

000405

- 31 -

3. Referat: Dr. Rottig, Ruhrchemie AG.

Die Aromatisierung von gradkettigen
aliphatischen Kohlenwasserstoffen
aus der Fischer-Tropsch-Synthese.

Zwecks Verbesserung der niedrigoktanigen Primärprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese ist außer der katalytischen Spaltung, über die eben berichtet wurde, von uns noch als zweites Verfahren die Aromatisierung entwickelt worden, die sich besonders auf die zwischen 60 und 200° C siedenden Benzinfraktionen vorteilhaft anwenden läßt. Während bei der katalytischen Spaltung die Verbesserung der Treibstoffe, wie wir vorhin gehört haben, im wesentlichen durch eine Zerlegung in kleinere Spaltstücke und Wiedervereinigung dieser Spaltstücke durch Polymerisation erfolgt, stellt im Gegensatz hierzu die Aromatisierung ein Verfahren dar, das ohne Spaltung die Umwandlung von Aliphaten in die entsprechenden Aromaten, d. h. von dem 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Hexan in das 6 Kohlenstoffatome enthaltende Benzol oder von dem 7 Kohlenstoffatome enthaltende Heptan in das gleichfalls 7 Kohlenstoffatome enthaltende Toluol oder von Oktan in Xylole usw. ermöglicht. Der besondere Vorteil des Aromatisierungsverfahrens in motorischer Hinsicht liegt nach unserer Meinung darin, daß infolge der Bildung der spezifisch schweren Aromaten die paraffinösen Benzine eine Verbesserung sowohl in der O.Z. wie auch besonders in der Dichte erfahren. Auf die quantitativen Zusammenhänge werden wir im Laufe des Vortrages eingehend zu sprechen kommen. Ferner eröffnet aber die Möglichkeit, reine Aromaten in größerem Umfange herzustellen, dem Aromatisierungsverfahren grundsätzlich neue Aussichten und eine vielseitige Anwendbarkeit. Größere Mengen an Aromaten oder aromatenhaltigen Produkten werden in wachsendem Maße benötigt. Trotz ansteigender Produktionsziffern der Kokereien besteht z. Z. ein noch unbefriedigter Bedarf, hervorgerufen durch die Kriegslage. Nun sind aber gerade das Toluol und einige weitere aromatische Kohlenwasserstoffe Ausgangsstoffe für verschiedene Zweige der chemischen Industrie, wie z. B. der Sprengstoff-, pharmazeutischen sowie Kunststoff- und Kunst-

harz- und -lackindustrie. Nicht zuletzt bedeutet die Herstellung reiner Aromaten im Hinblick auf ihren Zusatz zu Fliegertreibstoffen zufolge der guten motorischen Eigenschaften, vor allem in Mischung mit Isoparaffinen, eine heute besonders wichtige Verbreiterung ihrer Verwendbarkeit.

Unter den Begriff Aromatisierung soll hier nur die bei Normaldruck stattfindende katalytische Umwandlung aliphatischer, im wesentlichen gradkettiger Paraffine und Olefine zu den entsprechenden Aromaten gleicher Kohlenstoffzahl verstanden werden. Daher fällt die einfache Dehydrierung von Naphtenen zu Aromaten nicht in diesen Vorstellungsbegriff. Es sei an dieser Stelle kurz darauf hingewiesen, daß die theoretischen Grundlagen die Umwandlung von Paraffinen sowie vor allem Olefinen zu Aromaten auf die klassischen Arbeiten von van't Hoff, Bayer u. a. zurückgehen. Technische Bedeutung gewann die Aromatisierung allerdings erst in dem Augenblick, wo die Anwendung hochaktiver Katalysatoren die rein thermisch nur sehr langsam und verlustreich verlaufende Umwandlung außerordentlich beschleunigte, sowie in der Aromatenausbeute steigerte. Daher sei es mir gestattet, zunächst einiges über die Kontaktentwicklung und ihren jetzigen Stand zu sagen, wobei sowohl auf Angaben der Literatur als auf eigene Arbeiten zurückgegriffen wird.

Vor ungefähr 20 Jahren wird bekannt, daß Chromoxyd, hergestellt durch Reduktion von Chromsäure, sowie Natriumbichromat naphtenische und paraffinische Kohlenwasserstoffe in Aromaten umzuwandeln imstande ist. Bald werden die reinen Aktivatoren auch auf Trägerstoffen niedergeschlagen, z. B. A-Kohle, Bimstein, Al_2O_3 , Silikagel. Ferner treten schon Promotoren hinzu, wie Nickel, Kobalt, Eisen, Tantal u. a. Überhaupt gewinnt die 6. Gruppe des periodischen Systems zunehmend an Bedeutung, als man erkannt hat, daß außer Chromoxyd auch Molybdäntrioxyd, Wolframtrioxyd und Uranoxyd imstande sind, die Zyklisierung sowie Dehydrierung von gradkettigen Kohlenwasserstoffen zu beschleunigen. Eine Vorbehandlung der Fertigmkontakte mit Kohlensäure,

Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff soll deren Wirksamkeit erhöhen. Näheres über die Herstellung der Katalysatoren wird noch nicht gesagt; als Zusatz ist beispielsweise Phosphorsäure angegeben. Man ersieht aus allem die Anlehnung an das Verfahren der Hochdruckhydrierung, zumal wiederholt Wasserstoffüberdruck als besonders vorteilhaft erwähnt ist.

