

DHD

30/402

3042-102

30/4.02

Bericht Nr.: 920 / II
Datum: Juli 1944
Betrieb: Versuchslabor Me 219

Überschrift: Untersuchung und Vergleich von
Redestillationsrückständen aus
DHD- und HF-Prozessen.

Verfasser: Welz u. Ebeneder

Exemplar 1

**Zurück an Referate-Büro
Me 24**

920

102001272

HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslabor.
Ber. 465/44 h

Dr. Welz, Dr. Ebeneder

Untersuchung und Vergleich von Redestillationsrückständen
aus DHD- und HF-Prozessen

Juli 1944
Ha.

102001273

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
A. Einleitung: Aufgabe, Ausgangsprodukte, Analysenmethode	3
B. Experimenteller Teil:	4
1.) DHD-Rückstand Leuna	4
2.) DHD-Rückstand Lu	5
3.) HF-Rückstand Moosbierbaum	7
C. Betrachtungen über die Befunde im Hinblick auf Entstehung der Rückstände und ihr Verhalten bei der Benzinierung	8
D. Zusammenfassung	10

102001274

A. Einleitung: Aufgabe, Ausgangsprodukte, Analysenmethoden

Im Hinblick auf eine weitere Verwendbarkeit von Redestillationsrückständen aus DHD-Prozessen und dem HF-Prozeß, sei es zur Herstellung aromatenreicher Benzine (z. B. nach dem Arobin-Verfahren) oder reiner Aromaten oder sei es z. B. auf dem Lösungsmittelsektor, wurden folgende Rückstände, denen Ausgangsmaterialien verschiedener Herkunft zugrunde liegen, analytisch untersucht und verglichen:

- 1.) DHD-Rückstand aus Leuna. Als Ausgangsprodukt für den DHD-Prozeß diente Braunkohle-Vorhydrierungsbenzin.
- 2.) DHD-Rückstand aus Ludwigshafen. Ausgangsprodukt war ein straight run-Benzin aus ungarischem Erdöl (vgl. Brief von I.G.-Lu vom 10.12.43 Si/Pf. P/Lu 1).
- 3.) HF-Rückstand aus Moosbierbaum, dem ein Gemisch aus ungarischem und rumänischem straight run-Benzin zugrunde lag.

Es interessierte vor allem die Aufteilung des Gesamtrückstandes in alkylierte Benzole und kondensierte Ringsysteme, wobei man bei dem ersteren wieder zwischen solchen mit mehreren kurzen Alkylresten und solchen mit wenigen längeren, bei den letzteren zwischen Naphthalin und dessen Derivaten und Tetralin und dessen Derivaten unterscheiden kann.

Eine Trennung in einzelne Kohlenwasserstoffe kam deshalb nicht in Frage, da in diesem hochsiedenden Bereich die Siedepunkte sehr nahe aneinander liegen und da uns in diesem Temperaturbereich analytische Kolonnen mit ausreichender Trennwirkung nicht zur Verfügung standen. Dies kommt auch, abgesehen von einigen ausgeprägten Stufen, durch einen im allgemeinen kontinuierlichen Anstieg der Siedekurven zum Ausdruck. Es konnten also viele Kohlenwasserstoffe nur qualitativ, z. B. durch Isolierung in Form ihrer Pikrate nachgewiesen werden.

Zur groben Orientierung sei vorerst eine Reihe der üblichen Analysendaten angeführt:

Rückstand	d ₂₀	A.P.	Br. Z.	Aromaten und Olefine	Trübungs- punkt	Krist. Punkt
DHD-Leuna	0,988	unter -20°	2,6	99,0 %	-	+35°
DHD-Lu	0,975	unter -20°	2,8	99,6 "	- 8°	-17°
HF-Rückst.	0,975	-18,5°	1,7	100 "	-12°	-28°

Engler-Analyse:

Temperatur	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
DHD-Lu			SA.	6	19	56	77	83	86	88	90	91	92	93
DHD-Leuna				SA.	2	20	40	64	74	81	87	90	92	93
HF-Rückst.	SA.	5	15	40	53	61	67	72	76	80	82	85	87	89

Fortsetzung:

Temperatur	310	320	330	340	350	360	370
DHD-Lu	94	-	95	96	97	98	99
DHD-Leuna	95	96	97	97	98	99	-
HF-Rückst.	90	92	94	95			

Wie aus dem Wert für Olefine + Aromaten und den niederen Bromzahlen ersichtlich ist, hat man es bei den vorliegenden Rückständen praktisch nur mit Gemischen aus Aromaten zu tun.

Zur Durchführung der Untersuchungen sei noch folgendes gesagt:

Die Fraktionierung der Rückstände erfolgte in der Regel nach Abtrennung der kristallisierten Anteile (Naphthalin) ein- bis zweigradweise und zwar bis 200 - 210° in einer 1 1/2 m hohen, gut isolierten Kolonne mit Raschigringfüllung. Anschließend wurde in einer 60 cm hohen Raschigringkolonne weiter destilliert bis maximal 260°. Alle Destillationen wurden bei Atmosphärendruck ausgeführt.

Bei der Fraktionierung reicherte sich das im Gesamtgemisch der nicht-kristallisierenden Anteile noch gelöste Naphthalin in einem um seinen Siedepunkt liegenden Bereich an und konnte aus den entsprechenden Fraktionen durch stufenweises Ausfrieren und Absaugen weitgehendst abgetrennt werden. Dann wurde der Siedebereich von etwa 200 - 235° nochmals rektifiziert, um ein etwas besseres Bild über die in diesem Bereich siedenden anderen Kohlenwasserstoffe zu bekommen, als dies in Gegenwart von Naphthalin möglich ist, welches sich stets über zahlreiche Fraktionen hin verteilt. Ganz ließ sich das Naphthalin nicht entfernen und stört beim Versuch, in diesem Bereich irgendwelche andere Bestandteile durch ihre Pikrate nachzuweisen.

Die Analyse der einzelnen Fraktionen geschah hauptsächlich auf Grund der Lage ihres Siedebereiches und ihrer spezifischen Gewichte und ihrer Refraktionen. Zum Teil wurden bestimmte Individuen durch Isolierung ihrer Pikrate qualitativ nachgewiesen.

Tetralin konnte in einem Fall durch Dehydrierung zu Naphthalin bestimmt werden.

