

Oberhausen-Holten, den 1. November 1944
Cl/Se.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schuff
Dr. Goethel

Betrifft: Raffination von Kreislaufbenzin durch
Leiten der Dämpfe über Tonerde.

Über dieses Arbeitsgebiet berichteten wir eingehend am 1. Juni 1942. Es handelt sich um das Problem, die im Kobalt- bzw. Eisenkreislaufbenzin vorhandenen Alkohole, die die Ölsynthese behindern, durch Dehydratation über aktiver Tonerde in Olefine und Wasser aufzuspalten.

Vor der Überführung des Verfahrens ins Große war es notwendig, durch Dauerversuche den Einfluß verschiedener Faktoren zu klären, insbesondere festzustellen, mit welcher Lebensdauer des Kontaktes man rechnen kann, wenn von der Hilfsmaßnahme des Regenerierens mittels Luft kein Gebrauch gemacht wird. Auch untersuchten wir den Einfluß der Durchsatzgeschwindigkeit und Temperatur bei der Alkoholaufspaltung, ferner des Alkaligehaltes, der Herstellungsform und Kalzinierungstemperatur bei der Tonerde und endlich die Wirkungsweise eines vorgeschalteten Verdampfers.

Als Ausgangsmaterial diente, bis auf einen kurzen Orientierungsversuch mit dem besonders alkoholreichen Eisentyp, durchgängig das Kobalt-Kreislaufbenzin Fraktion 60 - 200°. Die umfangreichen Versuche beschäftigten uns seit Anfang dieses Jahres; es mußten daher fäßweise von der Druckversuchsanlage sechs verschiedene Benzinproben übernommen werden, deren OH-Zahl zwischen 23 und 46 wechselte, bei einem Olefingehalt von etwa 60 %. Die Polhöhe, der aus diesen Benzinen herstellbaren Ölen liegt normalerweise bei 1,66 bis 1,70. Der Benzindurchsatz ist in den nachfolgenden Versuchen durch das

Verhältnis:

$$\frac{\text{stündlicher Einsatz in ccm}}{\text{Reaktionsraum in ccm}} = f$$

angegeben. Als Katalysator wurden drei verschiedene Tonerdetypen verwandt, die in der Toka-Anlage wie folgt hergestellt waren:

Typ I: 10 kg $\text{Al}(\text{OH})_3$ naß von der Filterpresse mit 5 kg getrocknetem atärkeartigem Al_2O_3 mischen, kneten, formen.

Typ II: An Stelle der 5 kg getrockneten Tonerde kalziniertes Produkt nehmen.

Typ III: 10 kg $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit 5 kg Rohtonerde und 4 kg kalzinierter Rohtonerde mischen, dann kneten und formen.

Die Aufspaltung der Alkohole erfolgte in einem vertikalen Aluminiumblockofen, in dessen Aussparungen drei mit Al_2O_3 gefüllte, elektrisch beheizte Glasrohre angeordnet waren.

In den Versuchsreihen Nr. 1 - 6 tropfte das Benzin aus einem Meßgefäß direkt auf den Katalysator, d.h. das oberste Viertel des Reaktionsraumes diente der Verdampfung der Kohlenwasserstoffe; ferner wurde in diesen Reihen das Benzin vor der Tonerdebehandlung nicht neutralisiert, da nach früheren Versuchen die sauren Reistoffe einen gewissen Schutz gegen Isomerisation bieten (vgl. Bericht vom 1.6.42, Blatt 2). - Im Einzelnen ist über das Ergebnis der Versuche 1 - 6 Folgendes zu sagen:

1.

Variieren der Berührungsdauer.

Tonerde Typ III bei 700° kalziniert, Temperatur $320 \rightarrow 350 \rightarrow 340^\circ$, Dauer 11 1/2 Tage, Nr. 3726 bis 3728.

	<u>3726</u>	<u>3727</u>	<u>3728</u>
f	0,67	1	2
OH-Zahl 4. - 11. Tag	0,66	1,40	2,42

Mit steigender Belastung geht also der Raffinationseffekt zurück. Übrigens verbessern sich in den 11 Tagen alle Werte für die erreichten Ausbeuten an n-Öl und deren Polhöhen immer mehr; der Vergleichsversuch wurde mit wesentlich verlängerter Laufzeit wiederholt.

2.

Variieren der Berührungsdauer.