Einige Zeit später machen Huppke und Frey nähere Angaben über die von ihnen entwickelten Chromoxyd- sowie Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Gel-Kontakte. Es entstehen so die ersten Mehrstoffällungskontakte. Kurz darauf ist - Angaben von Moldawski und Kamuscher zufolge - Chromoxydgel imstande, die Umwandlung von Hexan in Benzol, Heptan in Toluol sowie Oktan in Xylol zu katalysieren. Hierdurch wird zum ersten Male bewiesen, daß bei der Aromatisierung ohne tieferen Eingriff bzw. Aufspaltung in das Primärmolekül unter Erhaltung der C-Zahl paraffinische Kohlenwasserstoffe in Aromaten umgewandelt werden. Weitere Mitteilungen anderer Autoren befassen sich mit der Wiederbelebung der Kontakte, die ihre Aktivität durch Belegung mit Kohlenstoff verhältnismäßig schnell verlieren. Es wird der periodische Wechsel Reaktion - Regenerierung sowie das Ausbrennen der Kontakte durch Luft beschrieben. Neuere Arbeiten von Tropsch machen dann genauere Angaben über die Herstellung von Kontaktträgermaterialien. Die Kalzinierung von beispielsweise Magnesit soll die Aktivität des Kontaktes außerordentlich steigern. Beschrieben werden Magnesit-Chromoxyd-Zersetzungskontakte, wozu nach der kalzinierte Magnesit mit Chromsäure oder Chromnitrat bzw. Oxalat getränkt und auf höhere Temperaturen erhitzt wird. Auch Kontakte mit kalziniertem Aluminiumoxyd werden so hergestellt. Das Verhältnis Träger : Aktivator ist höchstens 90:10, die aktive Substanz kann auch in geringerer Menge vorhanden sein. Neben synthetisch hergestelltem Aluminiumoxyd wird aus Preisgründen die Verwendung von kalziniertem Bauxit sowie Diaspor, d. h., zwei natürlich vorkommenden Mineralien vorgeschlagen. Die Kalzinierung wird am besten zwischen 450 und 500° C durchgeführt.

Spätere Mitteilungen lassen eine fortschreitende Verfeinerung der Kontaktherstellung erkennen. Die Verwendung von vorzeretzten Kontakten ermöglicht eine verhältnismäßig leichte Formgebung. Nun wird auch die Aromatisierung von Diolefinen und Kohlenwasserstoffen mit dreifacher Bindung erwähnt. Auf die Schwierigkeit der Umwandlung von mehrfach verzweigten Olefinen, wie z. B. Diisobutylene, wird hingewiesen.

Nach diesen Ausführungen über die Kontaktherstellung gehen wir jetzt zu dem Verfahren der Aromatisierung selbst über. Mit der Aromatisierung von Synthese-Produkten beschäftigt sich in der Literatur erstmalig eingehend Koch in einem Artikel in der "Brennstoff-Chemie" vom 1.1.1939, in dem er zwei italienische Patente der UOP. 53 078 und 53 247 nachprüft. Die Nachprüfung ergibt, daß Koch die in den UOP-Patenten genannten Resultate zumindest mit Fischer-Tropsch-Produkten nicht reproduzieren konnte, und zwar hauptsächlich, weil nach Koch eine verhältnismäßig hohe Aufspaltung der Produkte beobachtet wird, die neben der Aromatisierung einherläuft und außer der Ausbeuteminderung auch für den schnellen Aktivitätsabfall der Kontakte verantwortlich gemacht wird. Wir glauben, daß diese Koch'schen Resultate einmal auf eine gewisse Eigenart der Synthese-Produkte, die unter Umständen eine Vorbehandlung nötig haben, zum anderen Teil aber auch auf die Qualität der von Koch verwendeten Kontakte zurückzuführen sind. Als Schlußfolgerung der ganzen Arbeit glaubt Koch aussprechen zu sollen, daß eine Aromatisierung zumindest nur dann durchführbar erscheint, wenn man möglichst die individuellen Kohlenwasserstoffe, d. h., C_7 , C_8 , C_9 , getrennt aromatisiert, während er eine Aromatisierung von Kohlenwasserstoffmischungen verschiedener Siedelage für noch wesentlich schwieriger hält. Zur Zeit des Erscheinens der Koch'schen Arbeit waren wir mit der Entwicklung unseres Aromatisierungsverfahrens schon wesentlich über den Stand dieser Resultate und auch über den Stand der aus den Patentschriften bekanntgewordenen Ergebnisse hinausgelangt. Neben einer sorgfältigen Durcharbeitung des Verfahrens scheint uns der Hauptanteil

an dem Erfolg unserer Arbeit auf dem Gebiete einer speziellen Kontaktentwicklung zu liegen. In der