Die Untersuchung des HF-Rückstandes mußte am 12.5.44 infolge äußerer Umstände plötzlich abgebrochen werden. Bis zu diesem Zeitpunkt lagen nur die im experimentellen Teil unter 3.) angeführten Ergebnisse vor. Eine noch beabsichtigte nähere Untersuchung einer Reihe von einzelnen Fraktionen konnte nicht mehr ausgeführt werden.

B. Experimenteller Teil

1.) DHD-Rückstand Leuna^{x)}

Trübungs- und Kristallisationspunkt 35°C; bei 25° sind ca. 20 % des Rückstandes fest (Naphthalin).

Der Gesamtrückstand einschließlich der kristallisierten Anteile wurde durch eine Destillation in einer 30 cm hohen Widmer-Kolonne unter Atmosphärendruck in folgende drei große Fraktionen zerlegt: Bis 210° gehen 30 Gew.% flüssige Bestandteile über, die später noch eingehender behandelt werden. Die Fraktion 210 - 245° (56,5 Gew.%) wurde beim Erkalten vollständig fest und bestand praktisch nur aus Naphthalin vom Schmelzpunkt 78 - 80°. Die Hauptmenge dieser Fraktion ging zwischen 215 und 220°C über. Der Rest (13,5 Gew.%) bestand aus flüssigen Produkten mit Siedepunkten über 245°.

^{x)} Die Untersuchung dieses Rückstandes wurde von Herrn Dr. Pöbloth ausgeführt.

Zwecks näherer Untersuchung der bis 210° übergehenden Anteile wurde aus 2 430 g Originalrückstand der größte Teil (etwa 40 Gew.%) an Naphthalin bei Zimmertemperatur abgesaugt. Die hierbei erhaltenen 1 454 g = 1 500 ocm an flüssigen Anteilen wurden in einer 1 1/2 m Kolonne bis 210° rektifizierend destilliert (höhere Übergangstemperaturen waren für die Bauart und das Material dieser Kolonne nicht zuträglich), wobei die Hälfte (das sind 30 Gew.% vom Originalrückstand) in kleine Fraktionen zerlegt wurde (vgl. Tabelle 1 und Siedekurve 1). Die andere Hälfte (ebenfalls 30 % des Originalrückstandes) wurde nicht weiter untersucht.

Aus diesen Untersuchungen läßt sich folgendes Gesamtergebnis zusammenfassen:

Fraktion	Gew. %	Zusammensetzung	Bemerkungen
bis 195°	3	Alkylbenzole vorwiegend Durol und Isoduro	
195-200°	3	etwa 2/3 aus Isoduro und zu 1/3 aus Tetralin	Tetralin zieht s. wie Naphthalin über einen br. Ber. hin
200-204°	8,5	etwa 1/3 Tetramethylbenzole vorwiegend Prehnitol neben Isoduro und etwa 2/3 Tetralin	
204-210°	12	vorwiegend Tetralin (3/4) neben Naphthalin (1/4)	ab 207° größere Mengen Naphthalin-pikrat
210-245°	56,5	praktisch nur Naphthalin (Sp. 79°) Hauptmenge dest. von 215-220°)	
über 245° siedende Anteile	13,5	enthält u. a. β -Methylnaphthalin (Pikrat) wahrscheinlich auch Methyl- und andere Alkyl-naphthaline	

Wie aus den hohen Refraktionswerten zu schließen ist, besteht der DHD-Rückstand Leuna weitgehendst aus kondensierten Ringsystemen und zwar zu etwa 16 % aus teilweise hydrierten Naphthalinen (Tetralin), zu rund 60 % aus Naphthalin und wenn man aus dem hohen Naphthalin Gehalt der bis 245° siedenden Anteile einen Schluß auf den über 245° siedenden Rückstand zieht und außerdem die hohe Refraktion der letzteren berücksichtigt, noch zu etwa 9 - 10 % aus Alkyl-naphthalinen. Die Anteile mit kondensierten Ringen umfassen somit rund 85 %, der Rest von etwa 15 % besteht aus Alkylbenzolen, vorwiegend aus solchen mit mehreren kurzen Alkylresten. Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol konnten nicht gefunden werden.

2.) DHD-Rückstand Lu

Der DHD-Rückstand aus Lu enthielt bei Zimmertemperatur keine festen Anteile. Die Rektifizierung des gesamten Rückstandes (angewandt 1 470 g) wurde in einer 60-cm-hohen Kolonne mit Raschigringen durchgeführt (vgl. Tabelle 2a und Siedekurve 2a). Aus einer zur Vororientierung durchgeführten Destillation ging hervor, daß sich das Naphthalin auf sämtliche Fraktionen des breiten Bereiches von 206 - 230° verteilt, wenngleich die Hauptanteile an Naphthalin zwischen 210 und 222° übergehen. Es wurden daher bis 236° nur wenige und größere Fraktionen geschnitten und diese dann durch stufenweises Ausfrieren, erst bei Zimmertemperatur, dann bei 10°, -10° und schließlich,

soweit keine Möglichkeit bestand, daß auch andere Substanzen mit Schmelzpunkten unter -10° mit ausfallen könnten, bei -20 bis -24° weitgehendst vom Naphthalin befreit (es wurden 17 Gew.% vom Gesamtrückstand an Naphthalin abgetrennt). Die zurückgebliebenen flüssigen Anteile wurden dann neuerdings unter Hinzufügung größerer Anteile von höhersiedenden Fraktionen wieder bis 236° in enge Fraktionen zerlegt.

Bei dieser zweiten Destillation (vgl. Tabelle 2b und Siedekurve 2b) reicherte sich das in den flüssigen Anteilen trotz Ausfrieren noch in Lösung gebliebene Naphthalin wieder im Bereich von 210 bis 224° , vorwiegend zwischen 214 und 218° an und es konnten neuerdings 3 % isoliert werden. Insgesamt wurden 20 Gew.% des gesamten Rückstandes an Naphthalin abgetrennt. Die zurückgebliebenen flüssigen Anteile wurden zur Erfassung des darin enthaltenen Tetralins versuchsweise über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Kontakt Nr. 134, bei 350° und 0,5 v/v/h Belastung gefahren. Aus dem Reaktionsprodukt konnten auf analoge Weise 60 g Naphthalin, welches nur durch Dehydrierung von Tetralin entstanden sein kann, abgetrennt werden, das entspricht 4 Gew.% Tetralin im Gesamtrückstand, welche mit absoluter Sicherheit nachgewiesen wurden. Durch Auswertung der soeben beschriebenen Untersuchungen (vgl. Tabelle 2a und 2b und Siedekurve 2a und 2b) kommt man zu folgendem zusammenfassenden Ergebnis:

