pb	89,7	53	98,0	-	-	-	-	80°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	77,4	0,761	47,1	0,45	0,5	14,0	45,0	58,0 +0,09 Pb	76,5	103	-	-	38,0	77,0	96,0	162°	85,71	14,13	0,09	0,09
	Leichtbenzin bis 70°	9,6	0,659	-	-	-	-	-	69,5 +0,09 Pb	92,5	39	-	-	-	-	-	68°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 70 - 165°	82,4	0,750	46,4	0,34	-	-	-	58,5 +0,09 Pb	77,5	98°	-	-	33,6	75,0	96,0	161°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 60°	4,6	0,644	-	-	-	-	-	74,0 +0,09 Pb	94,0	34°	-	-	-	-	-	63°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 60 - 165°	87,4	0,748	47,0	0,29	-	-	-	55,0 +0,09 Pb	79,5	96°	-	4,0	36,0	74,5	96,0	161°	-	-	-	-
gemischtbasisches rumänisches Benzin (Ru IV)	Rohbenzin Ru IV		0,756	48,2	0,51	0,5	15,0	45,5	58,5 +0,09 Pb	78,0	62°	2,5	15	58,5	61,5	78	205°	85,46	14,33	0,12	0,011
	Leichtbenzin bis 80°	14,1	0,693	-	-	-	-	-	70,5 +0,09 Pb	88,0	54°	92	-	-	-	-	95°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 80 - 200°	83,8	0,759	47,5	1,11	1,0	15,0	-	52,5 +0,09 Pb	72,0	106°	-	-	8,0	42	65	207°	85,96	13,28	0,07	0,017
gemischtbas.rum. Benzin (Ru V)	Rohbenzin Ru V		0,760	46,8	0,37	0,5	15,5	40,5	55,5 +0,09 Pb	73,5	88°	-	1,5	6,5	63,5	90,5	175°	85,77	14,04	0,12	0,016
Naphthenbasisches rumänisches Benzin (Ru VI)	Rohbenzin Ru VI		0,763	44,7	0,47	0,5	14,5	51,0	65,0 +0,09 Pb	80,0	57°	4,5	12,5	31,5	55,5	82,5	180°	85,74	14,69	0,12	0,016
	Leichtbenzin bis 100°	29,9 +1,9% Verl.	0,725	-	-	-	-	-	75,0 +0,09 Pb	89	55°	39,0	91,0	-	-	-	105°	84,44	15,51	1,09	0,01
	Einspritz-Fraktion 100 - 165°	56,2	0,775	43,0	0,52	0,5	14,0	51,5	53,5 +0,09 Pb	76,5	102°	-	-	29,5	70,0		161°	85,96	13,72	0,07	0,022
	Leichtbenzin bis 80°	11,7	0,695	-	-	-	-	-	77,0 +0,09 Pb	93,5	46°	96,0	-	-	-	-	83°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	74,4	0,784	43,5	0,42	-	-	-	64,0 +0,09 Pb	81,0	85°	-	5,0	32,0	74,0	96,0	163°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 60°	3,1	0,654	-	-	-	-	-	77,5 +0,09 Pb	96,5	34°	-	-	-	-	-	70°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 60 - 165°	83,0	0,768	43,6	0,36	-	-	-	65,5 +0,09 Pb	82,0	66°	1,0	17,0	46,0	78,0	96,0	162°	-	-	-	-
[illegible]	Rohbenzin Ru VII		0,720	52,8	0,83	0,5	16,5	27,0	60,0 +0,09 Pb	81,5	38°	24,0	47,5	69,5	88,5	98,5	159°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 70°	28,0	0,660	-	-	-	7,0	-	71,0 +0,09 Pb	91,0	37°	-	-	-	-	-	73°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 70 - 165°	72,0	0,743	51,2	0,28	-	11,5	38,5	53,5 +0,09 Pb	76,0	72°	1,0	18,0	60,0	83,5	95,5	169°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 60°	19,7	0,636	-	-	-	1,4	-	78,0 +0,09 Pb	96,0	24°	-	-	-	-	-	68°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 60 - 165°	80,3	0,742	50,5	0,67	0,5	11,0	-	54,0 +0,09 Pb	76,0	80°	-	13,0	59,0	85,0	99,0	160°	-	-	-	-
[illegible]	Rohbenzin Ru VIII		0,736	50,5	0,22	-	12,0	36,0	54,5 +0,09 Pb	77,0	62°	4,0	27,0	61,0	84,0	95,0	167°	-	-	-	-
	Leichtbenzin bis 80°	22,6	0,683	-	-	-	-	-	70,0 +0,09 Pb	89,0	40°	-	-	-	-	-	79°	-	-	-	-
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	77,4	0,752	50,1	0,48	0,5	13,0	45,0	50,5 +0,09 Pb	74,5	103°	-	-	48,0	84,0	95,5	164°	-	-	-	-