Tonerde Typ I, bei 700° kalziniert, Temperatur 320 - 330 - 340°, Dauer 50 bzw. 61 Tage; Versuche 3732 bis 3734.

		<u>3732</u>	<u>3733</u>	<u>3734</u>
f		1	1,5	2
OH-Zahl	320°	1,6	2,4	3,3
"	330°	0,84	1,-	-
"	340°	0,35	0,58	1,13
"	340°	0,51	0,51	0,95
"	340°	0,46	0,37	0,29
Produktionstage		61	61	50

Eine gute Aufspaltung der Alkohole erfolgt also selbst bei einer Belastung von $f = 2$ bei 340°, während 320° unbedingt als zu niedrig bezeichnet werden muß. Typ I ist offenbar dem Typ III überlegen, schon deswegen, weil letzterer nur geringe Standfestigkeit zeigt und zum Zerkrümeln neigt.

- 3.

Einfluß eines hohen Alkaligehaltes.

Das Aluminiumhydroxyd war nur teilweise ausgewaschen und bei 700° kalziniert. Temperatur steigend von 340 bis 400°; $f = 0,8$; Dauer 14 Tage; Versuche 3721 bis 3723.

	<u>3723</u>	<u>3721</u>	<u>3722</u>
Na ₂ O-Gehalt	22,6 %	16,4 %	9,8 %
OH-Zahl bei 340°	3,46	2,93	1,37
n-Öl/VP	1,68	1,66	1,65
OH-Zahl 14 Tg. 340-400°	3,67	1,96	1,18
" Ölausbeute	45,2 %	47,4 %	48,- %
Isomerisation ab, VP	-	360°, 1,76	370°, 1,78
Aussehen Tonerde	grau	grauschwarz	schwarz

Je weitgehender die Tonerde ausgewaschen wird, umso günstiger verläuft die Dehydratation. Bei 350° wurden jedoch vereinzelt OH-Werte bis 0,0 erreicht. Der Alkaligehalt fördert die Standfestigkeit des kalzinierten Kornes, verhindert indes nicht die Isomerisation des Benzins bei einer Arbeitstemperatur von über 360°C. Alles in Allem empfiehlt sich eine gute Auswaschung des Hydrates, da ein alkaliärmer Kontakt höhere Aktivität besitzt (Schwarzfärbung).

4.

Hohe Kalzinierungstemperatur (1200°)

f = 1; Dauer 5 1/2 Tage; Temperatur 320 → 390°; Nr. 3742, 3743.

	<u>3742</u>	<u>3743</u>
Al ₂ O ₃ -Typ	I	III
OH-Zahl 320°	29	27
" 350°	25	21
" 380°	12	17
" 390°	13	9 → 3
Ausbeute " Öl	nur 16,3 %	nur 15,5 %

Wird die Tonerde bei 1200° totgebrannt, so büßt sie ihre katalytische Wirksamkeit weitgehend ein; es tritt auch keine Isomerisation mehr auf. Das Korn ist sehr weich und zerfällt besonders leicht bei Typ III.

5.

Niedrige Kalzinierungstemperatur (400°)

f = 1; Dauer 36 Tage; Temperatur bei der Alkoholspaltung 330 - 350°; Versuch 3745 und 3746.

	<u>3745</u>	<u>3746</u>
Al ₂ O ₃ -Typ	I	III
OH-Zahl 330°	1,6	3,1
" 340°	1,05	1,35
" 350° 6. - 10. Tag	0,55	0,47
" 350° 11. - 19. "	0,2	0,3
" 350° 20. - 30. "	0,36	0,39
" 340° 32. - 36. "	0,66	1,07

Bei 350° sind also beide Al_2O_3 -Typen sehr wirksam; es können 48 - 50 % n-Fl gewonnen werden, ohne daß die Benzindämpfe bei der Raffination isomerisiert werden. Wie bei allen guten Umsetzungen tritt auch in dieser Versuchsgruppe eine Erscheinung auf, die besondere Beachtung verdient, wenn nicht der Katalysator in regelmäßigen Zeitabständen mit Luft regeneriert wird: Es scheiden sich nämlich zwischen den Tonerdeanteilen, die zuerst mit den Benzindämpfern in Berührung kommen, in Ringform schwarze, kohlenstoffreiche Zersetzungsprodukte ab, die mit der Zeit trotz ihrer verhältnismäßig geringen Menge den Querschnitt des Reaktionsrohres verstopfen. Diese Verstopfungen traten bei dem hochaktiven Al_2O_3 der Versuche 3745 und 3746 bereits nach 10 Tagen ein. Daß im übrigen die Tonerdekörnchen mit fortschreitendem Gebrauch von grau bis schwarz immer dunkler werden, und zwar bis auf den Kern, streiften wir bei Versuch 3)

6.