Fraktion	Gew. %	Zusammensetzung	Bemerkungen
bis 195°	1	Alkylbenzole, vorwiegend Trimethylbenzole und etwas Durool	
$195-200^{\circ}$	3	vorwiegend Isodurool	
$200-204^{\circ}$	1	" Prehnitol	
$204-211^{\circ}$	8	etwa zur Hälfte Alkylbenzole, vorwiegend Prehnitol und etwa zur Hälfte Tetralin	Aus dem ganzen Bereich v. $204-236^{\circ}$ wurden 4% Tetralin durch Dehydrierung
$211-236^{\circ}$	{ 20 14	krist. Anteile, Naphthalin vom Fp. $79-80^{\circ}$ fl. Anteile, vorwiegend kondensierte Ringe, schätzungsweise noch 2-4 % Tetralin, hauptsächlich Methyltetraline und bereits etwas Methyl-naphthalin	nachgewiesen, es sind aber schätzungsweise noch 2-4 % mehr enthalten.
$236-246^{\circ}$	16	größtenteils Methyl-naphthaline, vorwiegend β - (nachgewiesen durch Pikrat) neben Äthyl- und Dimethyltetralinen.	
$246-260^{\circ}$	7	Alkyl-naphthaline wie Äthyl-naphthaline und Dimethyl-naphthaline (nachgewiesen durch Pikrate)	
über 260° siedende Anteile	30	vorwiegend höheralkylierte Naphthaline (Rückschluß aus der Zusammensetzung der niedriger siedenden Anteile)	

Die außergewöhnlich hohen Refraktionen der einzelnen Fraktionen, welche weit über den Durchschnitt der in diesem Bereich siedenden mehrfach alkylierten Benzole (Alkylreste bis einschließlich C_5) liegen, zwingen zur Annahme, daß es sich auch beim DHD-Rückstand Lu um ein Aromatengemisch mit vorwiegend kondensierten

Ringen handelt, und zwar besteht dieses Gemisch zusammenfassend zu etwa 20 % aus Tetralinderivaten, zu rund 20 % aus Naphthalin und zu etwa 45 % aus alkylierten Naphthalinen (etwa 20 % Methyl- und Äthyl-naphthaline und etwa 35 % höheralkylierte Naphthaline), wenn man für den Bereich über 246° mit Rücksicht auf die sehr hohen Refraktionswerte eine ähnliche Verteilung zwischen kondensierten Ringen und alkylierten Benzolen zugrunde legt, wie sie im Bereich unter 246° vorliegt. Somit umfassen die Anteile mit kondensierten Ringen rund 85 %, wobei im Gegensatz zum DHD-Rückstand-Leuna hier die alkylierten kondensierten Ringe überwiegen. Der Rest von 15 % besteht aus höheralkylierten Benzolen. Auch hier wurde Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol nicht gefunden.

3.) HF-Rückstand Moosbierbaum

Dieser Rückstand enthielt noch relativ viel niedriger siedende Anteile, was hauptsächlich auf tieferen Siedepunkt des HF-Benzins zurückzuführen ist. Es wurden 2 150 g Gesamtrückstand in einer 1 1/2-m-Kolonne eingesetzt und bis 195° in enge Fraktionen geschnitten (vgl. Tabelle 3a und Siedekurve 3a). Dann wurde die Destillation mit einer 60 cm hohen Kolonne bis nahe an 260° fortgesetzt (vgl. Tabelle 3b und Siedekurve 3b). Aus den Fraktionen von 204 - 243° dieser Destillation wurde das Naphthalin durch stufenweises Ausfrieren bis -10° weitgehendst entfernt, um die flüssigen Anteile nochmals für sich in der gleichen Kolonne zu fraktionieren (vgl. Tabelle 3c und Siedekurve 3c).

Um einen Vergleich mit den beiden DHD-Rückständen anstellen zu können, wurde bei 195° eine Grenze gezogen. 35 Gew.% des untersuchten HF-Rückstandes gingen unterhalb 195° über und 65 Gew.% destillierten über 195°. Die Aromaten im HF-Benzin bestehen, wie im HF-Bericht von Dr. Welz Nr. 363/43 des Hauptlabors, Abt. Versuchslabor, beschrieben ist (vgl. die Zusammensetzung der in HF-Benzinen enthaltenen Aromaten, Tabelle 35), zum größten Teil aus alkylierten Benzolen mit mehreren kurzen Seitenketten. Benzolkohlenwasserstoffe mit einer langen Alkylgruppe z.B. Propyl- und Butylbenzole wurden nur in ganz geringen Prozentsätzen festgestellt, sind also auch über dem Benzinsiedebereich nicht zu erwarten. Unter dieser Voraussetzung und unter Berücksichtigung von Siedeverlauf und Refraktion können als Hauptbestandteile der Fraktion zwischen dem Benzinsiedebereich und 195° folgende Kohlenwasserstoffe angegeben werden: Durol, Diäthylbenzole, 2-Methyldim.

Der über 195° siedende Teil des HF-Rückstandes wurde gleich 100 % gesetzt. Die Auswertung der Tabellen 3b und 3c und der dazu gehörigen Siedekurven 3b und 3c führt zu folgendem Gesamtergebnis:

102001279

Fraktion	Gew. %	Zusammensetzung	Bemerkungen
195-200°	9,5	vorwiegend Isodurool, geringe Anteile Tetralin	Sowie Naphthalin schon in Fraktionen 10° unter seinem Kp. auftritt, besteht dazu auch beim Tetralin die Möglichkeit
200-204°	8	vorwiegend Prehnitol (etwa 7 %) und bereits etwas Tetralin (etwa 1 %)	
204-210°	2	etwa die Hälfte Tetralin, noch geringe Anteile Prehnitol, möglicherweise neben Trimethylaethylbenzolen	
210-235°	{ 5 6,5	Naphthalin v. Fp. 79 - 80° flüssige Anteile, die noch etwas Naphthalin gelöst enthalten, sonst aus Methyltetralinen und möglicherweise aus Trimethylaethyl- und Trimethyldiaethylbenzolen bestehend	
235-258°	18	vorwiegend Alkylnaphthaline wie Methyl-naphthaline und Äthyl-naphthaline neben geringeren Anteilen an höheralkylierten Benzolen	
über 258° siedende Anteile	51	vermutlich vorwiegend höheralkylierte Naphthaline	