100001246

Tabelle 28 b

Analytische Daten verschiedener ungarischer Benzine

Produkt	Fraktion	Gew.% vom Gas.Bi	d_{20}	A.P.	Brom-zahl	Chem. Zusammensetzung in Vol.%				Oktan-zahl MM (verbleit)	Engler-Analyse (Vol.% bei °C)							Elementar-Analyse	
						Olefine	Aromaten	Naphthene	Paraffine		S.A.	80°	100°	120°	140°	160°	S.E.	C	H
Naphthenisches ungarisches Benzin (U 1)	Rohbenzin		0,753	42,6	0,18	-	9,0	56,0	35,0	60 (+0,12 Pb 82,0)	43°	7,0	19,0	41,0	69,0	87,0	190°	85,04	14,10 S 0,003
	Leichtbenzin bis 80°	15,2	0,663	-	-	-	-	-	-	76,0 (+0,12 Pb 95,0)	28°	93,0	-	-	-	-	83°		
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	8,5	0,764	41,0	0,158	-	12,2	73,0	15,0	56,5 (+0,12 Pb 79,5)	89°		1,5	31,0	74,0	95,5	165°	85,85	13,90 S 0,004
Naphthenbasisches ungarisches Benzin (U 2)	Rohbenzin		0,746	45,9	-	-	-	-	-	-	40°	10,5	24,0	43,0	60,5	75,0	211°		
	Leichtbenzin bis 70°	19,3	0,650	-	-	-	-	-	-	76,0 (+0,12 Pb 95,5)	25°	95,5	-	-	-	-	85°		
	Einspritz-Fraktion 70 - 165°	80,5	0,761	41,7	0,29	-	19,5	47,5	33,0	59 (+0,12 Pb 80,5)	81°		8,0	47,0	79,0	94,0	166°		
Naphthenisches ungarisches Benzin (U 3)	Rohbenzin		0,739	48,6	0,55	-	22,5	45,0	-	63,5 (+0,12 Pb 84,0)	38°	16,1	31,1	48,6	68,6	82,6	209°	85,55	14,55 S 0,315
	Leichtbenzin bis 70°	stabil. 16,9	0,664	-	-	-	-	-	-	71,5 (+0,12 Pb 95,5)	44°	-	-	-	-	-	74°		
	Einspritz-Fraktion 70 - 165°	stabil. 83,1	0,763	44,2	0,58	-	18,5	51,5	-	60 (+0,12 Pb 83,5)	97°	-	0,8	44,3	77,3	97,3	165°	85,84	13,98 S 0,030
Naphthenisches ungarisches Benzin (U 4)	Rohbenzin		0,755	42,2	0,53	-	24,0	42,5	-	60 (+0,12 Pb 82,5)	67°	1,5	13,5	44,0	77,0	95,0	165°	85,85	14,02 S 0,005
	Leichtbenzin bis 80°	13,3	0,690	-	-	-	-	-	-	73 (+0,12 Pb 92,0)	47°	97,0	-	-	-	-	82°		
	Einspritz-Fraktion 80 - 165°	86,7	0,769	40,8	0,44	-	25,5	43,0	-	57 (+0,12 Pb 80,5)	105°	-	-	22,0	70,0	96,0	164°	85,94	13,79 S 0,004

100001247

Tabelle 22

HF-Versuche mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen bei 5 und 15 atü und 480°C

(1,2 l-Ofen, 0,5 v/v/h, Durchsatz mit Wasserstoff im geraden Durchgang über Aluminattonerde + 10 % MoO_3)

Produkt	Druck in atü	Ausbeute in Gew.%						A.P. in der ... Stunde					Aromatengehalt in der .. Std.				
		Anfall unst.	Tief-kühlg.	Anfall stabil.	Tief-kühlg.	Koks	Gas+ Koks+Verl.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
n-Heptan	5	75,0	18,0	88,1	4,9	0,80	7,0	37,2	50,3	58,1			28,0	17,0	11,0		
n-Heptan	15	69,2	21,1	77,1	13,2	0,78	9,7	51,6	63,0	62,0			19,5	10,5	10,0		
Kogasin 00 - 200	5	79,0	10,8				10,2	19,7	32,2	42,3	45,6	48,8	45,5	31,5	23,0	21,5	18,0
Kogasin 00 - 200	15	72,4	17,0			0,77	10,6	34,2	39,3	47,2	46,7	50,2	36,0	32,5	27,0	23,5	23,0
Isooktan	5	66,3	30,8	73,5	23,6	0,78	2,9	55,0	61,0	61,8			20,5	15,0	14,0		
Isooktan	15	49,5	38,5	57,5	30,5	0,71	12,0	66,2	63,8	63,1			18,0	15,0	14,0		

L00001248

Tabelle 30

HF-Versuche mit naphthenischen Kohlenwasserstoffen bei 15 atü

(1,2 l-Ofen, 0,5 v/v/h, Durchsatz mit Wasserstoff im geraden Durchgang, Versuchsdauer: 5 Stdn. über Aluminattonerde + 10 % MoO_3)

Produkt	Temp. in °C	Ausbeute in Gew.% Anfall stabil.	Tief-kühlg.	Koks	Gas + Koks+Verl.	Analytische Daten des Anfalls d_{20}	A.P.	Arom. + Olefine	Brom-zahl
Cyclohexan	460	88,3	0,8	0,2	11,7	0,836	<25,0	74,0	1,75
Methylcy-clohexan	460	86,4	0,2	0,3	13,4	0,846	<25,0	89,0	1,4
Dimethylcy-clohexan	460	87,4	0,2	0,4	12,4	0,852	<20,0	92,5	0,76
Methylcy-clopentan	470	89,9	0,9	0,9	9,2	0,769		27,5	1,68

Tabelle 31

HF-Versuche mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen bei 15 atü

(1,2 l/Ofen, 0,5 v/v/h, Durchsatz mit Wasserstoff im geraden Durchgang, Versuchsdauer: 5 Stdn. über Aluminattonerde + 10 % MoO_3)

Produkt	Temp. in °C	Ausbeute in Gew.% Anfall stabil.	i-C_4	n-C_4	Koks	Gasförmige KW-stoffe bis C_3 + Koks + Verl.	Analyt. Daten d. Anfalls Arom.+ Olefine	Brom-zahl
Dimethyl-butan	470	54,8	2,9	7,3	2,6	35,0	14,1	3,5
Methylpentan	470	63,9	3,2	5,1		27,8	20,5	3,5
n-Hexan	480	67,3	2,5	4,6	0,39	25,6	19,5	4,4
n-Leptan	480	52,9	4,6	7,8	0,39	34,7	20,0	5,3

