

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB in der Fassung des Gesetzes vom 21. 7. 31 (RGBl. I S. 241 ff.).
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Weiterführung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschlag.

21. November 1941

Über Fliegerbenzine und ihre Herstellung.

M. Pier.

Einleitung:

Der Vortrag verfolgt das Ziel, in grossen Zügen zu zeigen, wie in Deutschland das Benzin für unsere Luftwaffe beschafft wird. Dabei soll hier hauptsächlich auf technische Verfahren, nur nebenbei auf Versuche und Entwicklungsarbeiten eingegangen werden. Die Ausführungen beschränken sich auf Fliegerbenzine und Hochleistungskraftstoffe in engerem Sinne sowie ihre Herstellung, während Sicherheitskraftstoffe, Gasöl für Flugmotoren oder sonstige Spezialtreibstoffe nicht berücksichtigt werden.

Da Deutschland reich an Kohlen ist, aber wenig Erdöl besitzt, verlief die Entwicklung der Fliegerbenzinerzeugung anders als in den Vereinigten Staaten von Amerika und im grössten Teil der sonstigen Welt, die ihre Versorgung im Wesentlichen auf das Erdöl und die amerikanische Veredlungsindustrie aufgebaut hat. In Deutschland dagegen bilden die Hydrieranlagen die Grundlage für die Fliegerbenzinerstellung. Braunkohle, Steinkohle, Teere und Öle liefern bei der Hydrierung ein Fliegerbenzin, das dem amerikanischen Fliegerbenzin vom Typ Oktanzahl 87 mit Blei mindestens gleichwertig ist.

Als neben den grossen Mengen dieses Fliegerbenzins auch Hochleistungskraftstoff benötigt wurde, ging die

2353

Entwicklung bei uns nicht nur in Bezug auf Rohstoff und Herstellungsverfahren, sondern auch bezüglich der Art des Fertigproduktes ihre eigenen Wege. Ausser Isoparaffinen wurden so die aromatischen Kohlenwasserstoffe ein heute unentbehrlicher Bestandteil unserer Hochleistungskraftstoffe.

Vergleich
Auto- und
Fliegerbenzin

Die Fliegerbenzine haben sich aus den Autobenzinen entwickelt. Sie unterscheiden sich von diesen zunächst durch die tiefer liegende Siedekurve, niedrigeren Dampfdruck und höhere Klopfestigkeit. Für die stark beanspruchten Flugmotoren ist es ferner besonders wichtig, dass der Kraftstoff keine verpochenden Anteile enthält und ausserdem bezüglich Lagerfähigkeit höchsten Anforderungen entspricht.

Das heute auf der ganzen Welt gebräuchliche normale Fliegerbenzin mit höchstens 0,12 % Bleizusatz hat die Oktanzahl (Motor-Methode) etwa 87, während unser Autobenzin Oktanzahl 74 (Research-Methode) hat. Um auf Oktanzahl 87 zu kommen, ist eine bestimmte Mindestoktanzahl des Grundbensins und eine entsprechende Bleiempfindlichkeit Voraussetzung.

Fliegerbenzin
Typ O.Z. 87
und seine Her-
stellung:

1.) Durch
Destil-
lation

In den Ölländern wird das Fliegerbenzin aus ausgesuchten Rohölen herausdestilliert. Dies führt jedoch nur zu beschränkten Mengen, da nur ein kleiner Teil des Rohöls Benzine der Grundoktanzahl (ohne Blei) von mindestens 70 enthält. Sieht man z.B. die rumänischen Verhältnisse

an, so kommt auf eine Rohölförderung von rund 5,5 Millionen t eine Gesanterzeugung an Destillationsbenzin von etwa 800 000 t; als Fliegerbenzin brauchbar sind jedoch nur etwa 100 000 t. Dies ist nur ein Bruchteil unseres Bedarfs. In Amerika ist dies Verhältnis noch ungünstiger, so dass selbst dort die straight-run-Benzin-Mengen nicht ausreichen, da die Fliegerbenzinfraction höchstens 10-15 % der wenigen geeigneten Rohöle ausmacht.

