

4/17/6

3448 - 30/5.01 - 92

Geheim!

B e s c h r e i b u n g

der Herstellung von Fliegerbenzin nach dem Verfahren
der Ruhrchemie Aktiengesellschaft.

Planung der Anlage der Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
in Oberhausen-Holten.

Methoden der Flugbenzinerzeugung.

Die Produkte der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese erscheinen auf den ersten Blick wenig geeignet für die Herstellung von Hochleistungsflugbenzinen. Bekanntlich sind die Kohlenoxydhydrierungsprodukte gradkettige paraffinische bzw. olefinische Kohlenwasserstoffe. Die Oktanzahl ist daher niedrig und es ist in keiner Weise möglich, Teile der durch Kohlenoxydhydrierung hergestellten Produkte direkt als Fliegerbenzin zu verwenden. Allerdings erscheinen die große Reinheit und der klare Aufbau der Kohlenoxydhydrierungsprodukte als besonders interessant für spezielle katalytische Verarbeitungen. Es erschien zweckmäßig, zu untersuchen, ob irgendwelche der bisher in der Erdölverarbeitung entwickelten Verfahren zur Herstellung von Hochleistungskraftstoffen sich direkt für die Herstellung von Fliegertreibstoffen aus den Produkten der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese eignen.

Die Herstellung des Fliegerbenzins ist diktiert von der schnellen Entwicklung der Flugzeugmotortypen. Anfangs wurden aus den natürlich vorkommenden Rohölen geeignete Benzine herausdestilliert. Da die Qualitätsanforderungen hinsichtlich Klopfestigkeit nicht besonders hohe waren und der Bedarf, gemessen an der zur Verfügung stehenden Auswahl an Erdölprodukten, sehr klein war, gelang es, verhältnismäßig leicht genügende Mengen geeigneter Benzine auf

- 2 -

diese primitivste Weise zu gewinnen.

Als erster Fortschritt kann die Zugabe von Bleitetraäthyl als Klopffzahlerhöhendes Mittel zu diesen Flugzeugbenzinen angesehen werden.

Schon bald aber genügten die Mengen und auch besonders die Qualitäten dieser straight-run-Benzine nicht mehr den wachsenden Anforderungen. Als nächste große Quelle für Benzine wesentlich höherer Qualität standen in den Erdölgebieten, die auch wieder am Bedarf gemessen, unbeschränkte Quantitäten von Spaltgasen zur Verfügung. Aus diesen Spaltgasen kann man im wesentlichen nach 4 verschiedenen Methoden hochwertige Benzine erzeugen. Man verwendet in sämtlichen Fällen die C_4 -Kohlenwasserstoffe. In den Spaltgasen sind n-Butan, iso-Butan, n-Butylen und iso-Butylen enthalten. Das n-Butylen tritt sowohl als 1- wie auch als 2-Butylen auf.

Aliphatische, verzweigte Benzine.

1.) Kaltsäure-Polymerisation.

Für die Gewinnung geeigneter Benzine durch Verarbeitung dieser C_4 -Fraktion stand wohl als erster Prozeß die sogenannte Kaltsäure-Polymerisation zur Verfügung. Nach diesem Verfahren wird mit einer ca. 70%igen Schwefelsäure von normaler Temperatur durch einen intensiven Waschprozeß das iso-Butylen absorbiert. Die Säure wird dann in einem Schnellstromerhitzer auf ca. $100^{\circ}C$ erhitzt und sofort wieder abgekühlt. Durch diese Erhitzung polymerisiert das absorbierte iso-Butylen im wesentlichen zu iso-Octylen, das dann durch Hydrierung zu iso-Octan weiter verarbeitet werden kann. Das iso-Octan darf heute noch als hochwertigster Flugtreibstoff gelten.

2.) Heißsäure-Polymerisation.

Neben dem Kaltsäure-Prozeß wurde der Heißsäureprozeß entwickelt. Bei dem Heißsäureprozeß wird mit

einer etwa 72 - 75%igen Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 80°C das Butylengemisch behandelt. Hierbei wird nicht nur das iso-Butylen sondern auch das n-Butylen angegriffen. Der Vorteil des Prozesses ist, daß die Ausbeute an hochwertigen Polymerisaten wegen der Mitpolymerisation des n-Butylens wesentlich größer ist als beim Kaltsäureprozeß. Die entstehenden Polymerisate müssen zwecks Verarbeitung auf Fliegerbenzin hydriert werden. Die Hydrierung wird durchgeführt, weil einmal dadurch ein gegen Oxydation und damit gegen Harzbildung stabiles Benzin entsteht, andererseits aber auch, weil die stark verzweigten C₈-Kohlenwasserstoffe in gesättigtem Zustand nach Zugabe von Bleitetraäthyl höhere Oktanzahlen haben als in ungesättigtem.

3.) Phosphorsäure-Kontakte.

Ein weiterer Fortschritt wurde durch die Polymerisation über Phosphorsäurekontakten, die auf festen Trägermaterialien angeordnet sind, erzielt. Bei sehr vorsichtiger Polymerisation der C₄-Fraktion bei tiefen Temperaturen und Drucken von ca. 50 atü gelingt es, aus dem iso-Butylen praktisch reines iso-Octylen zu erhalten. Normalerweise wird aber in den Erdölanlagen so gearbeitet, daß auf ein iso-Butylen etwa 1,1 n-Butylen mitpolymerisiert werden. Die so erhaltenen Polymerisate weisen nach der Hydrierung ohne Bleizusatz eine Oktanzahl von ca. 92 bis 94 auf. Mit Blei werden Oktanzahlen von über 100 erreicht. Diese Polymerisate gelten als sogenanntes technisches iso-Öktan.