100001249

100001250

		Cyclohexan		Methylcyclohexan		Dimethylcyclohexan		Methylcyclopentan	
Aromaten	Benzol		78,69				0,22		16,07
	Toluol				89,55		7,22		1,34
	Äthylbenzol				0,22		0,56		
	" -Xylol	78,69		89,22		92,14	83,50	26,45	1,90
	Xylol						0,24		
	Äthyltoluol								0,45
	höher siedende Aromaten								6,68
Naphthene	Cyclopentan		0,23		0,35				
	Methylcyclopentan		31,52		0,72		0,79		1,60
	Dimethylcyclopentan		11,35	4,56	3,54	2,50	0,79	58,5	54,70
	Äthylcyclopentan								2,20
	Trimethylcyclopentan						0,52		
	Cyclopentan-Methylcyclopentan								
	Methylcyclopentan-Cyclohexan		1,28						0,28
	Methylcyclohexan - Dimethylcyclopentan				0,62				
	Methylcyclohexan-Trimethylcyclopentan	14,68	1,28	5,78	0,87	3,80	0,51	58,78	0,28
	Dimethylcyclohexan-Methylcyclohexan				0,25				
	Dimethylcyclopentan-Methylcyclohexan						0,19		
	Methylcyclohexan-Äthylcyclopentan						0,17		
	Methylcyclohexan-Äthylcyclopentan-Trimethylcyclopentan						0,15		
Cyclohexane	Cyclohexan		1,65						
	Methylcyclohexan		1,65		0,35	0,35	0,79	0,10	
	Dimethylcyclohexan							0,69	
Paraffine	C_5 einfach verzweigt		0,85						0,23
	n		1,02		0,14	0,14			
	zweifach verzweigt		0,17						2,96
	C_6 einfach verzweigt		0,38						0,23
			2,62 0,97		0,16	0,09	0,13		5,70 1,75
	n		1,27			0,07		0,13	2,81
	zweifach verzweigt		0,40			0,08		0,07	0,95
	C_7 einfach verzweigt	4,04	0,40	2,34	1,89	0,17 1,44	3,02	0,52 0,28	8,93
	n					0,20		0,11	
	zweifach verzweigt					0,06		0,06 1,36	
	C_8 einfach verzweigt				0,15		2,28	0,60 0,10	
	n					0,09		0,22	
	C_9 über 136° siedende Nonane						0,09		
n-Paraffine		1,44		0,27		0,46		2,81	
	einfach verzweigt	1,82		1,44	0,14 0,17	0,18 0,38	0,60	0,15 1,98	3,91
	zweifach verzweigt	0,78		0,14		1,43		0,23	
Olefine		0,61						0,84	
unter 70° siedendes Olefin-Naphthengem.		0,73							
Naphthen-Paraffingemisch		1,45		2,16		0,04			
über 130° siedendes Naphthene						0,46			
Gemisch aus Methylpentan/n-Hexan 3 : 1 + Cyclopentan						0,54			
über 140° siedendes Aromaten-Naphthengemisch								0,76	
über 110° siedende Naphthene								4,24	
Naphthen (Paraffin) Gemisch									

Tabelle 32

Zusammensetzung der bei der HF-Behandlung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Reaktionsprodukte

			n-Hexan			Methylpentan			Dimethylbutan			n-Heptan		
Aromaten	Benzol				17,0			18,57			12,0			0,32
	Toluol													15,66
	Xylol		17,0			18,57			12,0			20,49		2,07
	höhere Aromaten													2,44
Paraffine	C_5	einfach verzweigt		9,07	4,55		5,05	4,08		20,90	9,30		9,48	5,0
		n			4,52			0,97			11,60			4,48
	C_6	zweifach verzweigt			2,36			8,21			9,30			1,38
		einfach verzweigt			25,30			44,36			38,80			6,15
		n	83,0	73,93	46,27	81,43	76,38	23,81	88,0	67,10	19,00	79,51	12,60	5,07
	C_7	zweifach verzweigt												8,34
		einfach verzweigt											57,43	27,48
		n												21,61
	n-Paraffine		50,79			24,78			30,6		31,16			
	i-Paraffine	einfach verzweigt	25,30	4,55		44,36	4,08		48,10		38,63			
		zweifach verzweigt	2,36			8,21			9,30		9,72			

1000001251

100001252

Tabelle 3.4

Zusammensetzung eines gemischtbasischen russischen straight run-Benzins (Ru XIII)

			Ru XIII 0 - 60°	Ru XIII 60-80°	Ru XIII 80-165°	
Aromaten		Benzol				0,05
		Toluol		5,14	5,14	4,03
		Äthylbenzol-Xylol				5,47
		Xylol		5,14		1,83
		Xylol-Propylbenzol			14,30	0,24
		Propylbenzol				0,43
		Propylbenzol-Äthyltoluol				0,13
		Äthyltoluol				0,54
		Äthyltoluol-Trimethylbenzol				0,29
		Trimethylbenzol				1,11
		über 175° siedende Aromaten				0,18
Naphthene	Cyclo-pentane	Cyclopentan				
		Methylcyclopentan	6,05			
		Dimethylcyclopentan		16,99	2,94	1,97
		Äthylcyclopentan	6,05			0,62
		Trimethylcyclopentan				0,35
	Gemisch Cyclopentan -Cyclohexan	(Cyclohexan)-Dimethylcyclopentan				1,37
		Dimethylcyclopentan-Methylcyclohexan				1,28
		Methylcyclohexan-Äthylcyclopentan				1,25
		Trimethylcyclopentan-Äthylcyclopentan	6,05	27,76	38,80 26,77	2,05
		Trimethylcyclopentan-Dimethylcyclohexan				2,20
		120-143° siedende Naphthene-hauptsächlich 5-Ring-Naphthene				8,79
		über 143° siedende Naphthene (ca. 35 % 6-Ring-Naphthene)				9,83
	Cyclo-hexane	Cyclohexan		10,77	9,09	0,31
		Methylcyclohexan				2,63
		Dimethylcyclohexan				6,15
Paraffine	C_4	n	13,50	13,50		
	C_5	einfach verzweigt	26,20			
		n	63,20	37,00		
	C_6	zweifach verzweigt	5,20			
		einfach verzweigt	17,25	12,05	62,88 27,66	
		n			35,22	
	C_7	zweifach verzweigt			4,22	0,70
		einfach verzweigt	93,95	67,10	4,22 46,90	14,95 6,35
		n				7,88
	C_8	zweifach verzweigt				0,02
		einfach verzweigt				7,59
						2,26
						22,06
						5,11
		n				0,55
						6,55
		über 143° siedende Paraffine (Nonane u. höher siedende)				9,89 9,89
	n-Paraffine		50,5	35,22	14,43	0,55
	i-Paraffine	zweifach verzweigt	5,20	4,22	8,29	2,26 9,91
		einfach verzweigt	38,25	27,66	11,46	