2) Durch katalytische Druckhydrierung und katalytisches Cracken. In den erdölreichen Vereinigten Staaten gewinnt man weitere Fliegerbenzinmengen hauptsächlich durch katalytisches Cracken, daneben aber auch durch katalytische Druckhydrierung. Die dort entwickelten und in grösstem Massstab zur Autobenzin-gewinnung angewandten thermischen Crackverfahren sind für die direkte Fliegerbenzinerstellung wegen des hohen Diolefingehaltes der erzeugten Benzine unbrauchbar. Demgegenüber liefern die neueren katalytischen Crackverfahren gute Fliegerbenzine, die zwar auch Ungesättigte enthalten, aber nach Literaturangaben frei von störenden verharzenden Diolefinen sind.

Das älteste technisch angewandte katalytische Crackverfahren ist das Aluminiumchlorid-Verfahren der Gulf Refining Co. Eine grössere Verbreitung haben andere Verfahren mit Bleicherden als Kontakt gefunden.

Durch das katalytische Cracken von Erdölmittelöl werden bezogen auf Rohöl etwa 10-20 % Fliegerbenzin mit guter Oktanzahl von 77-80 und guter Bleiemfindlichkeit gewonnen. Die Ausnützung des Rohstoffes speziell für die Fliegerbenzinerstellung bleibt damit unter der bei der katalytischen Druckhydrierung, bei der auf Rohöl bezogen etwa 70 % Fliegerbenzin anfallen. Dieser Tatsache kommt besonders in ölarmen Ländern eine ausschlaggebende Bedeutung zu.

Ausser in Amerika finden sich katalytische Krackanlagen in Italien und im unbesetzten Frankreich, vielleicht auch in England. In Deutschland wird das Verfahren teils als selbständiges Verfahren für die Ölindustrie, teils in Zusammenhang mit der Hydrierung entwickelt. So wurden von uns synthetische Katalysatoren ausgearbeitet, die eine höhere Aktivität als die bisher angewandten Bleicherden haben.

In Deutschland müssen die verschiedensten Rohstoffe vom wasserstoffreichen und wasserstoffarmen Erdöl über Erdöl-Destillations- und Krackrückstände, Braunkohle und Braunkohlenteer, Steinkohle und Steinkohlenteer, bis zum Pech, in Fliegerbenzin übergeführt werden. Nur die katalytische Druckhydrierung ist geeignet, diese Rohstoffe mit hoher Ausbeute zu verarbeiten. Die für die Erzeugung von Autobenzin und Dieselloil gebauten Anlagen konnten, als es nötig war, sofort weitgehend auf Fliegerbenzinproduktion umgestellt werden, wie es unter anderem in Leuna gemacht wurde.

Das erste Druckhydrierungsflugbenzin wurde von Leuna schon 1930 an die deutsche Lufthansa geliefert. In Zusammenarbeit mit der D.V.L. seit 1931 wurde das Leuna-Flugbenzin weiter entwickelt. Mitte des Jahres 1933 bekundete das Reichsluftfahrtministerium sein Interesse an der Erzeugung von Leuna-Flugbenzin, das seit 1936 einen erheblichen Anteil der Leunaproduktion ausmacht. In Zusammenarbeit mit dem RLM wurde das erste Flugbenzin vom Typ

Oktansahl 87 von uns entwickelt und anfangs 1937 als VT 702 geliefert. Die Produktion dieses Kraftstoffes wurde im Herbst 1937 von Leuna aufgenommen. Diese gründliche grosstechnische Erprobung ermöglichte es den Vierjahresplanstellen, insbesondere dem jetzigen Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Hydrieranlagen für die Fliegerbenzin-erzeugung aus Braunkohle, Steinkohle und Erdöl einzusetzen.