In dem niederen Siedebereich unter 210° sind die Alkylbenzole mit mehreren kurzen Seitenketten vorherrschend. Die Fraktion 210 - 235° besteht hauptsächlich aus Aromaten mit kondensiertem Ringsystem (Naphthalin und Methyltetralinen). Jedoch ist die im HF-Rückstand über 195° vorhandene Menge an Naphthalin (5 %) und Tetralin (ca. 3 %) im Vergleich zu den DHD-Rückständen sehr gering. Dagegen scheinen Alkylnaphthaline in höheren Prozentsätzen aufzutreten. So können die hohen Refraktionswerte in höheren Siedebereichen nur durch zunehmenden Gehalt an kondensierten Ringen erklärt werden, doch läßt sich bei der Schwierigkeit der Untersuchungen gerade der höchstsiedenden Anteile, welche beim HF-Rückstand mehr als die Hälfte ausmachen, (51 % siedend über 258°) schwer eine Schätzung des Verhältnisses zwischen kondensierten und nichtkondensierten Ringen durchzuführen.

Betrachtungen über die Befunde im Hinblick auf Entstehung der Rückstände und ihr Verhalten bei der Benzinierung

Zusammenfassend kann Folgendes zur Zusammensetzung der drei Rückstände festgestellt werden. Die DHD-Rückstände bestehen zum weitaus großen Teil (etwa 85 %) aus Aromaten mit kondensiertem Ringsystem und zwar der DHD-Rückstand-Leuna hauptsächlich aus Naphthalin (rund 60 %), der DHD-Rückstand aus Lu dagegen aus Alkylnaphthalinen (etwa 45 %). Das Verhältnis von vorhandenem Naphthalin zum Tetralin liegt in beiden Fällen mit ca. 75 % auf Seiten des Naphthalins.

Der HF-Rückstand besteht wahrscheinlich zu etwa gleichen Teilen aus Alkylbenzolen und Aromaten mit kondensiertem Ringsystem, wobei die ersteren vorwiegend im Siedebereich unter 210° auftreten. Werden beim HF-Rückstand, um einen Vergleich zum DHD-Rückstand zu ermöglichen, nur die über 195° siedenden Anteile in Betracht gezogen, so sind in diesem Siedebereich die Aromaten mit kondensiertem Ringsystem vorherrschend und von diesen wieder die Alkylnaphthaline und zwar in noch stärkerem Maße als beim DHD-Rückstand Lu.

Zwangsläufig ergibt sich hieraus die Frage, ob diese Ergebnisse in Übereinstimmung zu bringen sind mit den Anschauungen, die wir uns bisher auf Grund einer genauen Kenntnis des HF- und DHD-Verfahrens und der Weiterverarbeitung der Rückstände zu Hochleistungsbenzinen gebildet haben. Es zeigte sich, daß die verschiedene Zusammensetzung der Rückstände ohne weiteres erklärt werden kann aus der Verarbeitung verschiedener Rohbenzine mit verschieden hohem Siedepunkt in den beiden Verfahren.

Die obere Schnittgrenze beträgt beim HF-Verfahren für das Rohbenzin und HF-Benzin 165° , beim DHD-Verfahren dagegen für das Rohbenzin 185° und das DHD-Benzin 175° . Dadurch ist natürlich bei dem ersteren Verfahren ein höherer Gehalt an unter 200° siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen bedingt. Infolge des hohen Siedepunktes enthält das Rohbenzin beim DHD-Verfahren sicherlich einen gewissen Prozentsatz an Dekalin, der durch die im Prozeß stattfindende Dehydrierung in Tetralin bzw. Naphthalin übergeführt wird. Hierdurch findet der hohe Naphthalingehalt der DHD-Rückstände seine Erklärung und zwar muß bei dem Leuna-Kohlehydrierungsbenzin ein höherer Dekalingehalt als im ungarischen Benzin und damit auch bei dem ersteren in Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen ein höherer Naphthalingehalt im Rückstand erwartet werden.

Bei einem Siedende von 165° ist das Rohbenzin frei vom Dekalin. Dagegen müssen durch Dehydrierung von monocyclischen Naphthenen mit 10 C-Atomen Alkylbenzole mit der gleichen C-Zahl gebildet werden, die in einem Bereich von $168 - 204^{\circ}$ siedend und als niedrigsiedende Aromaten im HF-Rückstand in Erscheinung treten. Alkylbenzole mit mehr als 10 C-Atomen können nicht durch Dehydrierung gebildet werden. Jedoch könnten sie z.B. durch Disproportionierung aus niedriger siedenden Aromaten entstehen. Da solche Alkylbenzole nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, spielt diese Reaktion keine oder nur eine untergeordnete Rolle.

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit höherer C-Zahl als derjenigen der im Rohbenzin vorhandenen Kohlenwasserstoffe sind bei allen drei Rückständen hauptsächlich die Alkyl-naphthaline bzw. Tetraline. Nach den bei uns vorliegenden Erfahrungen der Benzinierung aromatischer Kohlenwasserstoffe werden solche Aromaten in umso geringerer Menge gebildet je höher der Wasserstoffdruck ist. Damit muß entsprechend den erhaltenen Untersuchungsergebnissen die Bildung von Alkyl-naphthalinen beim HF-Prozeß am größten und DHD-Prozeß am geringsten sein.

Für eine Weiterverarbeitung zu aromatenreichen Benzinen sind, wie unsere Benzinierungsversuche mit reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen ergaben, die Alkylbenzole ein weitaus geeigneteres Ausgangsmaterial als Aromaten mit kondensiertem Ringsystem, da sie eine bessere Produktverteilung, einen höheren Aromatengehalt im Benzin liefern und keine Koksabscheidungen auf dem Kontakt eintritt. Infolge des höheren Gehaltes an Alkylbenzolen müßte sich der HF-Rückstand besser auf ein Aromatenbenzin verarbeiten lassen, als der DHD-Rückstand-Leuna, was bereits bei der Entwicklung des Arobinverfahrens bestätigt werden konnte (siehe Bericht B 425/43, Das Arobinverfahren).

Überraschend schien hierbei zunächst die Tatsache zu sein, daß auch der hohe Prozentsatz an Alkyl-naphthalinen ohne Störung mit umgesetzt werden konnte. Berücksichtigt man jedoch, daß das Naph-

thalin einer spaltenden Hydrierung sicherlich noch größeren Widerstand entgegensetzen wird als die Alkylnaphthaline, daß aber der DHD-Rückstand-Leuna trotz seiner 60 % Naphthalin über einen Kontakt mit etwas stärkerer Hydrierwirkung ohne weiteres abgebaut werden kann, so werden auch beim HF-Rückstand, wo die Alkylnaphthaline mit einem hohen Prozentsatz an Alkylbenzolen verdünnt sind, die guten Ergebnisse verständlich.