100001253

Tabelle 55

Zusammensetzung von HF-Anfall aus einem gemischtbasischen rum. straight run-Benzin (Ru XIII)

		stab. HF-Anfall aus Ru XIII 60–165°			stab. HF-Anfall einschl. Leichtbi			stab. HF-Anfall aus Ru XIII 60–165°			stab.HF-Anfall einschl. Leichtbi		
Aromaten	Benzol		1,59	1,59		1,88			5,66	5,66		5,20	
	Toluol		21,14	21,14		17,15			22,10	22,10		20,32	
	Äthylbenzol		3,58	3,58		2,91			0,63	0,63		0,58	
	p- } Xylol			12,05									
	m- }		24,96	7,86		20,28			24,81	19,00		22,78	
	o- }			5,05									
	Propylbenzol	67,56	0,71	0,71	55,45	0,58		67,97	0,50	5,81	62,45	0,46	
	p- }			2,79						0,50			
	m- } Äthyltoluol		3,60	0,19		2,92			5,54	2,66		5,09	
	o- }			0,30									
	Mesithylen			0,32						1,19			
	Pseusocumol, Trimethylbenzol			3,30						1,69			
	Hemillithol		11,08	5,83		9,00			5,45	2,28		5,01	
	höher siedende Aromaten			1,95						2,21			
	(enthalten noch Hemillithol) xx		0,90	0,90		0,73			3,28	0,96		3,01	
										3,28			
Naphthene	Cyclopentan			0,11			0,53			0,61			1,02
	Cyclopentane Methylcyclopentan		3,30	0,76		5,08	2,58		2,63	1,49		2,88	1,37
	Dimethylcyclopentan			0,85			0,69			0,38			0,35
	Trimethylcyclopentan			1,58			1,28			0,15			0,14
	Methylcyclopentan-Cyclohexan			1,31			1,06			0,73			0,67
	Dimethylcyclopentan- "			0,09			0,07			0,08			0,07
	" Methylcyclohexan			1,01			0,82			0,39			0,36
	Gemisch Äthylcyclopentan- "	8,01	4,71	0,14	10,14	5,86	0,11	4,75	1,76	0,25	4,83	1,62	0,23
	Cyclo- " Trimethylcyclopentan			0,91			0,74						
	penta- Trimethylcyclopentan-Dimethyl-			0,13	x		0,11			0,03			0,03
	ne + cyclohexan												
	Cyclo- Trimethylcyclopentan-Trime-									0,06			0,06
	hexane thylcyclohexan												
	Über 120° siedende Naphthene			1,12			0,91			0,22			0,20
	Cyclo-												
	hexane Cyclohexan					1,24	1,24		0,36	0,36		0,33	0,33
Paraffine	C_4 n					0,99	0,99					1,03	1,03
	C_5 einfach verzweigt			4,58			5,63			3,98			5,66
			6,80			10,05			7,75			11,95	
	n			2,22			4,42			3,77			6,29
	zweifach verzweigt			0,72			0,96			1,38			1,67
	C_6 einfach verzweigt		3,40	1,76		11,25	5,49		8,90	4,26		9,50	4,84
	n			0,92			4,80			3,26			2,99
	zweifach verzweigt	23,62		0,97	33,67		1,27	26,76		1,12	31,78		1,03
	C_7 einfach verzweigt		7,91	3,95		6,90	3,21		6,71	3,92		6,17	3,60
	n			2,49			2,02			1,67			1,54
				0,50			0,40						
	zweifach verzweigt			0,04			0,03			0,25			0,23
	C_8 einfach verzweigt			0,50			0,41			1,07			0,98
			3,82	2,20		3,10	1,79		3,08	0,73		2,83	0,67
	n			1,08			0,88			1,03			0,95
	C_9 Nonane			0,31			0,25						
			1,69			1,37			0,32			0,29	
				1,68			1,12						
	Olefine	0,80			0,65			0,52			0,48		
	Über 140° siedendes Naphthen-Paraffingemisch unbek. Zusammensetzg.	0,09			0,07			0,51			0,47		
	n-Paraffine	6,71			13,11			9,73			12,80		
			0,50			0,40							
				1,69			1,37			0,32			0,29
	i-Paraffine zweifach verzweigt	1,73			2,26			2,75			2,93		
			0,50			0,41			1,07			0,98	
	einfach verzweigt	12,49			16,12			12,89			14,77		

x mit Dehydrierung nach Zelinsky nur ca. 3 % 6-Ring-Naphthene nachweisbar.

100001254

Tabelle 36

Qualitätsdaten von zwei HF-Benzinproben aus dem Hochofen

		HF-Benzin aus Vorhydrierungsbenzin Leuna	HF-Benzin aus einem Paraffinbasischen Run.Benzin (Ru XII)
Farbe		farblos	farblos
Brechnungsvermögen (20°)		1,4459	1,439
Dichte bei 20°C		0,781	0,770
Oktanzahl		80,5	82,5
Bleiempfindlichkeit bei 0,12 Tel.		99,5	92,0
Bromzahl g/100 g		4,3	3,87
Jodzahl (Hanus) g/100 g		9,75	8,3
Dampfdruck at (Reid bei 37,8°C)		0,295	0,330
Korrosionstest		negativ	negativ
Schmelzpunkt °C		unter -80°C	unter -80°C
Oxydationsbestimmung (von unraffiniertem verbleitem Bi)			
a. Einleitungszeit	Minuten	240	240
b. Druckabfall	atü	0,0	0,0
c. Harzgehalt v. Alt.	mg/100 ccm	2,2	0,9
d. Harzgehalt n. Alt.	mg/100 ccm	22,8	11,2
e. Neutral.Zahl v. Alt.	mg/KOH	0,0	0,0
f. Neutral.Zahl n. Alt.	mg/KOH	0,0	0,0
Oberer Heizwert	Cal/kg	10 768	10 835
Unterer Heizwert	Cal/kg	10 133	10 173
Anilinpunkt I		+0,7	+1,2
Anilinpunkt II		63,2	+64,3
Gehalt an Olefinen	Vol.%	3,0	2,5
Gehalt an Aromaten	Vol.%	51,0	51,0
Gehalt an Naphthenen	Vol.%	8,5	4,0
Gehalt an Paraffinen	Vol.%	38,0	42,5
Siedebeginn:		ASTM:Vol.% 47 °C	ASTM:Vol.% 50 °C
bis 60°C		1,5	0,8
" 70°C		5,0	5,0
" 80°C		11,0	16,0
" 90°C		23,0	29,5
" 100°C		36,0	42,5
" 110°C		48,5	54,0
" 120°C		59,5	64,0
" 130°C		71,5	75,0
" 140°C		83,0	87,0
" 150°C		93,0	93,5
" 160°C		97,5	96,5
Siedeschluß:		165°C	163°C
Rückstand im Kolben		1,1	1,0
Verlust		0,4	1,5
Reaktion des Rückstandes		neutral	neutral
Elementaranalyse	C	87,72	87,67
	H	12,13	12,16
	S	0,001	0,008
		Gew.%	