Tabelle I

	Gew. %	Vol.% Toluol	H ₂	Ges.KW Stoffe	Unges.KW- Stoffe
Koch	77,6	31	82,3	12,7	5,0
ROH	93,2	50	97	2,7	0,3
ROH	86	79	92,8		7,2
90-200 ROH	93	47	96	3,5	0,5

zeigen wir untereinander die Resultate von Koch und Resultate der Ruhrchemie. Während Koch bei 500° C bei einem mehrfach, aber fraglos noch nicht sehr lange gebrauchten Kontakt nur 77 Gew.% Ausbeute und 31 Vol. % Toluol im Endprodukt bekommt, erreichen wir mit einem Kontakt, der über 1000 Std. in Betrieb war, über 93 % Ausbeute und 50 Vol. % Toluol; entsprechend enthält das Endgas aus unseren Versuchen 97 % Wasserstoff, während Koch nur 82 % beobachtet. Maximal erreicht Koch bei einmaligem Durchgang 55 % Aromaten, während, wie die 3. Zeile zeigt, bei uns 79 % Aromaten in einmaligem Durchgang erreicht werden können, allerdings unter Aufopferung eines Teiles der Flüssigausbeute, die von 93 auf 86 absinkt. Ganz im Gegenteil zu der Meinung von Koch zeigt die 4. Zeile der Tabelle, daß auch eine Aromatisierung von Fraktionen mit langem Siedeband, nämlich beispielsweise der gesamten Fraktion des Ruhrchemie-Benzins, die von 90 - 200° siedet, mit bestem Erfolge gelingt. Hier wurde bei 93% Ausbeute ein Aromatengehalt von 47 % erreicht. Gleichzeitig mit diesem Aromatengehalt ging die Oktanzahl von ursprünglich 18 auf 68 herauf. Die Dichte stieg von 0,715 auf 0,785 an. Beim mehrfachen Durchgang wurden von uns im Laboratoriumsmaßstab, also vergleichbar mit den Koch'schen Versuchen, aus einer Heptan-Heptan-Fraktion von einem Siedebereich von 90 -

100° 87 % der Theorie an Toluol erhalten. Nach den Patenten, die von Koch nachgeprüft wurden, sind dort 75 - 80 % angegeben, Koch selber erwähnt, daß er die Werte der Patente keineswegs bestätigen konnte. Wir glauben, mit diesen Ausführungen also gezeigt zu haben, daß bei richtiger Wahl des Kontaktes und sorgfältiger Durchführung des ganzen Verfahrens, unter Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften des Fischer-Tropsch-Produktes, eine Aromatisierung der synthetischen Kohlenwasserstoffe in ausgezeichneter Weise möglich ist. Besonders reizvoll sind die Kohlenwasserstoffe der Fischer-Tropsch-Synthese für die Aromatisierung wegen ihres einfachen molekularen Aufbaues. Es ist bekannt, daß man bei scharf fraktionierenden Kolonnen aus den Produkten der Synthese leicht die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen als solche herausschneiden kann, d. h., C₅-, C₆-, C₇-, C₈-Kohlenwasserstoffe usw. fallen praktisch ohne isomere oder irgendwelche Störsubstanzen in so hervorragend einfacher Weise an, wie man sie sonst nirgend technisch zugänglich hat, da selbst in sogenannten paraffinösen Erdölen immer noch große Mengen naphthenischer, aromatischer und isoparaffinischer Verbindungen enthalten sind, die eine reine Abtrennung von geradkettigen Paraffinen wesentlich mühseliger machen, als es bei den Fischer-Tropsch-Produkten der Fall ist. Somit stellt also, auch von dieser Seite gesehen, das synthetische Material einen ausgezeichneten Ausgangsstoff für die Aromatisierung dar.