Mittlere Kalzinierungstemperatur (700°)

vgl. Anlage 1

Hier wurden die drei Tonerdetypen bei 700° kalzinieren und in ihrer Wirksamkeit miteinander verglichen. Einzelheiten der Versuchsreihe sind aus der beigegeführten Anlage 1 ersichtlich. Die günstigste Temperatur liegt nach den dort angegebenen Werten bei 350° ; eine Isomerisation tritt auch bei 360° nicht ein. Am besten bewährt sich offenbar der Al_2O_3 -Typ I; er arbeitete noch nach 67 Tagen vorzüglich, während die beiden Vergleichsöfen nach 28 (II) bzw. 23 (III) Tagen abgestellt werden mußten; insgesamt wurden im Versuch 3713 mit Tonerde I $2,5 m^3$ Benzin/1kg Kontakt raffiniert. Der Kontakt war locker und hatte die Farbe wie dunkle Braunkohle.

Nach 18 Tagen waren alle 3 Rohre durch koksartige Abscheidungen zum ersten Mal verstopft; die störenden, scheibenförmigen, harten Zersetzungsprodukte saßen am Übergang des 1. in das 2. Viertel, gerechnet in der Strömungsrichtung des Benzins. Da diese Verstopfung gemäß Versuch 5) bei einer Tonerde, die einer Kalzinierungstemperatur von nur 400° ausgesetzt wurde, bereits nach 10 Tagen eintrat, muß man sie als die aktivere Form bezeichnen. Entsprechend wird in der Literatur betont, daß

ein Erhitzen der Tonerde über 400° ihre katalytische Wirksamkeit für die Aufspaltung von Alkoholen herabsetzt.

Was rein mechanisch den Prozeß behindert, ist die Verengung und Verstopfung des Querschnittes durch Produkte, die wohl zuerst dickflüssig sind wie Teer und dann Koks bilden; dagegen wird die Aufspaltung des Alkohols nicht dadurch behindert, daß sich die gesamte Katalysatormasse mit feinverteiltem Kohlenstoff durchsetzt.

In den weiteren Versuchen (Gruppe 7) haben wir einen elektrisch beheizten Verdampfer vorgeschaltet; diese Anordnung entspricht auch den für den Großbetrieb vorgesehenen Verhältnissen. Er soll die koksartigen Abscheidungen festhalten, sodass sie nicht in den Reaktionsraum gelangen.

7.

Versuche mit vorgeschaltetem Verdampfer.

- a) Zunächst galt es, den unter 6. beschriebenen Versuch 3713 weiterzuführen und festzustellen, wie lange der Tonerdekontakt, der bereits 67 Tage gearbeitet hatte, nach Vorschaltung eines Verdampfers noch wirksam bleibt. In diesem mit Glasringen gefüllten Verdampfer wurde das nicht neutralisierte Benzin auf 350° überhitzt und bei der gleichen Temperatur, $f = 1$, raffiniert. Der Katalysator arbeitete noch weitere 17 Tage mit bestem Erfolg, die OH-Zahl sank im Mittel auf 0,33. Der Versuch mußte aber dann abgestellt werden, da die sich häufenden Fliegeralarme eine geregelte Durchführung derartiger genau eingesteuerter Dauerversuche nicht mehr zuließen. Eine Verstopfung war im Reaktionsraum nicht mehr aufgetreten; die Abscheidungen verblieben im Verdampfer.

Bei einer Lebensdauer von 84 Tagen hatte die Tonerdeprobe insgesamt $3,7 \text{ m}^3$ Co-Kreislaufbenzin von alkoholischen Anteilen gereinigt.

- b) An zweiter Stelle verglichen wir das Verhalten des neutralisierten mit dem des nicht neutralisierten Benzins bei $f = 1$, 350° , Tonerde Typ I, Kalzinierungstemperatur 700° .