Tabelle 37

HF-Fraktionen bezw. -benzin aus Vorhydrierungsbenzin Leuna für Überladbarkeitsprüfung
(Elektrisch beheizter Versuchsofen 30 atü)

Siedegrenzen von Ofeneinsatzprodukt	Bedingungen			Ausbeute in Gew.%	Analytische Daten								Überladbarkeit, Versuchsstelle Leuna. Ladelufttemp. 80°C, mittlerer effektiver Kolbendruck	
	Temp. mV	Belastung V/v/h			d20	A.P.	Arom. Vol.%	Bromzahl	Oktanzahl	Oktanzahl + 0,09 Pb	Dampfdruck	bis 100° siedend Vol%	max.	min.
80 - 165°	25,5 -27,0	1,0	HF-Frakt.	+ 83,0	0,794	- 8,4	57,5	3,5	81,0	80,5	0,451	18	20,6	14,9
			HF-Bi	++ 85,8	0,773	+ 6,4	46,5	2,9	78,0	89,0	0,510	40	17,6	13,7
	26,0 -27,7	1,0	HF-Frakt.	+ 79,0	0,806	-19,4	65,5	2,8	82,5	89,0	0,377	18	>22,0	18,5
			HF-Bi	++ 82,0	0,780	- 1,2	52,5	2,0	78,0	89,0	0,424	41	20,5	15,8
70 - 165°	25,5 -27,0	1,0	HF-Frakt.	+ 83,0	0,798	-12,4	59,5	2,7	80,0	88,5	0,462	22	>22,0	16,6
			HF-Bi	++ 84,9	0,780	- 1,2	50,0	2,3	78,5	89,0	0,476	35	18,2	14,6
	26,0 -28,0	1,0	HF-Frakt.	+ 79,0	0,802	-19,4	65,0	3,2	84,0	91,0	0,435	25	>22,0	20,1
			HF-Bi	++ 81,3	0,782	- 6,3	55,0	3,2	81,0	90,0	0,510	38	>22,0	16,3
60 - 165°	26,0 -28,0	1,0	HF-Frakt.	+ 82,2	0,793	- 8,4	57,0	3,5	80,5	89,5	0,381	29	>22,0	15,9
			HF-Bi	++ 83,3	0,783	- 1,8	53,0	2,8	80,0	89,5	0,441	39	19,0	14,9
	26,3 -28,0	0,75	HF-Frakt.	+ 77,0	0,798	-18,6	65,0	3,1	85,5	91,0	0,481	33	>22,0	20,1
			HF-Bi	++ 78,3	0,787	-13,1	60,0	2,9	83,5	90,5	0,510	41	>22,0	18,4

\+ bezogen auf eingesetzte Fraktion
++ bezogen auf Rohbi

100001255

HF-Fraktionen bezw. -Benzine aus einem gemischtbasischen rum. Bi. (Ru. III) für Überladbarkeitsprüfung

Tabelle 38

(Elektrisch beheizter Versuchsofen. 1 atü)

Siedegrenzen vom Einsatzprodukt	Bedingungen			Ausbeute in Gew.%	Analytische Daten								Überladbarkeit (Vers.Stelle DVL) Ladelufttemp. 130° mittlerer effektiver Kolbendruck	
	temp. mV	Belastung v/v/h			d_{20}	A.P.	Arom. Vol.%	Bromzahl	Oktanzahl	Oktanzahl + 0,09 Pb	Dampfdruck	bis 100° siedend	max.	min.
50 - 165°	25,5 -26,5	0,75	HF-Frakt.	+ 81,1	0,796	-13,4	62,5	2,76	81,5	90,0	0,432	18 (18,5)	>22,0	11,8
			HF-Bi	++ 84,1	0,777	+ 2,2	51,5	2,06	80,0	89,0	0,470	37,5	17,9	10,9
	25,0 -27,0	0,6	HF-Frakt.	+ 77,4	0,796	-17,1	68,0	1,79	81,5	90,0	0,456	17 (18,0)	>22,0	12,5
			HF-Bi	++ 81,0	0,796	- 1,6	54,0	1,39	81,0	89,0	0,490	38,0	19,2	11,5
70 - 165°	25,0 -27,0	0,6	HF-Frakt.	+ 78,7	0,791	-13,6	61,5	2,37	80,5	90,0	0,426	23 (25,0)	21,0	12,4
			HF-Bi	++ 81,1	0,776	- 0,6	54,5	2,30	80,0	89,5	0,455	36,0	19,1	12,3
	25,0 -27,5	0,6	HF-Frakt.	+ 74,7	0,803	-20,0	68,0	3,29	83,5	90,0	0,435	22 (25,0)	21,6	13,1
			HF-Bi	++ 77,3	0,782	- 8,6	58,0	2,80	82,5	90,0	0,500	36,5	21,9	12,3
60 - 165°	25,0 -27,0	0,6	HF-Frakt.	+ 75,5	0,790	-13,6	61,5	5,2	82,5	90,0	0,466	29,5(30,0)	21,5	14,0
			HF-Bi	++ 76,7	0,779	- 6,4	58,0	6,1	82,0	90,0	0,500	37,0	20,5	12,3
	25,5 -28,0	0,6	HF-Frakt.	+ 73,5	0,802	-20,0	67,0	1,7	83,5	90,0	0,422	30,8(31,0)	23,0	14,2
			HF-Bi	++ 74,8	0,791	-17,4	63,0	1,8	83,0	90,5	0,500	34,0	23,0	13,8

+ bezogen auf eingespritzte Fraktion

++ bezogen auf Rohbi

-00001256

10000125?