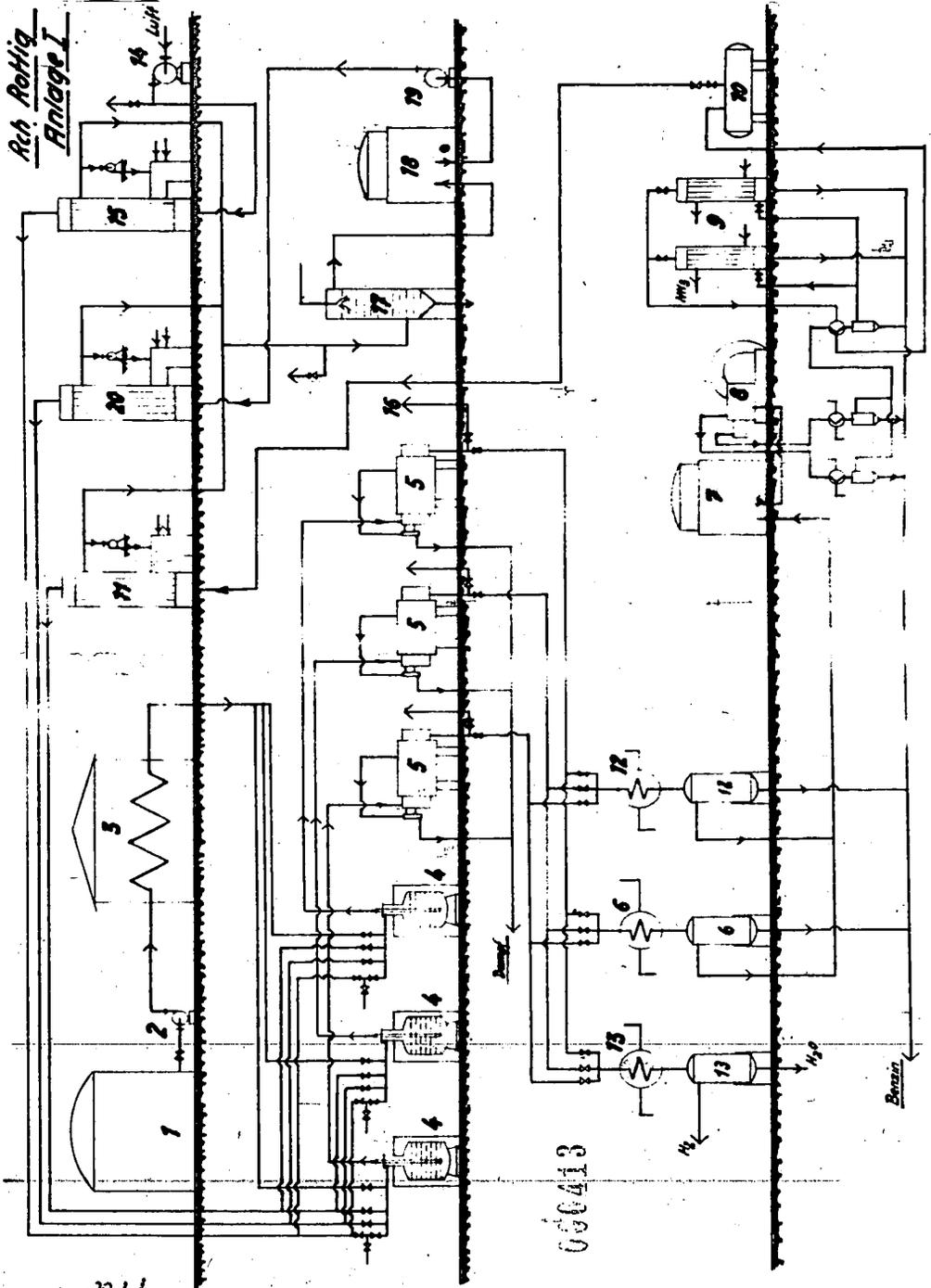
Bei der Verfahrensentwicklung, die, ebenso wie die Entwicklung des katalytischen Spaltverfahrens, im Hauptlaboratorium der Ruhrchemie unter der Leitung von Dr. Tramm hauptsächlich von Herrn Dr. Kolling und dem Vortragenden durchgeführt wurde, sind wir ähnliche Wege gegangen, wie wir sie bei der katalytischen Spaltung beschritten haben, d. h. wir haben versucht, durch Studium von Kontakt und Verfahren es auch hier zu erreichen, daß wir mit ruhendem Kontakt arbeiten können und ohne komplizierte Kühlsysteme im Kontaktraum. Es war, wie schon erwähnt, aus der Literatur bekannt, daß bei der Aromatisierung genau wie bei der katalytischen Spaltung der Kontakt nach einer gewissen Zeit durch Abbrennen der auf ihn

niedergeschlagenen pechartigen Kohlenstoffverbindungen regeneriert werden muß. Bei dieser Regenerierung entsteht Wärme. Nun ist aber bei der katalytischen Aromatisierung der Vorgang der Regenerierung wesentlich komplizierter als bei der katalytischen Spaltung. Bei der Verbrennung des auf dem Katalysator vorhandenen Kohlenstoffes wird nämlich der Kontakt oxydiert. Es hat sich als notwendig herausgestellt, den Kontakt mit Wasserstoff nachträglich wieder zu reduzieren. Bei dieser Reduktion wird ein Teil des Wasserstoffs zu Wasser verbrannt. Hierbei tritt eine Wärmetönung von erheblicher Größe auf. Man hat es also technisch bei dem Aromatisierungsverfahren mit zwei Wärmetönungen verschiedener Herkunft zu tun, einmal mit der Wärmetönung von der Ausbrennung des Kohlenstoffes und andererseits mit der Wärmetönung von der Reduktion des Kontaktes. Es mußte uns also gelingen, das Verfahren so zu führen, daß die Summe beider Wärmetönungen gerade ausreicht, um die bei der endothermen Aromatisierungsreaktion benötigte Wärme zu decken. Da die Herstellung der Aromatisierungskontakte ein recht empfindlicher Vorgang ist, war es eine nicht ganz einfache Aufgabe, hier eine strenge Reproduzierbarkeit der Kontaktqualitäten zu erreichen und gleichzeitig sämtliche Stufen des Aromatisierungsverfahrens auf diese Kontaktqualität genauestens abzustellen, und zwar sowohl hinsichtlich Belastung wie Temperatur im Kontaktraum usw. Durch ein genaues Studium aller Vorgänge gelang es aber wie bei der katalytischen Spaltung, auch hier die bei der Regenerierung gelieferte Wärme vollkommen zu beherrschen und so den technischen Unterbau für größere Anlagen zu schaffen.