4.) Alkylierung.

In einer noch neueren Entwicklungsstufe ist es gelungen, die Ausbeute an hochwertigen Benzinen dadurch wesentlich zu erhöhen, daß man das in den C₄-Fraktionen enthaltene iso-Butan, das bei den bisher geschilderten Prozessen praktisch unangegriffen blieb, mit in Reaktion

brachte. Der Prozeß, der hierfür entwickelt ist, wird als "Alkylation" bezeichnet. In ihm werden große Mengen iso-Butan mit verhältnismäßig kleinen Mengen n-Butylen bei Zimmertemperatur mit sehr großen Mengen 95 %-iger Schwefelsäure behandelt. Bei richtiger Abstimmung der Konzentration des iso-Butans zu der des n-Butylens wird auf 1 Teil Olefin etwa 1 Teil iso-Butan verbraucht; es entsteht bei diesem Prozeß direkt technisches iso-Oktan mit einer Oktanzahl von ca. 94.

Kombiniert man diesen Prozeß, beispielsweise mit der Kaltsäurepolymerisation, oder je nach der Konzentration des n-Butylens auch mit der Heißsäurepolymerisation so kann eine weitgehende Aufarbeitung der C₄-Fraktion in einem allerdings komplizierten und kostspieligen technischen Prozeß erreicht werden. Liegt z.B. ein Gemisch vor, daß aus 12 % iso-Butylen, 33 % n-Butylen, 21 % iso-Butan und 34 % n-Butan besteht, so kann man (der Einfachheit halber wird mit 100 % Ausbeute gerechnet) bei der Anwendung des Kaltsäureprozesses 12 % iso-Oktan gewinnen, während 88 % ungenutzt bleiben. Durch Anwendung des Heißsäureprozesses oder durch Anwendung der Phosphorsäurepolymerisation können ca. 24 % technisches iso-Oktan gewonnen werden. Wendet man aber auf dieses Gasgemisch beispielsweise erst den Heißsäureprozeß und dann die Alkylation an, so können aus 12 % iso-Butylen und 12 % n-Butylen beim Heißsäureprozeß 24 % iso-Oktan gewonnen werden, und im Alkylation-Prozeß können die restlichen 21 % n-Butylen mit den 21 % iso-Butan zu 42 % technischem iso-Oktan umgesetzt werden, so daß die ganzen Olefine und das iso-Butylen aufgebraucht werden und nur das n-Butan in einer Menge von 34 % übrigbleibt. Eine solche Kombination ist in den Erdölgebieten beispielsweise Amerikas in vielen Fällen durchaus möglich und wird auch durchgeführt, weil hier ja die verschiedensten C₄-^{man}Quellen zur Verfügung stehen und damit durch entspre-

chende Disposition bzw. entsprechenden Zukauf die in einer Anlage anfallenden C_4 -Mengen entsprechend ihrem Verhältnis iso-Butylen zu n-Butylen zu iso-Butan abstimmen kann. Es sei nur ergänzend erwähnt, daß es natürlich auch noch möglich ist, das n-Butan weiter zu verarbeiten, indem ein moderner Dehydrierungsprozeß eingeschaltet wird.

Der Prozeß der Alkylierung hat besonderes Interesse im Zusammenhange mit den neuerdings von den Amerikanern entwickelten katalytischen Spaltverfahren. Bei diesen Verfahren fallen ca. 50 - 60 % der C_4 -Fraktion als gesättigte Kohlenwasserstoffe an, die zu etwa 80 % aus iso-Butan bestehen. Diese unverhältnismäßig großen iso-Butan-Mengen können durch den Alkylation-Prozeß in wertvolle Treibstoffe überführt werden, da die entsprechend ergänzenden Mengen n-Butylen wohl in allen amerikanischen Anlagen, in denen eine katalytische Spaltung arbeitet, aus anderen thermischen Spaltanlagen zur Verfügung stehen.

Es sei darauf verzichtet, weitere Verfahren, beispielsweise das besonders von der Philipps entwickelte Verfahren der Anlagerung von Äthylen unter hohen Drucken und verhältnismäßig hohen Temperaturen an iso-Butan zur Herstellung von iso-Hexan, näher zu schildern. Die vorstehenden Verfahren sind lediglich aufgeführt worden, weil sie mit dem im Nachfolgenden beschriebenen neuen Prozeß der Ruhrchemie Aktiengesellschaft eine gewisse Verwandtschaft aufweisen.

Aromatenhaltige Flugbenzine, Hochdruckhydrierung.

Wie aus der Besprechung der in der Erdölindustrie heute üblichen Verfahren zur Erzeugung von Hochleistungskraftstoffen hervorgeht, gehen diese Verfahren immer wieder auf das in den Spaltgasen vorhandene iso-Butylen bzw. auf das sowohl in Spaltgasen als auch in Erdgasen vorkommende iso-Butan zurück. Alle die genannten Verfahren sind von der Seite der Fliegerbenzin-qualität her gesehen dadurch gekenn-

zeichnet, daß die in ihnen erzeugten Benzine rein aliphatischer Natur sind. Weiterhin werden aber auch Fliegerbenzine in steigendem Maße auf rein synthetischem Wege hergestellt, und zwar bisher ausschließlich durch die Hochdruckhydrierverfahren. Je nach der Führung der Verfahren und nach der Qualität der Ausgangsstoffe (Steinkohle, Braunkohlenteer, Steinkohlenteer) werden verschiedene Flugbenzintypen erhalten, die als gemeinsames Charakteristikum haben, daß sie nicht rein aliphatischer sondern gemischt-aliphatischer-aromatischer-naphtenischer Natur sind.