Tabelle 39

HF-Benzine aus verschiedenen Ausgangsprodukten zum Vergleich zur Herstellung von Überladbarkeitsversuchen

Produkt	Siedegrenzen vom Ofeneinsatzprodukt	Temp. aF	Belastung v/v/h	HF-Bi Ausbeute in Gew.%	Analytische Daten d20	A.P.	Arom. Vol.%	Bromzahl	Oktanzahl	Oktanzahl + 0,3 g Pb	Dampfdruck	bis 100° siedend	Überladbarkeit (Versuchsstelle Kamm Ladelufttemp. 150°C mittlerer effektiver Kolbendruck kg/cm²	min.
naphthenbas. rum.Bi (Ru.VI)	80 - 165°	Röhrenofen 25,2 -27,4	0,80	86,2	0,788	-0,4	51,0	4,65	80,5	90,5	0,40	29,0	18,5	10,7
naphthenbas. rum. Bi (Ru)	70 - 165	elektr. beheizter Einrohrofen 24,5-26,4	0,75	85,0	0,779	-6,3	49,5	2,78	82,0	92,5	0,532	48,0	16,6	12,1
paraffinbas. rum.Bi (Ru.XII)	80 - 165	Röhrenofen 26-27,9	0,61	80,2	0,776	-1,2	51,0	3,87	82,5	92,0	0,532	47,5	17,5	12,7

Tabelle 40

Untersuchung der Raffinate aus verschiedenen rumänischen Benzinen

a) Naphthenbasisches rum. Benzin (Ru. VI) Druck: 15 atü, Kontakt: 5931

Produkt	Bedingungen Temp. aF	Belastung v/v/h		Analytische Daten des HF-Produktes d20	A.P.	Arom. Vol.%	Bromzahl	Oktanzahl	bis 100° siedend Vol.%	Siedeende °C	Analytische Daten von Rest-Bi d20	Oktanzahl	bis 100° siedend Vol.%	Siedeende °C
Schwer-Bi Fraktion 80 - 165°	24,5 -26,5	0,75	HF-Frakt.	0,800	- 7,4	58,5	4,65	83,5	12,0	166° 98,4%	0,704	61,5	49,0	155° 99,0 %
			HF-Bi	0,775	+ 5,2	47,0	4,03	81,0	35,5	166° 98,0%	0,700	66,5	75,0	155° 98,5 %
	25,0 -26,5	0,63	HF-Frakt.	0,810	-20,0	65,9	5,60	-	12,0	-	0,700	66,5	51,0	151° 98,0 %
			HF-Bi	0,784	- 2,0	53,5	2,32	81,5	23,0	167° 98,0%	0,697	70,0	74,5	147° 99,0 %
Schwer-Bi Fraktion 60 - 165°	24,7 -26,5	0,59	HF-Frakt.	0,797	-10,5	58,7	5,36	83,5	25,0	165° 98,5%	0,697	65,0	70,5	148° 97,5 %
			HF-Bi	0,785	- 3,4	54,2	4,4	83,0	32,0	166° 98,5%	0,691	67,5	77,0	145° 98,0 %
	25,0 -26,7	0,59	HF-Frakt.	0,803	-19,7	66,4	5,82	85,0	24,0	165° 98,5%	0,695	65,5	79,0	136° 97,0 %
			HF-Bi	0,787	-10,3	60,5	2,8	84,0	34,5	167° 97,5%	0,689	69,5	87,0	129° 97,0 %

b) Gemischtbasisches rum. Benzin (Ru IV) Druck: 15 atü, Kontakt 5436

Schwer-Bi Fraktion 80 - 165°	24,5 -26,5	0,75	HF Frakt.	0,795	- 8,8	62,0	3,26	81,0	19,0	166	0,687	55,0	59,5	138,5
			HF-Bi	0,775	+ 3,8	50,3	3,0	79,0	37,5	167	0,687	62,0	83,0	135
	25,3 -27,0	0,59	HF-Frakt.	0,806	-20,0	71,0	2,66	87,0	23,5	165	0,678	61,0	78,0	133
			HF-Bi	0,780	- 4,0	55,4	2,31	82,5	40,0	162	0,683	-	91,0	126
Schwer-Bi Fraktion 60 - 165°	25,0 -26,5	0,59	HF-Frakt.	0,795	-10,7	61,3	3,28	83,0	28,5	165	0,680	59,5	78,0	135
			HF-Bi	0,778	- 2,8	57,1	2,72	83,0	38,0	165	0,675	62,5	83,5	131
	25,5 -27,5	0,60	HF-Frakt.	0,802	-20,0	66,9	3,30	85,5	28,5	165	0,672	62,0	86,0	128
			HF-Bi	0,788	-14,7	62,6	3,24	85,0	28,5	164	0,671	63,5	86,5	128

c) Paraffinbasisches rum. Benzin (Ru XII) Druck: 15 atü, Kontakt: 5931

Schwer-Bi Fraktion 80 - 165°	25,0 27,0	0,74	HF-Frakt.	0,794	-12,5	60,8	4,9	83,5	25,0	165 98,8%	0,678	60,0	80,0	129 98,5%
			HF-Bi	0,770	+ 4,2	49,6	4,05	80,0	45,0	165 98,3%	0,673	60,5	91,5	124 99,5%
	25,8 -26,8	0,58	HF-Frakt.	0,803	-20,0	69,2	4,05	87,0	25,0	165 98,7%	0,668	64,0	89,5	117 98,0%
			HF-Bi	0,775	- 3,0	54,6	3,2	82,0	46,0	162,5 98,5%	0,675	64,5	96,0	107 98,5%
Schwer-Bi Fraktion 60 - 165°	25,5 -27,0	0,75	HF-Frakt.	0,794	-14,8	61,1	5,4	83,0	26,0	165 98,4%	0,665	61,5	85,5	137 98,5%
			HF-Bi	0,782	- 5,8	56,2	4,91	82,0	39,5	165 97,5%	0,671	62,5	89,5	122 98,5%
	25,8 -27,1	0,60	HF-Frakt.	0,796	-20,0	66,7	4,56	87,0	38,0	165 98,4%	0,661	67,0	-	99,5 98,0%
			HF-Bi	0,796	-14,6	59,0	4,22	85,5	44,0	165 98,5%	0,663	67,0	-	99,0 98,5%