Der Aufbau einer größeren Anlage ergibt sich aus dem Schema (Anlage I). Es handelt sich hier um eine einfache Reforming-anlage. Wie diese Anlage zu ergänzen ist bei der Herstellung von Reinaromaten, werden wir im Anschluß an die Schilderung der Skizze kurz erwähnen. Aus dem Tank 1 wird das zu aromatisierende Produkt mittels der Pumpe 2 durch den Ofen 3 gedrückt und hier auf die Reaktionstemperatur von zwischen

400 und 500° erhitzt. Es geht dann durch die Reaktoren 4, von denen 3 parallele Gruppen vorhanden sind. Eine dieser Gruppen ist jeweils mit Benzin beaufschlagt. Aus den Reaktoren gelangt das Material über einen Abhitzekessel 5, der für jede Gruppe vorhanden ist, in das Kühlsystem 6, das nur in einfacher Ausführung gebraucht wird. Das entwickelte Reaktionsgas wird mittels des Kompressors 8, dem der Vorratsgasometer 7 parallelgeschaltet ist, angesaugt und nach Kompression auf 10 atm. in die Tiefkühlanlage 9, die mit Ammoniakkälte betrieben wird, gedrückt. Hier scheidet sich der Rest des Benzins ab, der Wasserstoff wird unter dem Kompressor-Druck in dem Druckbehälter 10 gestapelt. Das Benzin aus der Kühlergruppe 6, dem Kompressor 8 und der Tiefkühlanlage 9 wird in einer Leitung gesammelt und fällt als fertiges Benzin an. Für die Reaktivierung des Kontaktes nach der Benzinperiode werden die Reaktoren erst kurzzeitig mit Spülwasserstoff gespült, der aus dem Druckbehälter 10 entnommen und im Erhitzer 11 auf Reaktionstemperatur gebracht wird. Der Spülwasserstoff trägt die restlichen Benzinnengen aus dem Reaktor aus und geht, nachdem er die Reaktoren und die Abhitzekessel passiert hat, in ein besonderes Kühlsystem 12 und von hier gleichfalls in Gasometer 7. Die in ihm enthaltenen Benzine werden mit den Benzinen der Reaktionsperioden gewonnen. Nach dieser Spülperiode wird der Wasserstoff mittels Rauchgas verdrängt, das aus dem Gasometer 18 entnommen und über das Gebläse 19 sowie den Erhitzer 20 in die Reaktoren geblasen wird, die es über die Abhitzekessel und über die Leitung 16 verläßt. Daraufhin werden die Reaktoren mit Luft ausgebrannt, die mittels Gebläse 14 angesaugt und im Erhitzer 15 auf ca. 450° erwärmt wird. Hierbei wird der bei der Reaktion auf dem Kontakt abgeschiedene Kohlenstoff entfernt und es tritt eine Erhitzung der Reaktoren ein. Die bei der Ausbrennung entstehende Wärme wird in dem Kontakt gespeichert, der Kontakt muß also so ausgebildet sein, daß er diese Temperatursteigerung ohne weiteres verträgt, wobei man sich vorstellen muß, daß bei der Ausbrennung nicht unerhebliche lokale Überhitzungen des Kontaktes vorkommen. Ge-

Reh. ReHig
Anlage I



47a

060413

Benzin

H₂O

rade hier lag eine besondere Schwierigkeit bei der Entwicklung der Kontakte. Nach der Luftausbrennung werden die Reaktoren nochmals kurzzeitig mit Rauchgas gespült und dann mit Wasserstoff reduziert, der wie der Spülwasserstoff dem Druckbehälter 10 entnommen wird und im Erhitzer 11 auf Reaktionstemperatur gebracht wird. Bei dieser Erhitzung entsteht, wie oben erwähnt, ein zweiter Wärmestoß, der dem Kontakt die restliche, für die Umsetzung benötigte Wärme als Speicherwärme zuführt. Dieser Reduktionswasserstoff wird über ein drittes Wasserstoffkühlsystem, nämlich das System 13, wieder aus der Anlage herausgeführt und steht nunmehr für andere Zwecke zur Verfügung. Der Kontakt ist jetzt wieder aufnahmebereit für Bonzin, so daß der Zyklus von neuem beginnen kann. Bei der Aromatisierung sind also anders wie bei der katalytischen Spaltung von den 3 Reaktorgruppen je eine auf Reaktion, eine auf Oxydation und eine auf Reduktion gestellt, wenn man von den kurzen Spülperioden absieht. Die Schaltungen erfolgen etwa halbstündig.

Wie bei der katalytischen Spaltenanlage werden die Schaltventile elektropneumatisch gesteuert. Die Automatik ist so durchgearbeitet, daß Fehlschaltungen ausgeschlossen sind. Sowohl bei Stromausfall als auch bei Bruch der Druckmittelleitung oder beim Hängenbleiben von Ventilen gibt die Anlage ohne menschlichen Eingriff richtige Steuerimpulse.