Heute stammt das in Deutschland erzeugte Fliegerbenzin zu über 90 % aus den Hydrieranlagen. Dabei ist in einer Anlage Braunkohle, in zwei Hydrierwerken Steinkohle, in einem Pech der hauptsächlichste Rohstoff, während in einer weiteren Anlage Rohöl und Steinkohle hydriert werden. Derzeit wird dort neben Kohle auch rumänisches Rohöl auf Fliegerbenzin verarbeitet. Auch aus Braunkohlenteer wurde Fliegerbenzin gemacht. Weitere Anlagen sind beim Anfahren oder im Bau.

Bei Umstellung von einem Rohstoff auf den andern bleiben Hochdruckkammern und Wasserstoffanlage unverändert; bei Einsatz von Öl statt Kohle steigt die erreichbare Produktion auf das Mehrfache, was von grosser Bedeutung werden kann, wenn durch die Kriegsergebnisse grössere Mengen Rohöl verfügbar werden. Allerdings müssen Zusatzbetriebe, Destillationen, Tanklager etc., der erhöhten Treibstoffproduktion angepasst werden. Ähnliche Elastizität wie hinsichtlich der Rohstoffe besteht bei den Fertigprodukten. Mit gewissen durch Rohstoff und Verfahren bedingten Grenzen lassen sich wahlweise Heizöl, Dieselöl,

Schmieröl, Autobenzin, Flugbenzin und, wie später gezeigt wird, auch Hochleistungskraftstoffe in der gleichen Anlage erzeugen.

Die festen bzw. hochsiedenden Rohstoffe werden zunächst in der Sumpfphase mit feinverteiltem Katalysator verarbeitet, wobei Sumpfbenzin und Sumpfmittelöl allein oder daneben auch Heizöl hergestellt wird.

Für die Fliegerbenzinherstellung werden anschließend die Mittelöle in der Gasphase mit Wasserstoff über festangeordnetem Katalysator gespalten. Neben dem Benzin entstehen nur gasförmige Kohlenwasserstoffe und zwar neben 80 % Fliegerbenzin etwa 16 % Flüssiggas, während bei der Herstellung von Autobenzin 90 % Benzin und 8 % Flüssiggas gewonnen werden. Diese hohe Ausnutzung des Rohstoffes ist dadurch möglich, dass im Gegensatz zum katalytischen Kracken die in einem Durchgang nicht gespaltenen Mittelöl- und Schwerbenzinanteile in den Prozess zurückgeführt werden und ebenso leicht aufzuarbeiten sind wie die Ausgangsöle. Auch die Mittelöle, die nach dem katalytischen Krackverfahren verbleiben, können durch Hydrierung leicht zu Fliegerbenzinen verarbeitet oder erneut für das katalytische Kracken brauchbar gemacht werden.

Die Eigenschaften der in der Gasphase gewonnenen Produkte werden durch die Wahl der Arbeitsbedingungen, unter anderem durch den Druck, der technisch bis zu 700 atm beträgt, durch den Wasserstoffpartialdruck, die Temperatur

und insbesondere durch die Katalysatoren beeinflusst. Doch kommt ^{auch} in den Gasphaseprodukten/ noch die Abhängigkeit vom Rohstoff zum Ausdruck.

Abb. 1

Allgemein geben, wie aus Abbildung 1 hervorgeht, wasserstoffarme Rohstoffe, z.B. Steinkohle und Gasölkrackrückstand klopffestere Benzine als wasserstoffreiche, wenn auch praktisch alle in den Hydrieranlagen verarbeiteten Rohstoffe gute paraffinisch-naphthenische, aromatenarme Fliegerbenzine mit Oktanzahl über 87 (verbleit) geben. Sie zeichnen sich durch hohe Reinheit und gute Bleiempfindlichkeit aus.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, durch zusätzliche Massnahmen die Qualität besonders der aus wasserstoffreichen Rohstoffen, wie Erdöl oder Braunkohlenteer, gewonnenen Fliegerbenzine zu verbessern. Hier seien die Extraktionsverfahren, z.B. mit schwefliger Säure, genannt.

In der Technik verbessert man den Klopffwert von Fliegerbenzinen heute allgemein durch Erniedrigung des Siedepunktes. Abbildung 2 zeigt z.B., wo die in gleicher Weise hergestellten Benzine aus den verschiedenen Rohstoffen abgeschnitten werden müssen, damit Fliegerbenzine gleicher Oktanzahl erhalten werden.