Allgemeine Bemerkungen über das Ruhrchemie-Verfahren.

Aus der in Anlage 1 beigelegten Aufteilung der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Produkte, wie sie in der Niederdruck-Synthese bzw. in der Mitteldruck-Kreislauf-Synthese anfallen, ist der Aufbau der Gesamtprodukte aus den Einzelkohlenwasserstoffen, aufgetragen mit steigender C-Zahl, ersichtlich. Wesentliche iso-Gehalte treten weder in den paraffinischen noch in den olefinischen Anteilen der Fraktion auf. Somit entfällt die Möglichkeit, die oben geschilderten Verfahren der Erdölindustrie direkt auf das Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Verfahren anzuwenden.

Wir haben, um möglichst allen Anforderungen gerecht werden zu können, die katalytische Verarbeitung in der Richtung der Hochleistungstreibstoffe in zwei wesentlich verschiedenen Marschlinien verfolgt, und zwar

- 1.) in der Richtung der Herstellung hochwertiger Aromaten durch katalytische Cyclisierung und
- 2.) in der Richtung der Herstellung stark verzweigter Aliphaten durch ein besonderes Verfahren der katalytischen Spaltung.

a) Aromatisierung.

Da von Seiten des R.L.M. der klare Wunsch geäußert worden ist, vorläufig ein aromatenfreies Hochleistungsbenzin herzustellen, so sei der erste Weg nur der Vollstän-

- 7 -

digkeit halber erwähnt und kurz geschildert. Es gelingt, aus den C₇- bis C₁₀-Fraktionen der Ruhrchemie - Fischer - Tropsch - Synthese fast reine Aromaten herzustellen. Der Gang ist etwa der, daß diese Fraktionen in die Einzelkohlenwasserstoffe aufgeteilt werden.

Aus der beigelegten Siedekurve ersieht man, daß für diesen Arbeitsgang die Fischer-Produkte ganz besonders geeignet sind. Wie der treppenförmige Aufbau der Siedekurve zeigt, ist es verhältnismäßig leicht, die Kohlenwasserstoff-Gruppen mit gleicher Molekülzahl, also C₆-, C₇, C₈ usw., rein darzustellen. Hierdurch zeichnen sich die Produkte der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese vor allen natürlichen oder durch Hochdruckhydrierung hergestellten Kohlenwasserstoffen aus. Die Einzelkohlenwasserstoffe werden dann einem katalytischen Aromatisierungsprozeß unterworfen, bei dem Aromaten entstehen, die die gleiche Kohlenstoffzahl haben wie die eingesetzten paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Im einfachen Durchgang durch die Kontaktkammern gelingt eine etwa 50%ige Aromatisierung. Die nicht umgesetzten paraffinischen Kohlenwasserstoffe werden von den Aromaten abgetrennt. Dies gelingt zumindest bei den niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen durch eine sorgfältig fraktionierte Destillation. Bei den höher siedenden Kohlenwasserstoffen müssen etwas kompliziertere Verfahren angewendet werden, die aber mit ausgezeichneter Ausbeute und nicht hohem Kostenaufwand durchführbar sind. Die so erhaltenen reinen Aromaten haben den Vorteil tiefen Stockpunktes und bewähren sich beispielsweise als Zumischkomponente zu hydrierten, nicht ausreichend verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Durch die Zumischung der Aromaten wird die Überladefähigkeit dieser Kohlenwasserstoffe, insbesondere im fetten Gebiet, gesteigert. Es sei auch erwähnt, daß dieser Prozeß der Aromatisierung besonders interessant ist, da es gelingt, nach ihm aus der C₇-Fraktion der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Produkte ein äußerst reines Toluol herzu-

stellen, das für die Sprengstofferzeugung hervorragend geeignet ist.

Ein Grund, weswegen diese Prozesse in dem vorliegenden Zusammenhange erwähnt werden, ist der, daß wir die technische Entwicklung des Aromatisierungs- und des katalytischen Spaltprozesses bewußt so gelenkt haben, daß es mit verhältnismäßig kleinen ergänzenden Mitteln möglich ist, die Anlage der katalytischen Spaltung in eine Anlage zur Herstellung von Aromaten zu verwandeln. Die grundsätzlichen Teile der Anlage sind die gleichen. Selbstverständlich sind die Kontakte, die Aufenthaltsdauern und eine Reihe ergänzender Apparaturen bei beiden Anlagen verschieden.

b) Katalytische Spaltung.

Der zweite von uns beschrittene Weg zur Herstellung von Hochleistungskraftstoffen war, wie schon oben erwähnt, der Weg in Richtung der stark verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe durch ein besonderes Spaltverfahren. Eine thermodynamische Prüfung ergibt, daß es fast als Unmöglichkeit anzusehen ist, länger-kettige Kohlenwasserstoffe katalytisch zu isomerisieren, da die Gleichgewichte bei steigender Temperatur sich zur Seite der gradkettigen Kohlenwasserstoffe sehr stark verschieben und bei tiefer Temperatur arbeitende Katalysatoren bekanntlich immer große Schwierigkeiten bieten. Es ist zwar bekannt, daß beispielsweise Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid in Gegenwart von Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff isomerisierend wirken, im wesentlichen bleibt aber die Isomerisierung bei der Verschiebung einer Methylgruppe in die Seitenkette stehen. Die Oktanzahlerhöhung ist daher gering. Neben dieser Isomerisierung treten auch bei tiefen Temperaturen schon starke Spaltungen auf und hauptsächlich ist der Kontaktverbrauch, wie eigene und fremde Nachprüfungen ergaben, ein sehr hoher.