Bei der Herstellung reiner Aromaten muß die Anlage noch durch Destillationsanlagen ergänzt werden. So ist es beispielsweise bei der Herstellung von Toluol aus den Produkten der Synthese notwendig, vor den Einsatzbehälter 1 noch eine Vordestillation zu schalten, in der die C_7 -Kohlenwasserstoffe aus den A-Kohlenbenzinen abgetrennt werden. Da es sich um einen sehr feinen Trennvorgang handelt, halten wir es für die technisch günstigste Lösung, hier eine diskontinuierliche Blasendestillation anzuwenden. Bei kontinuierlichen Arbeiten muß die gesamte Kopfproduktmenge mit hohem Rücklaufverhältnis abgenommen werden. Bei der Blasendestillation dagegen kann der Hauptteil dieser ca. 75 % des Gesamtdestillates ausmachen.

den Menge mit niedrigem Rücklauf abgenommen werden. Man spart also Dampfkosten und kann trotzdem in den wichtigen Destillationsphasen mit extrem hohem Rücklauf arbeiten. Auch die automatische Regulierung ist bei der kontinuierlichen Arbeitsweise nicht mehr einfach. Das nach den Reaktoren anfallende Benzin enthält im allgemeinen etwa 40-50 Vol. % Aromaten. Im Falle der Herstellung von reinen Aromaten ist es also notwendig, diese bei der Aromatisierung entstandenen Produkte von den nicht umgewandelten Benzinen zu trennen. Es geschieht dies gleichfalls durch eine hochwertige Fraktionieranlage. Die Aromaten haben einen deutlich höheren Siedepunkt als die Ausgangsparaffine, so siedet beispielsweise das Heptan-Heptan-Gemisch zwischen 93 und 98,4° C, während das Toluol bei 110,3° C siedet. Diese 12° Siededifferenz sind bei gut schneidenden Kolonnen ausreichend, um ein sehr sauberes Toluol zu erzielen. Das in dieser Destillation anfallende Roholuol muß dann noch in einer Schwefelsäureraffination üblicher Bauart raffiniert und redestilliert werden. Eine Anlage zur Herstellung von Toluol ist im Bau. Eine halbtechnische Anlage ist lange Zeit mit bestem Erfolg in Betrieb gewesen.

Das auf diese Weise gewonnene Toluol zeichnet sich durch hervorragende Reinheit aus. Seine Daten sind folgende:

korrigierter Siedepunkt		110,8°
90 % gehen über nach Krämer-Spilker innerh.		0,2°
95 % " " " " " "		0,3°
Säuretest prakt. O,	B.V.	0,3
Jodzahl	0,	" 0,4
d ₂₀	0,8664 ,	" 0,8654

~~Alle Daten liegen gut innerhalb der Normvorschriften des B.V., nur die Dichte des so hergestellten Toluols liegt etwas höher, als sie nach den Zahlen des Benzolverbandes vom Reintoluol aus Zechenerzeugung verlangt wird. Die besten Literaturwerte, die von Reintoluol vorliegen, zei-~~

gen aber eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem nach unserem Verfahren hergestellten Produkt und auch die praktische Eignung für die chemischen Umsetzungen, wie beispielsweise für die Herstellung von Trinitrotoluol, ist hervorragend.

Näher untersucht haben wir weiterhin die Aromatisierung der C_8 -Fraktion. Grundsätzlich läßt sich die C_8 -Fraktion etwas leichter aromatisieren als die C_7 -Fraktion, d.h., man erreicht gleiche Aromatengehalte bei etwas niedrigeren Temperaturen oder bei etwas höheren Durchsätzen, wenn bei gleicher Temperatur gearbeitet wird. Während bei der Aromatisierung der C_7 -Fraktion als einziger aromatischer Kohlenwasserstoff Toluol entsteht, wenn man von ganz kleinen Mengen Benzol absieht, ist bei der Aromatisierung von Oktan grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, daß Ortho-, Meta- oder Paraxylol entsteht bzw. Äthylbenzol gebildet wird. Uns interessierte besonders die Menge des letzteren wegen der Möglichkeit, von hier zum Styrol und weiter zu den Kunstharzen zu kommen. Eine exakte Untersuchung der aromatisierten C_8 -Fraktion hat als wesentliches Resultat ergeben, daß in der Hauptsache Orthoxylol entsteht, und zwar in einer Menge von ca. 66 % der gebildeten Aromaten. Äthylbenzol ist in einer Menge von 25 %, bezogen auf Gesamtaromaten, vorhanden; bei einer weiteren Steigerung dürfte die immerhin etwas schwierigere Aufarbeitung lohnend werden. Von den noch verbleibenden 9 % Aromaten sind 1,8 % p- und 7,2 % m-Xylole. Bei der Umwandlung der C_6 -Fraktion wurde, wie auch nicht anders zu erwarten ist, Benzol gebildet, das leicht in außerordentlicher Reinheit darstellbar ist, und das den Vorteil hat, vollkommen thiophenfrei zu sein, so daß es beispielsweise als Reinbenzol für bestimmte Zwecke gut absetzfähig sein dürfte.

Vielleicht interessiert es noch, kurz darauf hinzuweisen, daß neben der Aromatisierung immer eine geringe Spaltung stattfindet. Setzt man beispielsweise eine C_7 -Fraktion ein, so sind im Reaktionsprodukt alle Kohlenwasserstoffe von Methan bis zum Hexan nachweisbar, allerdings in sehr kleinen Mengen,

falls die Reaktionsbedingungen und der Kontakt richtig gewählt werden. So gelingt es uns heute im allgemeinen, die Crackgasmenge, unter der wir die Menge Methan, Ethan, Äthylen, Propan, Propylen und Butan Butylen verstehen, auf unter 4 % des Einsatzproduktes zu halten, während der Anteil an Crackbenzin gleichfalls unter 4 % liegt. Aus dem C_6 -Anteil der geringen Mengen Crackbenzin entsteht, wie oben erwähnt, neben dem Toluol eine kleine Menge Benzol.