D. Zusammenfassung

Es wurde versucht, die Zusammensetzung der Destillationsrückstände aus dem HF- und DHD-Prozeß analytisch zu ermitteln. Nach einer kurzen Skizzierung der Aufgabestellung und Analysemethoden wurden die bei den verschiedenen Ausgangsprodukten erhaltenen Ergebnisse besprochen. Der HF-Rückstand war durch einen höheren Prozentsatz an unter 210° siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen gekennzeichnet, die im wesentlichen aus Alkylbenzolen bestehen. Bei Betrachtung des gleichen Siedebereiches ergaben sich dagegen abgesehen vom Substitutionsgrad der Naphthaline keine wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der Rückstände. Abschließend wurde der analytische Befund mit den Anschauungen über die Entstehung der Rückstände und ihr Verhalten bei der Benzinierung verglichen.

Kfw

Helz

Zbeneder.

Ø Herrn Dir. Dr. Bütetisch
 " Dir. Dr. Giesen
 " Dir. Dr. Schunck
 " Dr. Pöbloth
 AWP. 3 x
 HBS 3 x
 Hauptlabor (Versuche) 3 x

102001282

- 11 -

Tabelle 1 (DHD-Leuna)

DHD-Rückstand Leuna: Destillation in der 172-c-Kolonne. Angewandt:
 1454 g = 1500 com von der Hauptmenge Naphthalin befreite flüssige
 Anteile. (Ursprüngliche Ausgangsmenge an Originalrückstand 2450 g.)

Fraktion °C	g	Gesamt- anfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
160-180	15	15	1,5020	
180-185	10	25	1,5099	
185-190	12	37	1,5120	
190-195	25	62	1,5170	
195-196	14	76	1,5190	
196-197	11	87	1,5201	
197-198	19	106	1,5217	
198-199	17	123	1,5231	
199-200	11	134	1,5250	
200-201	19	153	1,5270	
201-202	67	220	1,5298	
202-203	103	323	1,5321	
203-204	100	423	1,5350	
204-205	50	473	1,5390	
205-206	60	533	1,5429	
206-207	32	565	1,5480	
207-208	39	604	1,5532	
208-209	60	664	1,5592	
209-210	46	710	1,5610	

102001283

- 12 -

Tabelle 2a (DHD-Lu)

Destillation des gesamten Rückstandes in der 60-cm-Kolonne
Eingesetzt 1470 g = 1500 ccm

Fraktion °C	g	Gesamt- anfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
bis 183	7	7	naphthalinartig	
183-190	10	17		
190-200	10	27		
200-203	11	38		
203-204	23	61		
204-210	195	256		
210-226	404	660		
226-228	20	680		
228-231	9	689		
231-234	5	694		
234-236	10	704		
236-238	20	724	1,5800	
238-240	32	756	1,5860	
240-242	68	824	1,5890	
242-244	74	898	1,5920	
244-246	43	941	1,5988	
246-248	8	949	1,5958	
248-250	43	992	1,5955	
250-252	8	998	1,5945	
252-254	9	1007	1,5947	
254-256	25	1032	1,5938	
256-259	12	1044	1,5940	
259-263	25	1069	dunkel durch Zer- setzung	
263-265	24	1093		
265-267	21	1114		
267-270	5	1119		

Tabelle 2b (DHD-Ln)

Destillation der von Naphthalin befreiten Fraktionen bis 236° aus der Destillation des gesamten DHD-Rückstand-Ln (Tabelle 2a).
Einsatz 456 g (ursprüngliche Ausgangsmenge 1470 g).

Fraktion °C	g	Gesamt- anfall in g	20 n _D	Bemerkungen
bis 175°	2	2	1,4900	
175-180	5	7	1,4989	
180-190	6	13	1,5000	
190-195	8	21	1,5040	
195-198	11	32	1,5082	
198-199	14	46	1,5108	
199-200	20	66	1,5125	
200-203	4	70	1,5162	
203-204	15	85	1,5215	
204-205	38	123	1,5225	
205-206	44	167	1,5280	
206-207	22	189	1,5325	
207-208	10	199	1,5335	
208-211	4	203	1,5355	
211-214	11	214	} naphthalinhalt.	
214-216	21	235		
216-217	31	266		
217-218	10	276		
218-220	17	293		
220-222	33	326		
222-224	23	349		
224-227	27	376	1,5462	
227-228	40	416	1,5540	
228-231	15	431	1,5718	
231-236	20	451	1,5768	

Tabelle 3a (HF-Rückstand)

Eingesetzt 2150 g Gesamtückstand. Destillation in der 172-m-Kolonne bis 195°C.

Fraktion °C	g	Gesamt- anfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
bis 140	8	8	1,4750	
140-142	4	12	1,4850	
142-146	6	18	1,4879	
146-150	6	24	1,4889	
150-153	7	31	1,4900	
153-158	7	38	1,4908	
158-160	6	46	1,4915	
160-162	10	56	1,4924	
162-163	12	68	1,4936	
163-164	18	86	1,4949	
164-165	13	99	1,4969	
165-166	49	148	1,4974	
166-167	32	180	1,4991	
167-168	8	188	1,5000	
168-170	26	214	1,5014	
170-171	25	239	1,5030	
171-173	2	241	1,5033	
173-174	18	259	1,5043	
174-175	57	316	1,5050	
175-176	14	330	1,5058	
176-177	18	348	1,5061	
177-178	14	362	1,5059	
178-179	23	385	1,5060	
179-180	17	402	1,5060	
180-181	17	419	1,5057	
181-182	12	431	1,5052	
182-183	38	469	1,5045	
183-184	20	489	1,5040	
184-185	37	526	1,5032	
185-186	40	566	1,5030	
186-187	23	589	1,5035	
187-188	30	619	1,5038	
188-189	28	647	1,5044	
189-190	27	674	1,5056	
190-191	6	680	1,5065	
191-192	21	701	1,5073	
192-193	24	725	1,5081	
193-194	12	737	1,5091	
194-195	21	758	1,5100	

Tabelle 3b (HF-Rückstand)

Gesamteinsatz 2150 g, bis 195° sind 760 g übergegangen. Fortsetzung der Destillation in der 60-cm-Kolonne, eingesetzt die restlichen 1390 g = 100 % gesetzt.