Abb. 2

Hochleistungs-
Kraftstoffe

Naturgemäss erfordert die ständige Entwicklung der Flugmotore über die 87er Kraftstoffe hinaus klopffestere Treibstoffe, die noch höhere Leistungen ergeben. Dies

Um dies zu erreichen, wird insbesondere der Weg verfolgt, durch Änderung der Arbeitsbedingungen und Anwendung neuer Katalysatoren die Druckhydrierung und das katalytische Cracken so zu leiten, dass Benzine mit höherem Isoparaffingehalt gewonnen werden. Zur weiteren Steigerung der Qualität der Fliegerbenzine kommen besonders klopfeste Zusätze in Betracht und zwar erstens stark verzweigte Isoparaffine, wie Isopentan, Heohexan und vor allem Isooktan, die eine Oktanzahl von etwa 100 haben, und zweitens Aromaten, auf die später noch näher eingegangen wird.

Isopentan

In den Erdölländern wird Isopentan aus natürlichen Vorkommen, insbesondere aus Erdgas technisch gewonnen. Das Pentan im Fliegerbenzin aus der Gasphasehydrierung besteht je nach den Arbeitsbedingungen zu etwa 65-90 % aus Isopentan.

Isooktan

In den ölreichen Ländern wird das Isooktan aus den bei der Crackindustrie in grossen Mengen anfallenden Crackgasen, in Deutschland aus den Hydrierabgasen oder auch aus Kohlenoxyd-Wasserstoff gewonnen. Die Synthese stark verzweigter Paraffine geschieht nach verschiedenen Verfahren. Das älteste ist die Polymerisation. Hierbei werden rein olefinische Gase, vorzugsweise Isobutylene, mittels Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu dem Dimeren polymerisiert, das nach Aufhydrierung fast reines Isooktan liefert. Soweit als Ausgangsstoff nur Butane vorliegen, wie bei den Hydrierabgasen, müssen sie durch Dehydrierung in Olefine umgewandelt werden. Neben von uns verfolgten anderen Wegen wird derzeit bereits grosstechnisch mit festen Kontakten bei hoher Temperatur gearbeitet. Diese Kontakte verlieren aber nach kurzer Betriebszeit ihre Aktivität und müssen laufend regeneriert werden, was eine Komplikation des Verfahrens darstellt. Wir haben dieses Problem dadurch gelöst, dass der Kontakt durch die Reaktionszone hindurchgeschleust und ausserhalb des Ofens im Kreislauf regeneriert wird. Die Reaktion: Butan + Butylen + Wasserstoff verläuft im technischen Betrieb zu 85-95 % in der gewünschten Richtung. Nach diesem Verfahren wird bereits in mehreren Anlagen Isooktan erzeugt.

Alkyloktan

Mit der Einführung der Alkylierung werden die vorhandenen Butan-Dehydrier-Anlagen das Ausgangsmaterial für mehr als die doppelte Menge eines dem Isooktan fast gleichwertigen Produktes liefern.

Unter Alkylierung ist die Zusammenlagerung von Olefinen und isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. die Umsetzung von 1 Mol Butylen mit 1 Mol Isobutan zu verstehen. Soweit die Hydrierabgase nicht hinreichende Mengen Isobutan im Verhältnis zu n-Butan enthalten, kann das Butan isomerisiert werden. Die Isomerisierung mit Aluminiumchlorid bzw. aluminiumchloridhaltigen Kontakten wird in mehreren Anlagen zur technischen Durchführung kommen.

Bei der Alkylierung sind die Reaktionsprodukte gesättigt, sodass die Hydrierstufe in Fortfall kommt. Die Alkylierung ist ferner nicht auf Butylene beschränkt, sondern lässt sich auch z. B. auf Propylen und Isopentan bzw. Isobutan mit gleichem Erfolg anwenden. Als Katalysator für die Alkylierung ist für die jetzt in Bau befindlichen Anlagen konzentrierte Schwefelsäure vorgesehen. Die Reaktion lässt sich aber auch mit anderen Katalysatoren, wie z. B. Fluorwasserstoff ausführen. Die Oktanzahlen und die Leistungen im Motor sind infolge der Zusammensetzung des Alkylates aus verschiedenen Isoparaffinen etwas niedriger als beim Isooktan.