Wir entschlossen uns daher, den radikalsten Weg

zu gehen, nämlich die gradkettigen, paraffinischen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe zunächst zu kleinen Spaltstücken abzubauen, um ab dann mit diesen Spaltstücken wieder Benzinkohlenwasserstoffe aufzubauen. Hierbei mußte erreicht werden, daß dieser Abbau unter Isomerisierung verlief, daß ferner die Abbauprodukte möglichst ihren Schwerpunkt in der C_4 -Fraktion hatten und daß sie möglichst ungesättigter Natur waren, damit ein leichter Wiederaufbau zu den gewünschten Hochleistungstreibstoffen durchgeführt werden konnte. Unerwünscht wäre es aus technischen Gründen gewesen, große Mengen iso-Butan zu bekommen, wie das beispielsweise beim Houdry-Prozeß der Fall ist, denn iso-Butan hat sich bisher mit guter Ausbeute nur nach dem Prozeß der Alkylation verarbeiten lassen. Dieser Prozeß ist aber ein schwierig zu beherrschender und infolge des hohen Schwefelsäureverbrauches und der bei dem Prozeß auftretenden verhältnismäßig starken Apparaturabnutzung wenig angenehmer technischer Vorgang.

Bei dem hohen Wert der Einsatzprodukte mußten weiterhin die Verluste klein gehalten werden. Versuche, den Abbau der Produkte rein thermisch durchzuführen, ergaben zwar die Möglichkeit, ca. 75 % der eingesetzten Produkte als gasförmige Olefine zu erhalten. Es erwies sich aber, daß diese Olefine zu etwa 60 % aus Äthylen bestanden, das für den Wiederaufbau zu Hochleistungskraftstoffen ungeeignet ist, und daß auch die C_3 - C_4 -Fraktion der Spaltprodukte für die Wiederpolymerisation wegen des Fehlens von iso-Butylen und der Anwesenheit doppelt ungesättigter Produkte nicht besonders geeignet war. Die bisher entwickelten katalytischen Spaltprozesse schienen gleichfalls nicht besonders geeignet für die Lösung der Aufgabe. Bei diesen Spaltprozessen, deren hervorragendster Vertreter der Houdry-Prozeß ist, ist der Hauptwert gelegt worden auf die Erreichung großer Flüssigausbeuten. So wird beispielsweise in der Beschreibung des Houdry-Prozesses von M.G. van Voorhuis, National-Petroleum-News 1939

S. 56 ff., angegeben, daß man 96 % Flüssigausbeute bekommt.

Houdry-Resultate.

Die bei der Houdry-Spaltung entstehenden Benzine sind keinesfalls als Hochleistungsbenzine anzusprechen. Eine typische Ausbeute, wie sie bei Houdry-Prozessen erreicht werden kann, ist in "The Oil and Gas Journal" 37, Nr. 28, vom 24.11.38, veröffentlicht worden. Hiernach können bei entsprechender Umrechnung der dort angegebenen Zahlen beispielsweise aus 100 Teilen Mid-Kontinent-Gasöl, das von 213°C bis 346°C siedet und ein spez. Gewicht von 0,836 aufweist, bei 75 %iger Aufspaltung in dreifachem Durchgang, 58 Teile Benzin gewonnen werden. Auf das Ausgangsprodukt bezogen sieden etwa 49 Teile im Siedebereich des Fliegerbenzins, d.h., bis 165°C. Als stabilisiertes Benzin wird man etwa 45 Teile erwarten können. Diese 45 Teile haben eine Oktanzahl von ca. 77 und gehen nach Zugabe von 1,06 ccm Blei auf eine Oktanzahl von ca. 90. Das gleichzeitig anfallende Gas enthält in der C₄-Fraktion zwischen 56 und 58 % gesättigte Kohlenwasserstoffe, zwischen 16 und 24 % n-Butylen und nur 5 - 18 % iso-Butylen, d.h., die Herstellung wirklich großer Mengen hochwertiger Fliegerbenzine mit Oktanzahl 100 nach Zugabe von Blei ist auf der Basis des Houdry-Prozesses nach diesen Angaben nicht möglich. Ferner ist charakteristisch, daß nur eine 75%ige Aufspaltung erfolgt, denn bekanntlich wird von den amerikanischen Firmen immer wieder empfohlen, in den katalytischen Spaltanlagen nicht zu 100 % aufzuspalten, da durch die Rezirkulierung der Crackstock immer schwerer katalytisch aufspaltbar wird.

Die sorgfältige Durcharbeitung eines katalytischen Spaltprozesses, der in wesentlichen Punkten auf die besonderen Eigenschaften der Fischer-Produkte abgestimmt ist, ergab aber trotzdem die Möglichkeit, die gestellte Aufgabe weitgehend in der gewünschten Richtung zu lösen.

Ruhrchemie-Resultate.