Tabelle 41

Bleibombentest von raffiniertem und unraffiniertem HF-Bi

a) mit H_2SO_4 raffiniert

HF-Versuchsbedingungen	Raffinationsart	Analytische Daten Bromzahl	Bleischale	Bleibombentest. Endgültige Harzmenge nach der Extraktion mg/100 ccm
29,0 mV, 15 atü	nicht raffiniert. Bi mit Nach gew.	4,93	1,3	5,4
0,71 v/v/h Durchsatz	2 mal mit je 0,2 Gew.% H_2SO_4 (98 %)	3,41	0,6	8,6
unbeheizte Anlage Me 499	2 mal mit je 0,2 Gew.% "	3,48	1,6	10,0
	2 mal mit je 0,2 Gew.% "	3,27	1,2	13,1
Produkt Ru VIII	2 mal mit je 0,2 Gew.% "	2,20	1,2	22,9
	2 mal mit je 0,8 Gew.% H_2SO_4 (98 %) raffiniert	1,77	1,0	27,0
29,0 mV, 15 atü	nicht raffiniert	5,4	6,7	12,2
0,6 v/v/h Durchsatz	in Turbomischer mit 0,1 Gew.% H_2SO_4 raffiniert	5,3	5,0	7,2
unbeheizte Anlage Me 499	" " mit 0,2 Gew.% "	4,6	1,4	7,4
	" " mit 0,4 Gew.% "	4,58	1,6	11,1
Produkt: Ru VIII	" " mit 0,7 Gew.% "	4,44	0,4	10,5
	" " mit 1,0 Gew.% "	3,84	1,9	11,7

b) mit Bleicherde raffiniert

	Raffination						
	Kontakt	Temp.	Belast. v/v/h	Dauer h			
29,0 mV, 15 atü 0,6 v/v/h Durchsatz unbeheizte Anlage Produkt: Ru VIII	nicht raffiniert				5,4	6,7	12,2
	2048/ Bleicherde Mbb. gepilit	200°	1,0	3	2,62	0,4	15,6
		300°		4	3,18	0,6	16,8
24,5-26,0 mV, 15 atü 0,6 v/v/h Durchsatz elektrisch beheizter Einrohrofen Produkt: Ru III	nicht raffiniert				3,38	2,9	10,2
	Kontakt wurde bei 450°C mit Luft regeneriert	200°	1,0	6	2,1	2,2	9,6
		300°	1,0	6	1,76	0,6	11,1

1000125B

Tabelle 11

Lagerbeständigkeit von verbleiten, unraffinierten und raffinierten FF-Benzinen

Produkt	Inhibitor Gew.%	Raffinationsart	Bleibombentest Pb-Abscheidung mg/100 ccm	Bleibombentest endgültige Harzmenge mg/100 ccm	Glasschale nach Lagerung im verbleiten Zustand mg/ccm nach 8 Monaten	Glasschale nach Lagerung im verbleiten Zustand mg/ccm nach 15 Monaten
FF-Benzin aus paraffinbasischem rum. Er. (Ru VIII) in der Schachtofenanlage hergestellt d_{20} = 0,784 A.P.= +2,2 Bromzahl= 4,9 Glasschale 1,4 mg	-	nicht raffiniert	5,0	9,2	14,2	20,0
		mit 0,2 Gew.% H_2SO_4	9,8	7,0	10,2	16,0
		mit Bleicherde raffiniert	31,2	32,4	4,4	9,4
	Trikresol 0,04	nicht raffiniert	7,4	9,0	11,2	25,2
		mit 0,2 Gew.% H_2SO_4	2,6	11,4	11,0	14,4
		mit Bleicherde raffiniert	7,4	7,2	6,3	12,8
	Trikresol 0,02	nicht raffiniert	7,2	8,4	14,0	17,6
	α-Naphthol 0,04	nicht raffiniert	6,4	9,3	8,7	13,0
		mit 0,2 Gew.% H_2SO_4	4,6	9,3	6,4	14,4
		mit Bleicherde raffiniert	7,0	8,1	6,2	9,6
	p-Aminphenol 0,04	nicht raffiniert	0,0	6,3	12,8	10,0
		mit 0,2 Gew.% H_2SO_4	0,0	3,6	5,2	8,0
		mit Bleicherde raffiniert	3,0	3,0	3,0	6,0
	Hydrochinon 0,04	nicht raffiniert	2,2	10,0	11,0	12,0
		mit 0,2 Gew.% H_2SO_4	13,6	12,5	6,8	11,2
		mit Bleicherde raffiniert	10,4	3,3	3,4	6,0
	Hydrochinon 0,02	nicht raffiniert	0,0	17,1	12,2	18,8
	Pyrogallol 0,04	nicht raffiniert	0,0	9,0	5,0	12,0
		mit 0,2 Gew.% H_2SO_4	5,2	14,4	7,2	20,0
		mit Bleicherde raffiniert	5,8	8,7	3,8	8,8