Die in Deutschland auf diesem Wege gewinnbaren Isooktanmengen sind zwangsläufig durch die verfügbare Menge an Butan gegeben, die zum überwiegenden Teil aus den Hydrierabgasen stammen. So können auf je 100 000 t 87er Fliegerbenzin aus Steinkohle 10 000 t Isooktan oder 18 000 t Alkyloktan gewonnen werden.

In Deutschland werden nach diesem Verfahren zurzeit insgesamt acht Anlagen errichtet.

Schon früher wurde mit der Erzeugung von Isooktan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Hilfe der aus der Methanolsynthese entwickelten Gewinnung von Isobutylalkohol begonnen. Sie wird an zwei Stellen technisch ausgeführt und das Verfahren soll noch in weiterem Umfang angewandt werden. Isobutylalkohol wird zu Isobutylen dehydratisiert und durch Polymerisation und Hydrierung

zu Isooktan verarbeitet. Als Nebenprodukte erhält man noch grössere Mengen Methanol, ferner höhere Alkohole, die z.T. zu Leichtbenzin von der Oktanzahl 79 hydriert werden (Alkoholbenzin). Ferner ist es möglich, aus Kohlenoxyd-Wasserstoff unter besonderen Bedingungen ungesättigte Gase zu erzeugen, die auch erhebliche Mengen Isobutylen enthalten. So bieten sich verschiedene Wege, um durch chemische Synthese zu hochklopfesten Stoffen zu gelangen.

Aromaten

Das Isooktan, das nach den beiden geschilderten Verfahren technisch hergestellt wird, reicht jedoch derzeit nicht aus, um einen erheblichen Teil unserer Flugbenzinproduktion als Hochleistungskraftstoff zu liefern. Die in der deutschen Treibstoffindustrie und Forschung seit Jahren geleistete Arbeit zeigte, dass auch die Aromaten einen ausgezeichneten Bestandteil von Hochleistungskraftstoffen darstellen können. Sie liessen sich schnell in grossen Mengen in den vorhandenen Anlagen erzeugen und zur Verfügung stellen.

Abb. 3 u. 4

Vergleicht man die physikalischen Daten der Isoparaffine einerseits und der Aromaten andererseits, so ergibt sich, dass die Klopfestigkeit in etwa gleicher Höhe (⁰²/um 100) liegt. In Mischung mit anderen Kohlenwasserstoffen zeigen die einzelnen Aromaten recht verschiedenes Verhalten. Wie gross die Unterschiede sein

Abb. 5

können, zeigt die Abbildung 5, während Reinbenzol nach der Oktanzahl besser bewertet wird als Diäthylbenzol, erscheint Diäthylbenzol nach dem Mischwert, insbesondere in kleinen Konzentrationen, wesentlich klopfester. Auch im Flugmotor ist Diäthylbenzol besser als Reinbenzol.

Da die Oktanzahlbestimmung sehr stark abhängig ist von der Konstruktion und auch von den gewählten Betriebsbedingungen des Motors, musste man für die Beurteilung von Hochleistungskraftstoffen dazu übergehen, die Betriebsverhältnisse des Prüfmotors möglichst denen des Flugmotors in der Praxis anzupassen. Diese Kraftstoffe werden deshalb in der Weise geprüft, dass man bei verschiedenen Kraftstoff-Luftverhältnissen den an der Klopfgrenze erreichbaren Ladedruck nach dem DVL-Verfahren feststellt und so ein direktes Mass für die Leistung erhält.