Bei dem nunmehr von der Ruhrchemie Aktiengesellschaft zur technischen Reife entwickelten katalytischen Spaltverfahren gelingt es, die Produkte der Kohlenoxydhydrierung vollständig aufzuspalten, wobei im einfachen Durchgang ca. 40 % Aufspaltung erreicht werden. Man muß also mit einem 2,5-fachen Rücklauf fahren, der, verglichen beispielsweise mit thermischen Spaltverfahren, als durchaus normal bzw. sogar niedrig anzusehen ist. Ein schwer aufspaltbarer, für die weiteren katalytischen Verarbeitungen unbrauchbarer Anteil entsteht nicht. Neben Benzin, C₃- und C₂-Kohlenwasserstoffen entstehen hauptsächlich C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe, und zwar erhält man ca. 50 Gew. % der eingesetzten Kohlenwasserstoffe in dieser Siedelage. Diese C₄-C₅-Kohlenwasserstoffe sind zu über 90 % ungesättigt und können mit guten Ausbeuten in Hochleistungskraftstoffe übergeführt werden, wie sie z. Zt. unter der Bezeichnung "G 49" der D.V.L. und den Erprobungsstellen der Luftwaffe Rechlin und Travemünde zur Prüfung vorliegen. Besonders interessant ist, daß es nach dem Ruhrchemie-Prozeß gelingt, selbst verhältnismäßig niedrig siedende Kohlenoxydhydrierungsprodukte, nämlich die Fraktionen bis herunter zur C₈-Fraktion, in der genannten Form zu verarbeiten, ohne daß hierbei die Ausbeute an den wertvollen C₄-C₅-Kohlenwasserstoffen leidet bzw. die Gesamtausbeute sich verschiebt.

Arbeitsschema.

Der Arbeitsgang sei anhand des beiliegenden Schemas näher erläutert. Aus einer Tankanlage werden die zu spaltenden Produkte in Einsaugetanks, in denen etwa der jeweilige Tageseinsatz gestapelt wird, übergeführt. Die Einsaugetanks sind in Wechselschaltung vorgesehen. Aus den Einsaugetanks geht das Material durch einen Vorwärmofen. Der Ofen ist zweistufig ausgebildet. Er hat die Aufgabe, einmal das aus den Einsaugetanks kommende Frischprodukt auf die

Reaktionstemperatur von ca. 500°C vorzuwärmen, andererseits wird in diesem Ofen aber auch der beim einmaligen Durchgang durch die Kontaktkammern nicht aufgespaltene Anteil des Einsatzproduktes, der sogenannte Crackrücklauf, aufgewärmt. Es war notwendig, hierfür einen besonderen Ofenteil getrennt von der Vorwärmung des Frischmaterials zu entwickeln, um die Möglichkeit zu bekommen, aus dem Rücklaufmaterial bei der Spaltung etwa gebildete Harzanteile in einer in den Vorwärmgang geschalteten Flashkammer durch Kondensation zu entfernen. In Mischung mit dem Frischprodukt würde das nicht gelingen, da das Frischprodukt sehr hochsiedende Paraffine enthält, die mit dem Harzanteil abgeschieden werden würden. Die Möglichkeit einer solchen Aufspaltung ist dadurch gegeben, daß der Rücklauf aus der Spaltanlage einen verhältnismäßig niedrigen, meist bei etwa 300°C liegenden Siedeschluß hat, während die als Frischeinsatz eingesetzten Paraffine unter normalen Bedingungen bis herauf zu 600°C sieden. Zur besseren Verdampfung dieser schwer siedenden Anteile im Frischeinsatzvorwärmer kann Dampf zugegeben werden. Die verdampften Benzine gehen dann durch eine Mischkammer. In der Mischkammer werden die Benzine mit großen Mengen Dampf, und zwar etwa dem 5- bis 10-fachen Volumen des Benzindampfes, gemischt. Mit diesem Dampf gemischt treten sie in die Reaktorkammern ein. Die Reaktorkammern sind besonders ausgebildete Behälter, in denen der Kontakt ruht. Der Eintritt der Benzindämpfe erfolgt oben; durch ein Steigrohr verlassen die Dämpfe die Reaktorkammern. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen von ca. 500°C. Der in den Mischkammern zugemischte Dampf wird in vor den Mischkammern befindlichen Röhrenerhitzern, meist auf eine etwas über Reaktionstemperatur liegenden Temperatur, vorgewärmt. Die Reaktionswärme der Spaltung, die ja bekanntlich ein endothermer Vorgang ist, wird zum kleinen Teil durch die Überhitzungswärme des Dampfes gedeckt. Das Benzin-Dampf-Gemisch geht nach den Reaktionskammern durch Abhitzeessel, in denen es auf ca. 250°C abgekühlt wird, unter Erzeugung einer entsprechenden Menge Dampf.

- 13 -

Wesentlich ist, daß die Kontakte sich während der Reaktion mit Kohlenstoff bedecken, so daß nach einer gewissen Zeit ein Ausbrennen des Kohlenstoffs erforderlich wird.

Diese Ausbrennung des Kohlenstoffs ist der technische Punkt, der bei der Entwicklung der meisten katalytischen Spaltverfahren sehr große Schwierigkeiten bereitet. In der genannten Arbeit von Voorhuis über den Houdry-Prozeß ist eine interessante Schilderung, wie die Houdry-Gesellschaft diese Ausbrennwärmen beherrscht. In den Reaktionskammern sind Kühlsysteme angeordnet. Diese Kühlsysteme werden beschickt mit einer umlaufenden Salzschnmelze. Die Salzschnmelze nimmt während der Ausbrennung die Überschußwärme auf und gibt sie an entsprechenden Stellen der Anlage wieder zu Vorwärmzwecken usw. ab. Die Ausbildung des Kühlsystems ist

außerordentlich schwierig, da es ja bei sehr hohen Temperaturen arbeitet, und konnte nur durch die Aufwendung sehr großer Mittel technisch befriedigend gelöst werden. Eine andere Lösung hat beispielsweise die Kellogg zusammen mit der Standard gefunden, indem sie den Kontakt nicht ruhend, sondern bewegt anordnet. Der Kontakt wandert also durch die Reaktionskammer durch, wird von einem Transportsystem erfaßt, in eine Ausbrennkammer gebracht und von hier nach entsprechender Kühlung wieder in die Reaktionskammer zurückgeführt.