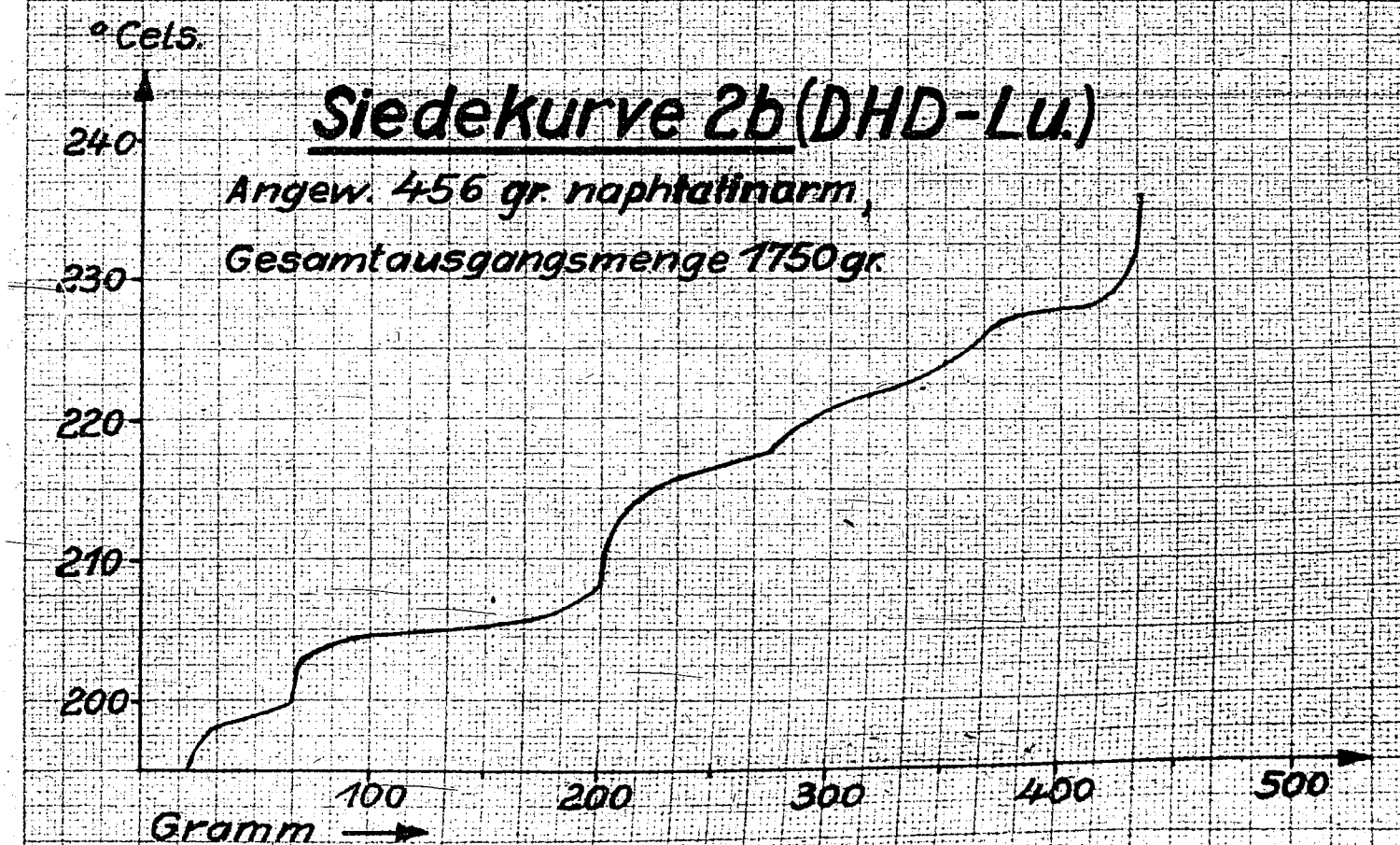
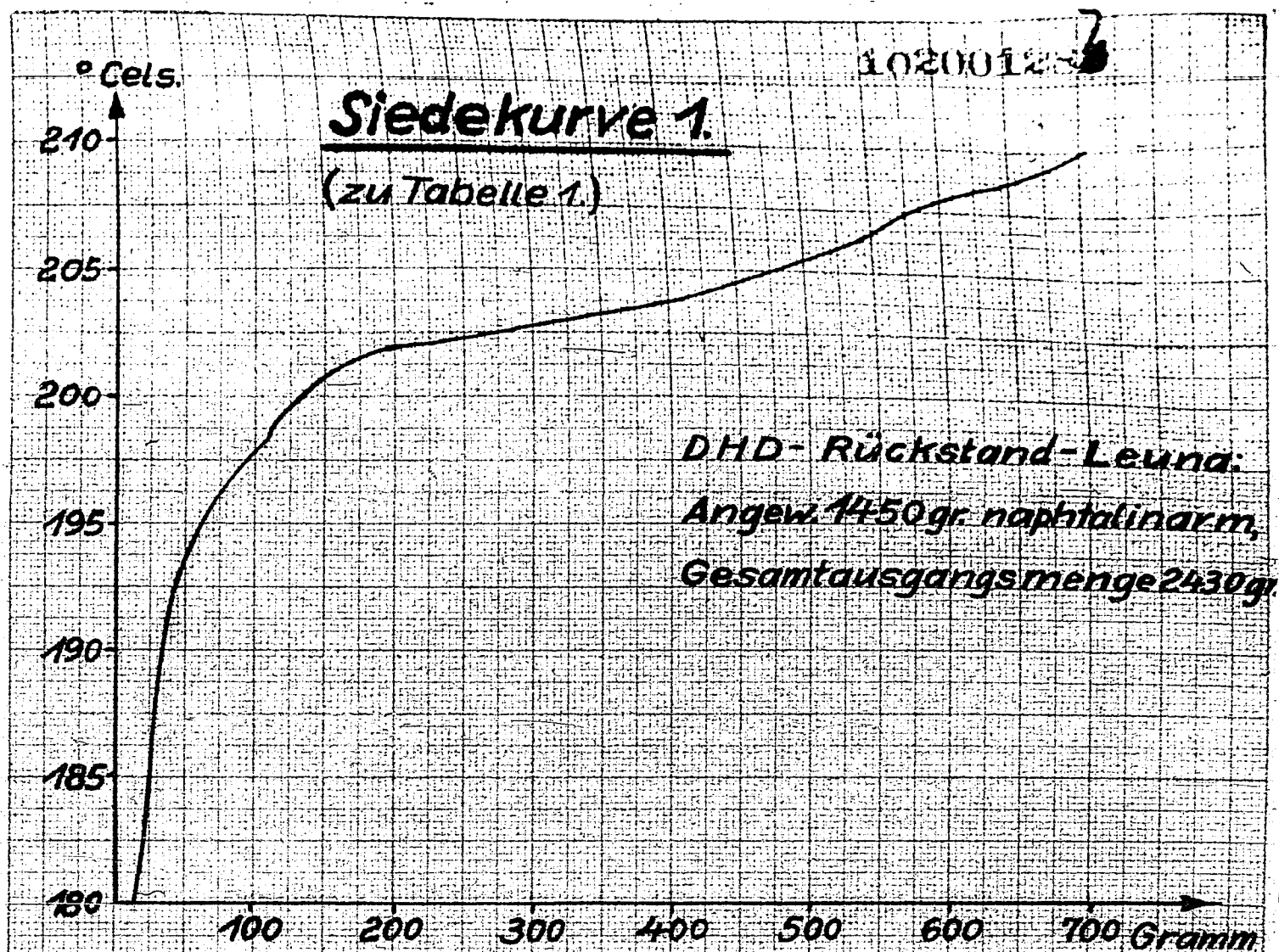
Fraktion °C	g	Gesamt-anfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
195-196	16	774	1,5114	
196-197	21	795	1,5125	
197-198	29	824	1,5138	
198-199	30	854	1,5153	
199-200	36	890	1,5190	
200-202	30	920	1,5218	
202-203	35	955	1,5254	
203-204	45	1000	1,5292	
204-232	234	1234	1,5341	67 g Naphthalin abgetrennt
232-235	15	1249	1,5834	
235-239	38	1287	1,5888	
239-241	14	1301	1,5912	
241-243	27	1328	1,5955	
243-246	23	1351	1,5970	
246-248	14	1365	1,5975	
248-251	29	1394	1,5953	
251-254	10	1404	1,5930	
254-258	11	1415	1,5961	