Dieses für die Beurteilung der Aromaten zur Zeit unentbehrliche Messverfahren muss auch bei aromatenfreien Benzin angewandt werden, wenn eine zuverlässigere Wertung als die Oktanzahl gefordert wird. Dies zeigt sich bei der motorischen Prüfung von Leichtbenzinen (Endpunkt ca. 110°C), die wir als Komponente für Hochleistungskraftstoffe aus verschiedenen Rohstoffen hergestellt haben. Aus Abbildung 6 geht hervor, dass das vorwiegend naphthenische Leichtbenzin aus Steinkohle bei gleicher Grundoktanzahl und wesentlich geringerer Bleiempfindlichkeit nach der Motormethode eine höher liegende Überladekurve ergibt

Abb. 6

als das vorwiegend isoparaffinische Leichtbenzin aus höheren Alkoholen. Es liegt, ^{allerdings bei} ~~abgegeben von~~ etwas höherem Dampfdruck, nahe bei den ausländischen Hochleistungskraftstoffen Typ Oktanzahl 100.

Auch die bei der Oktanzahlbestimmung festgestellte geringere Bleiempfindlichkeit der Aromaten gegenüber den Paraffinen entspricht nicht dem Verhalten im Flugmotor. Die Prüfung im Überlademotor ~~bei steigendem Bleitetraäthyl-~~ ~~zusatz~~ zeigt (Abbildung 7), dass die Erhöhung des Nutzdrukkes ~~im Zylinder~~ mit steigendem Bleitetraäthylgehalt bei aromatenhaltigen Kraftstoffen im Brennstoffüberschussgebiet sogar wesentlich grösser ist als bei isoparaffinischen Brennstoffen.

Abb. 7

Abb. 8

Abbildung 8 gibt einen Vergleich der erzielbaren Leistung mit Isooktan und Aromaten. Mit den Aromaten erreicht man bei Brennstoffüberschuss wesentlich höhere Motorleistungen, die heute praktisch noch nicht ausgenutzt werden können, während Isooktan bei Luftüberschuss im Vorteil ist.

Damit im Zusammenhang steht, dass mit Aromatenkraftstoffen eine wesentliche Erhöhung der Leistung im Flugmotor erzielbar ist, falls es durch die Konstruktion der Flugmotoren gelingt, die Ladelufttemperatur sowie Zylinder- und Kolbentemperatur zu senken. Andere Wege, die durch Änderung des Arbeitsverfahrens zu flacheren Überladekurven führen, z.B. die Unterteilung der Einspritzung nach DVI

oder das Ringverfahren unseres Technischen Prüfstandes, seien hier nur angedeutet.

Neben der hohen Startleistung der Aromaten ist auch der höhere Literheizwert gegenüber den Isoparaffinen dann günstig, wenn die Raumfrage von grösserer Bedeutung ist als die Gewichtsfrage, wie z.B. bei den schnellen Jagdflugzeugen.

Abb. 9

Das als Mischkomponente für Autobenzin schon lange verwendete Motorenbenzol, das im wesentlichen aus Benzol und zum geringen Teil aus seinen bis 150°C siedenden Homologen besteht, kann nach besonders sorgfältiger Raffination als Fliegerbenzol in kleiner Menge den Fliegerbenzinen zugesetzt werden. Höhere Fraktionen des Rohbenzols, die bei der Raffination mit Schwefelsäure grössere Verluste geben, lassen sich durch raffinierende Druckhydrierung reinigen, sodass sie als Mischkomponenten für Aromatentreibstoffe verwendbar sind.

Höhere Aromaten zeigen eine bessere Überladekurve als Benzol, wobei Länge, Verzweigung und Symmetrie der Substitution sich günstig auswirken. Auch im Dauerbetrieb verhalten sich in grösseren Konzentrationen die höheren Aromaten günstiger als Benzol, dessen Verwendung zu Ringstecken führen kann. Probeläufe in Vollmotoren mit Hochleistungskraftstoffen, die 40-50 % höhere Aromaten enthielten, verliefen einwandfrei ohne Ringstecken.