Bei dem Ruhrchemie-Verfahren sind diese Aufgaben, wir möchten sagen, mehr chemisch gelöst worden, indem nämlich Reaktionsbedingung und Kontaktqualität so aufeinander abgestimmt wurden und so auf die eingesetzten Produkte abgeglichen wurden, daß die bei der Ausbrennung jeweils entstehende Wärme gerade ausreicht, um den wesentlichen Wärmebedarf der katalytischen Spaltung zu decken. Die zur Ausbrennung nach der Reaktionsperiode erforderliche Luftmenge ist praktisch gegeben durch die Geschwindigkeit, mit der bei den entsprechenden Temperaturen der abgeschiedene Kohlenstoff am Kontakt verbrennt. Die Ausbrennperiode nimmt einschließlich Vorbereitung zur Ausbrennung und Wiedervorberei-

tung zur Reaktion etwa halb so viel Zeit in Anspruch wie die Reaktionsperiode. Man sieht auch hierin einen wesentlichen Unterschied zu den Houdry-Anlagen. Bei den Houdry-Anlagen ist die Reaktionszeit und Ausbrennzeit etwa gleich und es wird noch einmal die Zeit der Ausbrennung gebraucht für die zwischen Ausbrennung und Reaktion notwendigen Zwischenausblasperioden.

Die Anlage nach dem Ruhrchemie-Verfahren ist aus den oben ausgeführten Gründen daher wesentlich einfacher als die bisher entwickelten katalytischen Spaltverfahren und daher auch technisch sehr zuverlässig. Sie braucht keinen bewegten Kontakt; die Umwälzung einer Kontaktmasse bei 500°C ist sicher nur als eine Art Notlösung anzusprechen. Sie kann auch auf die komplizierten und teuren Kühlsysteme der Houdry-Anlagen verzichten. Daher ist es möglich, die Ruhrchemie-Anlagen verhältnismäßig billig auch für kleine Leistungen zu erstellen, während die Houdry-Anlagen nur für sehr große Leistungen empfohlen werden. Die für die Ausbrennung erforderlichen Luftmengen werden in denselben Erhitzern wie der Dampf vorgewärmt und geben ihre Wärme an dieselben Dampfkessel ab wie die aus der Reaktion kommenden Gase. Die Umsteuerung von Reaktion auf Luft, die unter Zwischenausblausung mit Dampf erfolgt, geschieht durch eine vollautomatische Steuerungsanlage, die auf elektrisch pneumatischem Wege arbeitet. Über eine Schaltwalze werden elektrisch Kontakte betätigt, die ihrerseits wieder durch Magnetsteuerung Ventile freigeben, über die ein pneumatisches Medium, beispielsweise Drucköl, die eigentlichen Steuerschieber betätigt. Diese elektrisch-pneumatische Anlage gestattet, durch entsprechende Rückmeldevorrichtungen eine technisch absolute Sicherheit der Schaltung auszubauen.

Es ist nunmehr noch über die Weiterverarbeitung der Produkte zu sprechen. Aus den Abhitzkesseln gelangt das Wasserdampf-Kohlenwasserstoff-Gemisch in eine Kühlanlage, die unter Berücksichtigung der korrodierenden Eigenschaften der mit dem Dampf kondensierenden geringen Mengen Fettsäu-

ren als Berieselungskühler ausgebildet ist. Die Kühlung erfolgt durch umlaufendes, indirekt gekühltes und durch Alkalizugabe auf einem bestimmten P_H -Wert gehaltenes Wasser. In einer Nachkühlung, die als indirekte Kühlung arbeitet, werden praktisch nur noch reine Kohlenwasserstoffdämpfe niedergeschlagen. Aus der Kühlanlage gelangen die flüssigen Kohlenwasserstoffe in eine Fraktionierung, während die gasförmigen Kohlenwasserstoffe über einen Gasometer zu einer Kompressorstation laufen. In einer 1. Kolonne wird in der Fraktionieranlage am Boden der Kolonne der Crackrücklauf abgezogen. In einer Seitenkolonne wird ein als Zusatz zum Autobenzin dienendes Schwärbenzin erhalten. Am Kopf der Kolonne gehen die C_7 - und niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe ab. Diese Kohlenwasserstoffe werden - gemischt mit den Kondensaten aus der 1., bei etwa 10 atm. arbeitenden Kompressorstufe - in einer zweiten Druckdestillation in C_6 - C_7 -Bodenprodukt und C_3 - C_4 - C_5 -Kopfprodukt getrennt. Das Kopfprodukt geht gemischt mit dem Kompressorkondensat aus der zweiten 35 atm. Stufe in eine 3. Kolonne, in der als Bodenprodukt C_5 und als Kopfprodukt C_3 C_4 abgenommen werden. Das C_3 C_4 wird dann in einer 4. Kolonne in C_3 einerseits und C_4 andererseits unterteilt. Das reine C_5 und das reine C_4 gehen in eine besonders ausgebildete Polymerisation, wo die Kohlenwasserstoffe über fest angeordneten Kontakten polymerisiert werden. Es ist besonders überraschend, daß es gelingt, das C_5 zu hochwertigen, im Siedebereich der Fliegerbenzine siedenden Kohlenwasserstoffen zu polymerisieren, ohne zu viel hochsiedende Produkte zu bekommen. Nach der Polymerisation werden die Polymerisate in einer Destillation erstens auf den richtigen Reiddruck und zweitens auf das richtige Siedende eingestellt. Sie gehen dann weiter in eine Hydrieranlage. Nach der Hydrieranlage gelangen sie jedes besonders in Lagertanks und aus den Lagertanks werden sie dann zum fertigen Fliegerbenzin gemischt.