Tabelle 3c (HF-Rückstand)

60-cm-Kolonne; angesetzt 234 g flüssige Anteile aus den von Naphthalin befreiten Fraktionen von 204-243° (vgl. Destillation, Tabelle 3b).

Fraktion °C	g	Gesamt-anfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
bis 203	12	12	1,5265	
203-204	14	26	1,5281	
204-205	8	34	1,5293	
205-206	5	39	1,5298	
206-208	4	43	1,5335	
208-210	13	56	1,5371	
210-212	8	64	1,5420	
212-214	6	70	1,5430	
214-216	7	77	1,5471	
216-218	6	83	1,5470	
218-220	8	91	1,5521	
220-222	19	110	1,5528	
222-224	11	121	1,5592	
224-226	7	128	1,5628	
226-228	4	132	1,5690	
228-230	7	139	1,5632	
230-232	4	143	1,5690	
232-234	3	146	1,5761	
234-236	6	152	1,5815	
236-238	33	185	1,5870	
238-240	14	199	1,5980	
Rückstand	33	232	-	

noch zur Frakt. 235-258°

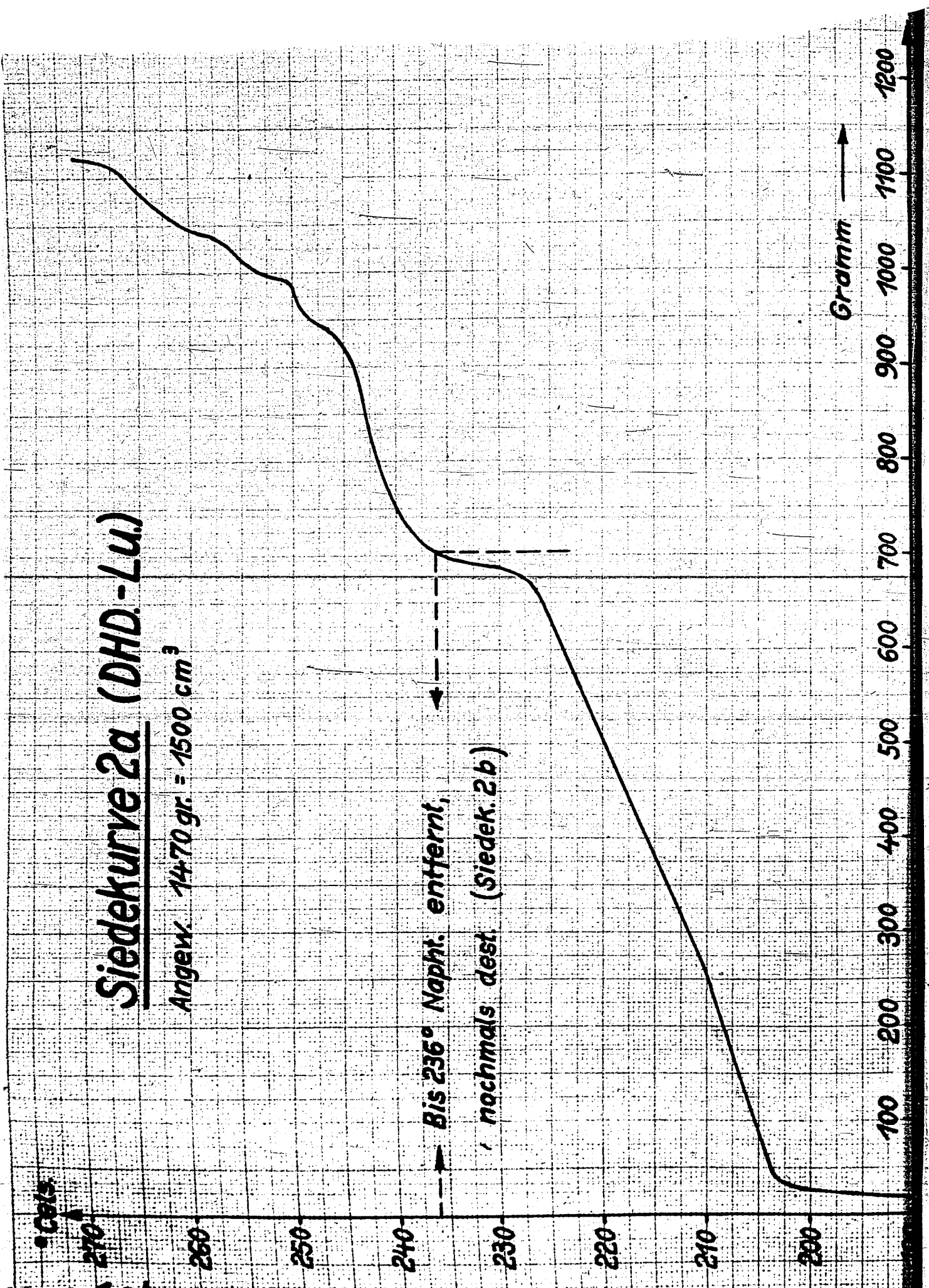


887100201

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

Bericht Dr. Ebeneder.