. Die Lagerfähigkeit von aromatenreichen Benzinen ist in unverbleitem Zustand gut. In verbleiten aromatenreichen Benzinen hingegen wird in manchen Fällen ein erhöhter Alterungstest gefunden. Der Grund hierfür dürfte in einer teilweisen Umwandlung des Bleitetraäthyls liegen, die vermutlich durch Spuren von Begleitstoffen technisch gewonnener Aromaten begünstigt wird, andererseits aber durch kleinste Mengen von Hemmstoffen zurückgedrängt werden kann.

Benzol lässt sich durch Anlagerung von Äthylen und Propylen in Diäthylbenzol und Äthylpropylbenzol überführen. Das Diäthylbenzol wurde von uns als Flugbenzin-Komponente eingeführt und wird in technischem Ausmass erzeugt.

Aromatisierung

Grosse Mengen an Aromaten lassen sich mittels der katalytischen Druckhydrierung erzeugen. Arbeitet man in der Gasphase bei höherer Temperatur mit Katalysatoren, die stark spaltend und nur schwach hydrierend wirken, so erhält man Benzine mit hohem Aromatengehalt. Auf diese Weise konnte bald nach Kriegsausbruch durch geringfügige Änderungen in Steinkohlenanlagen die Benzinierung bei 300 atm Aromatisierung umgestellt werden. Die Aromatisierung von Steinkohlemittelöl fand später an drei Stellen technische Anwendung. Auch die Aromatisierung von Pechmittelöl bei 700 atm Druck wird in technischem Maßstab durchgeführt und liefert derartige aromatische

Hochleistungskraftstoffe in noch besserer Qualität. Das Arbeiten bei 700 atm in der Gasphase bietet die Möglichkeit der Anwendung anderer Katalysatortypen. Andererseits könnte man auch durch katalytisches Cracken aromatenhaltige Benzine herstellen.

In der Aromatisierung verarbeitet man zweckmässig nur Produkte, die wie die Steinkohlenöle an sich verhältnismässig wasserstoffarm sind, oder die durch Abtrennung der wasserstoffreichen Anteile mittels Extraktion auf niedrigen Wasserstoffgehalt gebracht wurden. Die Ausbeute an Benzin bei der Aromatisierung ist etwas niedriger als bei der normalen Benzinierung. Ausserdem enthalten die als Nebenprodukte gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe weniger Butan und insbesondere weniger Isobutan, sodass auch die aus den Abgasen gewinnbaren Mengen an Alkyloktan, gegenüber Steinkohlenflughenzin der Oktanzahl, 3% auf etwa die Hälfte zusammenschrumpfen. Bei der 700 atm Aromatisierung ist der Abfall nicht ganz so stark.

DHD

Ein Rückgang der Alkyloktanerzeugung wird durch Anwendung eines Verfahrens vermieden, das es ermöglicht, aus naphthenischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen Aromaten zu machen. Diese bei uns DHD-Verfahren genannte Arbeitsweise erlaubt auch die Verarbeitung wasserstoffreicherer Rohstoffe. Ausserdem ist der nichtaromatische Teil des DHD-Benzins klopffester als der des Aromatisierungsbenzins aus gleichem Rohstoff.

Dieses Verfahren, bei dem man unter einem Druck von etwa 50 atm arbeitet, wird grosstechnisch zunächst für die Verarbeitung von SteinkohlebENZINEN angewandt, es

lässt sich aber auch ohne weiteres auf die Verarbeitung von Aromatisierungsbenzinen mit zu kleinem Aromatengehalt, von Hydrierbenzinen aus Braunkohle und Braunkohlenteer und auch von Erdölbenzinen anwenden. Bei der Dehydrierung von sehr wasserstoffreichen Benzinen wie Erdölbenzinen sind niedrigere Drucke als 50 atm zweckmässig; diese Ausführungsform des Verfahrens ist unter der Bezeichnung HF-Verfahren bekannt.

Es sind jetzt drei technische Anlagen in Betrieb oder beim Anfahren, weitere im Bau oder bei der Projektierung. Nach Fertigstellung wird ein ganz wesentlicher Teil des Hochleistungsbenzins auf diese Weise hergestellt werden.