Es sei uns zum Schluß noch erlaubt, eine kurze Betrachtung über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens an Hand der Durchrechnung einer Anlage vorzutragen, die als katalytische Reforming Anlage arbeitet. Um eine praktisch interessierende Größenordnung zu finden, wurde die in einer Synthese-Anlage mit 80 000 t Gesamtflüssigprodukterzeugung pro Jahr anfallende 90 - 200°-Fraktion in einer Menge von 28 000 jato zugrunde gelegt. Diese Fraktion hat eine OZ von 18 - 20 und eine Dichte von ca. 0,715. Sie ist für Autobenzin besserer Qualität wenig geeignet und wir haben im folgenden geprüft, wie eine solche Fraktion nach dem Aromatisierungsverfahren zu verarbeiten ist. Als Anlagengröße haben wir der Berechnung die obengenannten 28 000 jato = 3,5 t/h zugrunde gelegt. Pro Tonne eingesetztes Material beträgt der Dampfverbrauch 0,115 t, der Energieverbrauch 185 KWh, der Gasverbrauch 350 cbm à 5000 WE, der Kühlwasserverbrauch 30 - 40 cbm, der Frischwasserverbrauch 5 - 6 cbm, der Speisewasserverbrauch 1,1 cbm. An Kontakt werden pro Tonne umgesetztes Produkt 5 - 6 kg gebraucht, wobei allerdings zu sagen ist, daß diese Angabe vorläufig noch auf einer Schätzung beruht, nach den vorliegenden Versuchsergebnissen im kleinen Betrieb dürfte sie wesentlich unterschreitbar sein.

Unter Einsetzung folgender Preise:

Dampfkosten	RM 2,50
KWh	-,02
Gas	-,02/5000 WE
Rückkühlwasser	-,02/cbm
Frischwasser	-,06/ "
Kondensat	-,50/ "

000418

- 13 -

ergeben sich die reinen Betriebskosten, d. h. die Energiekosten + Kontaktkosten + Löhne und Gehälter zuzüglich der Reparaturen zu Rm 47,--/t Einsatzprodukt, von denen eine Gutschrift für den in den Abhitzeesseln erzeugten Dampf und den erzeugten Wasserstoff in Höhe von Rm 10,50 zu machen ist, so daß die eigentlichen Betriebskosten sich zu Rm 36,50/t errechnen. Die Anlagekosten für eine Anlage der genannten Größe, d. h. mit 3,5 t Stundenleistung betragen etwa 2,5 - 3 Mill. Rm. Unter Zugrundelegung einer normalen Amortisation und Verzinsung von 15 % errechnen sich damit die Gesamtkosten pro Tonne Einsatzprodukt mit ca. Rm 52,--. Bei dem Aromatisierungsprozeß mit einfachem Durchgang kann man mit einer Ausbeute von ca. 90 Gew.% auf den Einsatz rechnen. Man erzielt hierbei eine OZ-Steigerung von ca. 50 Oktaneinheiten, wobei gleichzeitig eine Dichtesteigerung, wie bereits erwähnt, von 0,715 auf 0,785 eintritt. Es dürfte vielleicht interessant sein, dieses Verfahren der katalytischen Aromatisierung zur Verbesserung der Oktanzahl einmal zu vergleichen mit dem normalen thermischen Reformingverfahren, um zu sehen, ob und welche Vorteile das katalytische Verfahren für die Benzinverbesserung bringt. Geht man von 1 t Einsatzmaterial aus und legt einen Preis von Rm 300,--/t Einsatzmaterial zugrunde, so ergibt sich folgender Vergleich: Die Betriebskosten des katalytischen Verfahrens betragen, wie schon ausgeführt, pro Tonne Rm 52,--. 100 kg Verlust, die sich bei 1 t Durchsatz ergeben, sind mit Rm 30,-- einzusetzen, so daß die gesamten Kosten für die Umsetzung einer Tonne sich auf Rm 82,-- belaufen. Man erhält 900 kg Material, das eine OZ-Steigerung von 50 Einheiten aufweist. Multipliziert man jetzt die 900 kg mal 50, um einen Oktanzahl-Kennfaktor sich zu errechnen, und dividiert durch den sich ergebenden Faktor von ~~45 000 die 8200 Pfg. Gesamtumsetzungskosten~~, so ergibt sich ein Preis von 0,18 Pfg. pro erhaltenes Oktanzahlkilo. Führt man dieselbe Rechnung beim thermischen Verfahren durch, so ergeben sich die Betriebskosten einschl. Amortisation zu Rm 25,--. Die Ausbeute beim thermischen Verfahren beträgt 65 %. Von den 35 % kann man $\frac{1}{3}$, d. h. rund 12 %, als in Form von Gasolen wieder gewinnbares Material rechnen, das mit