Zusätzliche Verfahren der Isomerisierung.

Um die Menge des Fliegerbenzins weiter zu erhöhen, werden auch die aus der Primärsynthese stammenden C₄-C₅-Kohlenwasserstoffe herangezogen. Durch die besondere Ausbildung der Primärsynthese als Kreislaufsynthese ist es gelungen, diese Kohlenwasserstoffe in stark ungesättigter Form zu erhalten. Der Olefingehalt dieser Fraktionen beträgt ca. 70 - 75 %. Es ist weiterhin gelungen, die Olefine dieser Fraktionen, die ja als gradkettige Olefine nicht unmittelbar für die Polymerisation zu Fliegerbenzin geeignet sind, zu isomerisieren. Die Isomerisierung der C₅-Kohlenwasserstoffe gelingt in verhältnismäßig einfacher Weise dadurch, daß man sie dem Einsatzprodukt für die katalytische Spaltung zufügt. Hierbei tritt über dem besonderen Kontakt, der für die katalytische Spaltung angewendet wird, eine Isomerisierung zu etwa 50 % der eingesetzten Olefine ein. Die C₄-Isomerisierung erfolgt in einer kleinen besonderen Anlage, in der die C₄-Kohlenwasserstoffe nach Erhitzung auf ca. 350°C über einen von uns entwickelten besonderen Kontakt geleitet werden, wobei etwa 40 % des n-Butylens in iso-Butylen verwandelt werden. Die C₅-Kohlenwasserstoffe fallen unmittelbar mit den C₅-Kohlenwasserstoffen, die bei der katalytischen Spaltung entstehen, zusammen an. Die C₄-Kohlenwasserstoffe werden nach der Isomerisierung den C₄-Kohlenwasserstoffen aus der Spaltanlage zugefügt. Bei dem zurverfügungstehenden Anfall an Primärprodukten sind auf diese Weise ca. 12 000-t Hochleistungskraftstoffe der jetzt zur Prüfung vorliegenden Qualität zu erwarten.

Mengenplanung.

Es ist nun noch über die bei der Ruhrbenzin A.-G. vorgesehene Gesamtplanung und die Einordnung der Flugbenzin-erzeugung in diese Gesamtplanung zu sprechen. Mit Schreiben vom 12.4.41 wurde dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau eine Ausarbeitung über die Herstellung von Flugbenzin zugeleitet.

000836

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 17 -

Das Flugbenzin sollte lt. Schreiben des R.L.M. vom 26.9.40 ungebleit eine OZ von 74, gebleit eine OZ von 87 haben. Die Überladekurve sollte 0,5 Einheiten über der VT 702-Kurve liegen. Aus monatlich 2 300 t Einsatz in die katalytische Spaltung zuzüglich monatlich 260 t C₅-Fraktion der Primärerzeugung und 470 t C₃-, C₄ aus der Primärerzeugung sollten monatlich 1 300 t Flugbenzin hergestellt werden. Die 2 300 t Einsatz in die katalytische Spaltanlage stammen aus 4 verschiedenen Quellen.

Die eine dieser Quellen sind die über etwa 320°C siedenden Produkte, die nach der Herstellung der vorgesehenen Mengen Hartparaffin und Tafelparaffin als sogenanntes Kaltpreßöl übrig bleiben. Wir rechnen hier mit einem Anfall von 755 t pro Monat. Die zweite Quelle sind die aus der Oxy-synthese stammenden und dort nicht umgesetzten Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe etwa vom Dieselöl-Siedebereich, d.h., zwischen 180 und 320°C siedend. Die dritte Quelle kommt aus der Schmierölsynthese. Bei der vorgesehenen Planung werden die zwischen 60 und 180°C siedenden Produkte der Primärsynthese in der von der Ruhrchemie entwickelten und bei der Ruhrbenzin durchgeführten Schmierölsynthese auf Schmieröle verarbeitet. Aus 2 110 moto in der Schmierölsynthese eingesetzter Primärprodukte entstehen 1000 moto Schmieröl. Es verbleiben ferner 709 moto Benzine in der Autobenzen-Siedelage. Die außer 175 moto Verlusten noch verbleibenden 226 moto Produkte, die zum Teil aus nicht umgesetzten Primärprodukten, zum Teil aber aus in der Schmierölsynthese gebildeten Polymerisaten bestehen, die zwischen dem Autobenzen und dem Spindelöl siedend, sind die oben erwähnte dritte Quelle für die Gruppe der hochsiedenden Einsatzprodukte für die Flugbenzinherstellung. Viertens werden 104 t über 200°C siedende Schwerbenzine aus der C₃-, C₄-, C₅-Polymerisation in die Spaltanlage zurückgeführt. Im ganzen ergeben sich 2 300 moto Einsatzprodukte in dieser Gruppe.

Außer den über die katalytische Spaltung für die Schmierölsynthese herangezogenen Kohlenwasserstoffen werden noch, wie oben erwähnt, 470 t C₃-C₄-Kohlenwasserstoffe und

- 18 -

260 t C₅-Kohlenwasserstoffe aus der Primärsynthese monatlich für die Flugbenzinerzeugung eingesetzt.