	<u>neutralisiert</u>	<u>nicht neutralisiert</u>
Versuch Nr.	3823	3822
OH-Zahl f	0,45	0,48
Dauer	31 Tage	30 Tage

Ein Unterschied in der Wirkungsweise konnte nicht festgestellt werden; in beiden Reihen stieg am ersten Tag die Polhöhe infolge Isomerisation des Benzins auf etwa 1,80, um dann wieder auf die normalen Werte um 1,65 zu fallen. Der Vergleichsversuch mußte leider wegen Störung durch zahlreiche Alarke vorzeitig abgebrochen werden, ehe es gelang, die Lebensdauer der Kontakte zu ermitteln. Der Verdampfer hatte die erwartete Wirkung: Er fing die krustigen Zersetzungsprodukte ab, sodaß die mit weißer Farbe eingesetzten Tonerdeproben nicht dunkel wurden, sondern nur eine steingraue Farbe annahmen. Und zwar blieb der Katalysator 3823 unter der Einwirkung des neutralisierten Kohlenwasserstoffgemisches etwas heller.

8.

Raffinieren von Eisenkreislaufbenzin.

Zum Schluß streifen wir kurz einen Versuch, der klären sollte, ob man mittels Tonerde auch Fe-Kreislaufbenzin mit der hohen OH-Zahl = 111 von Alkoholen befreien kann. Der Orientierungsversuch war an die Reihe 3733 (Abschnitt 2) angeschlossen; der Kontakt hatte bereits 61 Tage gearbeitet. Bedingungen: Al_2O_3 Typ I, bei 700° kalziniert, $f = 1,5$, Temperatur 340° . Die OH-Zahl sank nur auf 11. Als deshalb f auf 0,75 gesenkt und die Temperatur auf 350° erhöht wurde, ging die OH-Zahl auf 2,8 zurück.

Ein Dauerversuch mit einer frischen Tonerde steht also noch aus. Gegebenenfalls müßte man den Alkoholgehalt durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln vor der Refinement herabsetzen.

Zusammenfassung

Am besten eignet sich der in der Tcka-Anlage hergestellte Tonerdetyp I. Höherer Alkaligehalt stört: um stärkste Aktivität zu erreichen, ist die Tonerde bei 400° , nicht höher, zu kalzinieren. Die Alkoholaufspaltung erfordert eine Temperatur von etwa 350° ; Isomerisation tritt frühestens bei 360°C ein. Die Durchsatzgeschwindigkeit kann mit $f = 1 - 1,5$ gewählt werden, wenn die OH-Zahl des Ausgangsbenzins bei 45 liegt. Eine vorsufgehende Neutralisation des Benzins bringt nur geringfügige Vorteile. Eine bei 700° -kalzinierte Tonerdeprobe Typ I arbeitet 84 Tage und reinigte je kg $3,7 \text{ m}^3$ Benzin.

Schwieriger scheint die Raffination von Fe-Kreislaufbenzin OH-Zahl = 111 zu sein; ein Dauerversuch steht noch aus.

Störende koksähnliche Abscheidungen sind in einem Verdampfer abzufangen.

Anlagen

Anlage 1

Heißraffination von nicht neutralisiertem
Co-Kreislaufbenzin Fr. 60 - 200° über Tonerde,
Typ I, II, III, Kalzinierungstemperatur 700°C.

Tonerde enthält 0,40 % Na_2O ; Körnung 1 - 5 mm. Reaktionsraum =
300 ccm. Ofen in 4 Abteilungen gewickelt. Temperaturschreiber.
Benzin tropft direkt auf die Tonerde. $f = 1$.

Temperatur Ofen °C	3713		3714		3715	
	Al_2O_3 Ofentag	Typ I OH-Zahl	Al_2O_3 Ofentag	Typ II OH-Zahl	Al_2O_3 Ofentag	Typ III OH-Zahl
320 - 340°	1. - 10.	0,7	1. - 10.	1,2	1. - 10.	1,6
340°	11. - 18.	0,56	11. - 18.	0,69	11. - 18.	1,2
360°	21. - 25.	0,92	21. - 25.	1,85	21. - 23.	4,-
360 - 350°	25. - 42.	0,66	25. - 28.	1,4		
350°	42. - 51.	0,48	abgestellt, da OH-Zahlen schlecht		nicht verstopft, abgestellt wegen zu hoher OH-Zähler	
350°	52. - 61.	0,35				
350°	61. - 67.	0,39				

Durchgeführte Analysen: 323 Bestimmungen von OH-Zahlen und
38 Ulsynthesen.