30 Rpf. dem Prozeß gutzuschreiben ist, so daß ein wirklicher Verlust von 23 % bleibt, der, mit dem Einsatzpreis multipliziert, pro Tonne Rm 69,--- Aufwendung erfordert, so daß der Gesamtaufwand bei dem thermischen Verfahren Rm 94,---/t beträgt. Die Oktanzahlsteigerung, die bei dem thermischen Verfahren zu erreichen ist, beträgt ca. 30 Oktaneinheiten. Multipliziert man jetzt wieder das Ausbringen von 650 kg mit der Oktanzahlsteigerung von 30, so ergibt sich ein Faktor von 19 500. Dividiert man die vorher errechneten 9 400 Rpf. durch 19 500, so ergibt sich pro Oktanzahlkilo ein Preis von 0,48 Rpf., d. h. ein Preis, der 2,7 mal so hoch liegt wie der bei dem katalytischen Arbeiten errechnete. Durch diesen interessanten Vergleich haben wir, glaube ich, mit aller Deutlichkeit gezeigt, wie interessant das katalytische Verfahren auch für die Oktanzahlverbesserung unter gleichzeitiger Steigerung der Dichte gerade von Synthese-Benzinen ist. Die Bedeutung des Verfahrens liegt also in zweierlei Richtung, einmal in der Richtung der Herstellung reiner, hochwertiger Aromaten und andererseits in der Richtung der Verbesserung der Benzine sowohl nach Oktanzahl wie nach Dichte.

Ähnlich wie das katalytische Spaltverfahren wurde auch das Aromatisierungsverfahren in der Anwendbarkeit auf Erdölprodukte von uns untersucht. Es kamen mehrere Benzine verschiedener Herkunft zum Einsatz. Sowohl nach dem Reforming-Verfahren, das ja im wesentlichen auf eine OZ-Steigerung hinarbeitet, als auch auf dem Wege der Herstellung reiner Aromaten erwies sich das Verfahren als auf Erdölprodukte anwendbar. OZ-Steigerung und Ausbeute waren so befriedigend, daß wir durchaus die Überzeugung gewonnen haben, daß das Aromatisierungsverfahren auch für diese Produkte durchaus interessant erscheint. Die Möglichkeit der Herstellung von reinen Aromaten hängt bei den Erdölprodukten weit mehr als bei den Fischer-Benzinen von der Zusammensetzung der Naturprodukte ab, doch kann sie nach unseren Arbeiten für eine Reihe von natürlich vorkommenden Benzinen schon durchaus beachtet werden.

gez. R o t t i g

Martin weist darauf hin, dass bei Berücksichtigung der Kriegsumstände und der damit gebotenen Sparsamkeit an Rohstoffen eine Entscheidung zwischen Reforming und katalytischer Umwandlung immer zugunsten des letzteren Prozesses ausfallen muss. Aber auch darüber hinaus bietet die katalytische Umwandlung wie aus den Schlussergebnissen zu entnehmen ist, noch Vorteile.

Grimme fragt an, ob bei Einsatz von C_5 -Kohlenwasserstoffen 5er-Ringe entstehen. Er selbst hat bei diesen Versuchen keinen Erfolg gehabt und nur eine Dehydrierung feststellen können, obwohl verschiedene Kontakte eingesetzt wurden. Rottig konnte auch keine 5er-Ringschliessung feststellen, wohl wurde beobachtet, dass beim Verarbeiten von Erdölprodukten, die 5er-Ringe enthalten, starke Kohlenstoffabscheidungen eintreten.

Löpmann weist auf die hohen Anlagekosten hin und fragt an, ob auch Anlagen mit kleinerem Jahresdurchsatz als die vorgesehenen 23 000 tate unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten gebaut werden können. Hierauf entgegnet Rottig, dass wohl auch kleinere Anlagen wirtschaftlich arbeiten, dass aber je grösser der Durchsatz, desto einfacher der Betrieb ist. Weittenhiller und Martin befürworten eine Zusammenlegung der Ausgangsprodukte der Synthesewerke im Ruhrgebiet, die in einer gemeinsamen Anlage verarbeitet werden könnten. Damit kann einmal eine grössere Anlage errichtet und ferner Bedienungspersonal eingespart werden, eine Frage, die auch nach dem gewonnenen Krieg berücksichtigt werden muss.

Schwenke fragt an, ob nicht eine vorherige Trennung der Produkte in die einzelnen Kohlenwasserstoffe und die getrennte Verarbeitung dieser Fraktionen wünschenswert ist. Martin bejaht dies und weist darauf hin, dass die C_7 und C_8 -Fraktion zyklisiert werden soll, während die C_9 bis C_{12} -Fraktion der katalytischen Spaltung zuzuführen wären. Diese Fragen sind wohl in der Planung begriffen aber noch nicht spruchreif, da die RCH vorerst noch andere kriegswichtige Aufgaben verwirklichen muss.

Weittenhiller betont, dass nach den vorliegenden Unterlagen die Kosten des RCH-Verfahrens absolut tragbar und geringer sind als die Kosten des in Waldenburg zurzeit durchgeführten IG-Verfahrens, bei dem angeblich das Toluol den 2-3fachen Betrag des Normalpreises kostet.