Die in der Spaltanlage entstehenden C₃- C₄- C₅-Kohlenwasserstoffe sowie die aus der Primärsynthese stammenden und evtl. in der Spaltanlage bzw. der Isomerisierung isomeren C₄-C₅-Kohlenwasserstoffe werden getrennt polymerisiert. Die erhaltenen Flüssigtreibstoffe werden in an die Polymerisation angeschlossenen Fraktionieranlagen weiter aufgearbeitet. Die zwischen 60 und 165°C siedenden Polymerisate der C₄- C₅-Kohlenwasserstoffe werden mit dem bis 100°C siedenden Benzin aus der katalytischen Spaltanlage und gewissen Teilen der C₃-Polymerisate gemischt in einer Niederdruckhydrierung hydriert und ergeben dann die in dem beigefügten Schema aufgeführten 1 300 t Fliegerbenzin. Die nicht in diese Hydrierung eingesetzten Polymerisate gehen direkt in das Autobenzin, während die gesättigten C₃- C₄-Kohlenwasserstoffe, die in den Polymerisationen nicht umgesetzt werden, das Treibgas ergeben.

In der Zwischenzeit sind die Anforderungen des R.L.M. an das zu erzeugende Fliegerbenzin wesentlich gestiegen. Es soll nunmehr ein Fliegerbenzin von dem Typ G 49 hergestellt werden, d.h., ein Fliegerbenzin, das nach Zugabe von 1,2 ccm Blei eine OZ von über 100 und eine entsprechend wesentlich verbesserte Überladekurve aufweist. Natürlich ist es nicht möglich, dieses Benzin in der gleichen Menge herzustellen, wie das 87er Benzin.

Das Schema für die Herstellung dieser Benzine ist in einer beigefügten Anlage näher gegeben. 6 250 moto Primärprodukte teilen sich auf in 470 t Gasöl, 2 775 t Benzin, zwischen C₅ und C₁₀ siedend, 1 715 t Dieselöl und 1 290 t Paraffingatsch. Die C₃-Kohlenwasserstoffe der Gasole gehen direkt ins Treibgas, die übrigbleibenden 200 t C₄-Kohlenwasserstoffe gehen über eine Isomerisierung in die C₄-C₅-Polymerisation. Aus dem Benzin werden 440 t C₅-Kohlenwasserstoffe abgezweigt, die über die katalytische Spaltung eingesetzt werden. Weitere 225 t C₅-Fraktion gehen direkt ins Autobenzin, die

C_6 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffe in einer Menge von 2.110 t gehen in die Ölsynthese. In der Ölsynthese fallen 1.000 t Schmieröl an, es entstehen 175 t Verluste. 709 t Benzin aus der Ölsynthese gehen ins Autobenzin und 226 t höher siedender Produkte in die katalytische Spaltung. Das Dieselöl geht in einer Menge von 1715 t in die Oxosynthese. Hier fallen 585 t Oxoprodukte an. 1.215 t nicht umgesetzter Produkte, die vollkommen gesättigt sind, gehen in die katalytische Spaltung. Die 1.290 t Gatsch gehen in die Paraffinfabrik. Hier werden aus ihnen 360 t Hartparaffin und 175 t Tafelparaffin hergestellt. 755 t gehen in die katalytische Spaltung. In die katalytische Spaltung werden außerdem noch 104 t Produkte eingesetzt, die aus der Flugbenzinherstellung stammen und sich aus den über $200^{\circ}C$ siedenden, als Zusatz zum Autobenzin nicht geeigneten, schweren Polymerisaten zusammensetzen. Damit beträgt der Gesamteinsatz in die katalytische Spaltanlage 2.300 t zu spaltender Produkte und 440 t zu isomerisierende C_5 -Fraktion. Aus der katalytischen Spaltung werden die dort anfallenden C_4 -Kohlenwasserstoffe in einer Menge von 600 t und ferner die dort anfallenden C_5 -Kohlenwasserstoffe in einer Menge von 483 t zuzüglich der isomerisierten C_5 -Kohlenwasserstoffe in einer Menge von 440 t in die Polymerisation und Stabilisation eingesetzt. 460 t C_3 -Kohlenwasserstoffe gehen in das Treibgas, 414 t Benzinkohlenwasserstoffe gehen in das Autobenzin. Es entstehen 345 t Verluste, die sich aus Gas und auf dem Kontakt abgeschiedenen Kohlenstoff zusammensetzen. Aus der Polymerisation und Stabilisation gehen 1.499 t in die Flugbenzin-Fertigstellung. Von hier gehen die oben schon erwähnten 104 t über $200^{\circ}C$ siedender Produkte in die katalytische Spaltung zurück. 395 t Produkte, die zum Teil unter 60° , z.T. zwischen 165 und 200° siedend und die einen wertvollen Blendstoff für das Autobenzin darstellen, werden in das Autobenzin abgezweigt. Es bleiben nach der Fertigdestillation und Hydrierung 1000 t Flugbenzin. Die Summe der in das Autobenzin abgezweigten Fraktionen beträgt 1.743 t, die Summe des Treibgases 954 t.

- 20. -

Gegenüber der ursprünglichen Planung ist also die Menge des Flugbenzins um ca. 300 moto vermindert. Entsprechend ist die Treibgasmenge vermehrt. Das Autobenzin erscheint in seinem Anfall etwas herabgesetzt.

Qualitätsdaten.

Zum Abschluß sei noch eine Zusammensetzung der Qualitätsdaten des neuen Ruhrchemie-Ruhrbenzin-Treibstoffes gegeben:

Farbe	blau
d_{20}	0,7135
n_{D20}	1,4024
Reid-Druck	0,3
Jodzahl	< 1
Schwefelgehalt	0
Bombentest	3,0 mg
Siedebeginn	60°C
Siedeende	165°C
T°	{ 10 % 90°C
	{ 50 % 120°C
	{ 95 % 153°C
M.O.Z. ohne Blei	86
" + 0,45 "	99
" + 0,9 "	104
" + 1,2 "	105

Tramm