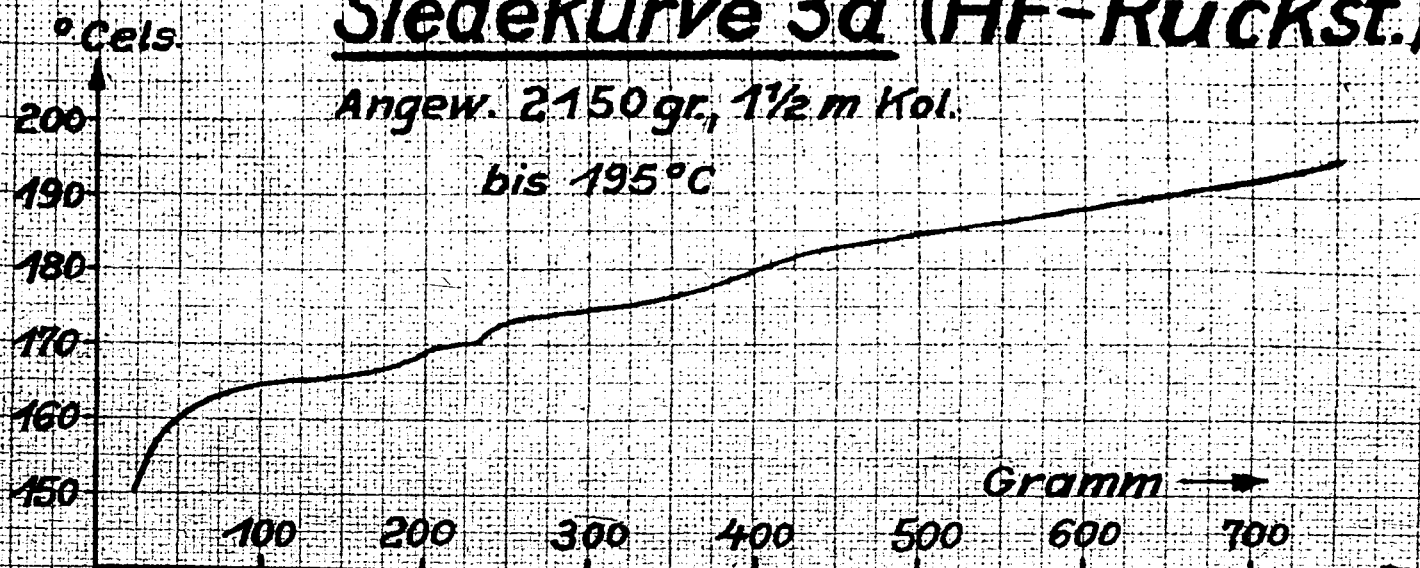
0114561



Siedekurve 3a (HF-Rückst.)

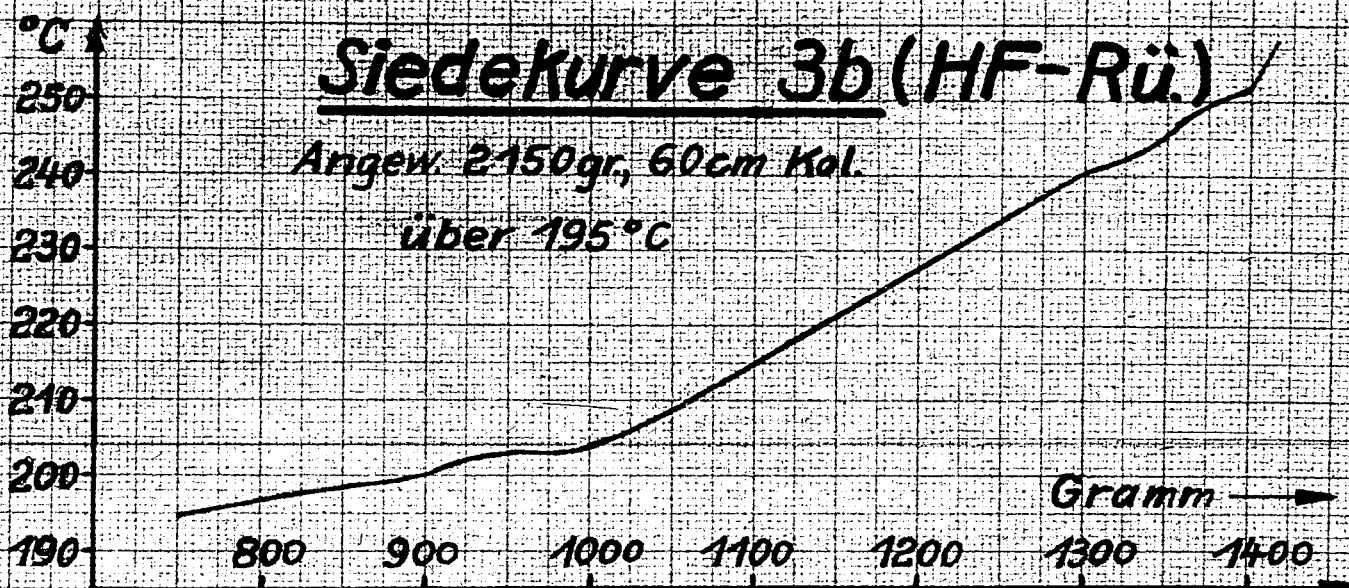
Angew. 2150 gr., 1½ m Kol.

bis 195°C

**Siedekurve 3b (HF-Rü.)**

Angew. 2150 gr., 60 cm Kol.

über 195°C

**Siedekurve 3c (HF-Rü.)**

Angew. 234 gr., napht.-arm,

aus Frakt. 204-243°

von Dest. 3b.