1000012359

Tabelle 43

Analytische Daten von HF-Destillationsrückständen

Ausgangsprodukt für den HF-Prozeß		d_{20}	Arom. +Olef. Vol.%	Brom-zahl	Oktan-zahl Research-Methode	Engler-Analyse		
						S.A.	50 % bei °C	S.E.
Vorhydrierungs-benzin	Gesamtdestillationsrückstand	0,931	100	-	-	177°	190	366°
	Fraktion bis 200°C vom Destillationsrückstand	0,904	100	2,26	94	175°	181	201°
	Fraktion >200°C vom Destillationsrückstand	1,011	100	4,25	-	206°	260	390°
Gemischtbasisches rumänisches Benzin	Gesamtdestillationsrückstand	0,960	100	6,12	-	181°	220	380°
	Fraktion bis 200°C vom Destillationsrückstand	0,888	100	2,61	-	176°	182	200°
	Fraktion >200°C vom Destillationsrückstand	1,000	100	4,72	-	205°	260	406°

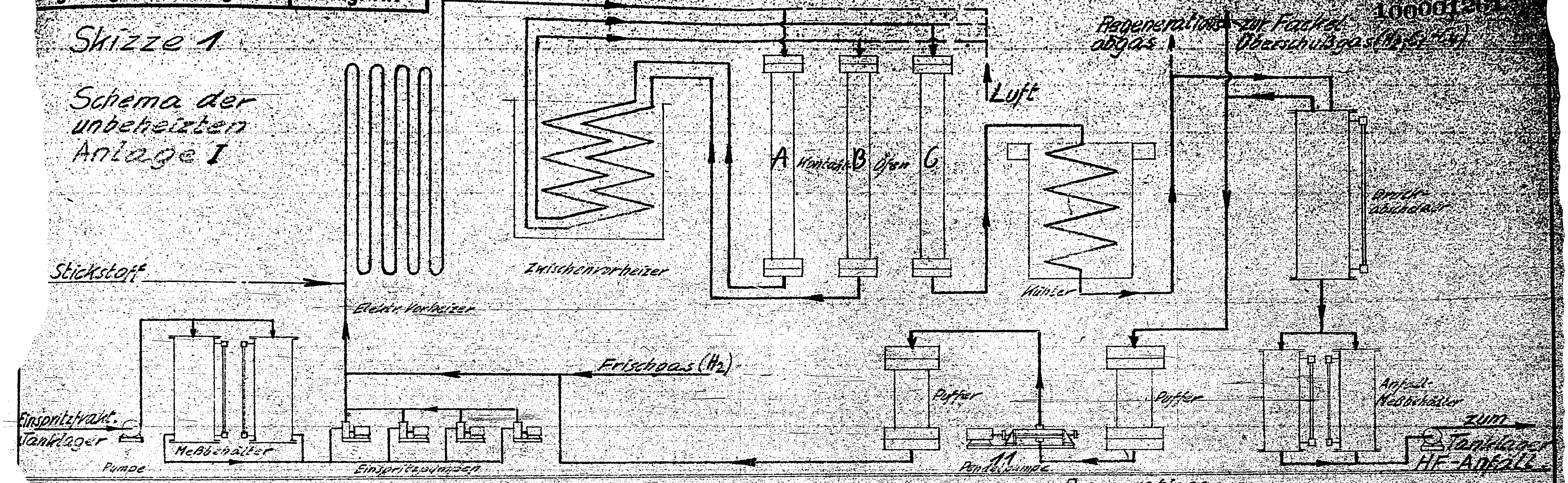
10001260

Zugehörige Zeichnungen | Zchg. Nr.

100001301

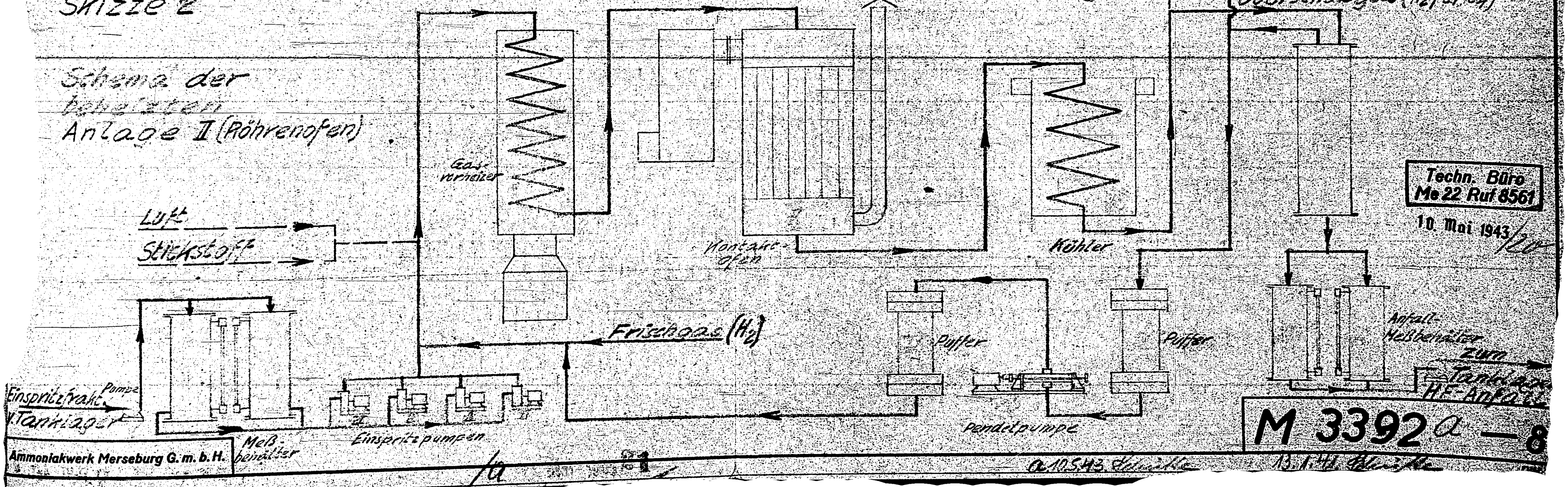
Skizze 1

Schema der unbeheizten Anlage I



Skizze 2

Schema der beheizten Anlage II (Röhrenofen)



Techn. Büro
Me 22 Ruf 8561
10. Mai 1943

M 3392 a — 8

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

a 1054 Hausmitteilung 13.1.44 Hausmitteilung