Die Ausbeute beim DHD-Verfahren hängt vom Rohstoff auf der einen Seite, vom geforderten Aromatengehalt des DHD-Benzins auf der anderen Seite ab. Derzeit wird ein Aromatengehalt des Fertigbenzins von 50 Vol.-% vorgesehen. Die Umwandlung von Naphthenen in Aromaten erfolgt unter geringerer Bildung von Kohlenwasserstoffgasen und von Koks als die der Paraffine. Die Koksbildung ~~hängt~~ bedingt, dass der Katalysator periodisch regeneriert werden muss. Die Ausbeute aus den in Frage kommenden Rohstoffen zeigt Abbildung 10, wobei als Mass für den Wasserstoffgehalt des Ausgangsmaterials der Anilinpunkt der Schwerbenzinfraction von 90 bis 175°C aufgetragen wurde. Eine besonders hohe

Abb. 10

Ausbeute liefert das wasserstoffarme naphthenische Steinkohlenbenzin.

In diesem Zusammenhang soll noch einmal gezeigt werden, was für Benzine derzeit aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl hergestellt werden können. Erwähnt sei, dass durch Verarbeitung von Mittelöl aus Steinkohlenurteer nahezu ebenso gute Produkte erhalten werden, während Mittelöl aus Kokereiteer oder Peck etwas bessere Benzine liefert.

Durch Benziniierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl erhält man paraffinisch-naphthenische Fliegerbenzine. Durch tieferes Abschneiden wird ihre Oktanzahl verbessert. Wie die Oktanzahl (mit 0,12 Vol.-% Blei) von 91 bis 92 steigt, sind es ganz hervorragende Fliegerbenzine vom Typ Oktanzahl 87.

Durch Aromatisierung werden Benzine mit 40-50 Vol.-% Aromaten gewonnen, die eine Grundoktanzahl nach Motormethode von 79 (mit 0,12 Vol.-% Bleitetraäthyl 91) haben. Durch Benziniierung und anschließende Behandlung des Benzins nach dem DHD-Verfahren stellt man einen Kraftstoff mit 50 Vol.-% Aromaten her, der eine Grundoktanzahl von 84,5 (mit 0,12 Vol.-% Bleitetraäthyl 94) hat. Die Oktanzahl des DHD-Benzins liegt höher als bei den Aromatisierungsbenzinen, da beim Ersteren der nichtaromatische Teil, das sogenannte Restbenzin, eine erheblich höhere Oktanzahl hat. Dies ist vor allem darin begründet, dass die unteren Fraktionen des DHD-Benzins iso-paraffinisch sind und wenig Aromaten enthalten, während die oberen fast nur aus Aromaten bestehen, so dass man ein iso-paraffinisches Restbenzin mit einer niedrigliegenden Siedekurve hat.

Kraftstoffe mit besonders hohem Aromatengehalt erhält man, wenn Aromatisierungsbenzin dehydriert wird. Ein derartiger Kraftstoff mit z.B. 83 % Aromaten hat Grundoktanzahl 92 (mit 0,12 Vol.% Bleitetraäthyl 100).

Vom Ausgangsbenzin, das nach dem DHD-Verfahren verarbeitet wird, hängt nicht allein die Ausbeute, sondern auch die Qualität des DHD-Benzins ab. Je klopfester das Ausgangsmaterial ist, umso höher liegt die Leistung des DHD-Benzins im Überlademotor.

Abb. 12
(Abb.12a)

In Abbildung 12 ist die Oktanzahl und der mittlere Nutzdruck im Überlademotor bei einem Luft- : Brennstoff-Verhältnis von 0,8 und 1,1 für DHD-Benzine mit 50 Vol.% Aromaten über der Oktanzahl des verarbeiteten Benzins aufgetragen. Benzine mit einer Oktanzahl von über 60, (bezogen auf die Fraktion bis 150°C, mit 50 % bis 100°C siedenden Anteilen) geben ein DHD-Benzin, das etwa CV₂b-Qualität hat; oktanisches Erdölbenzin mit Oktanzahl 72 bei der gleichen Fraktion erreicht fast das DHD-Benzin aus Steinkohle.

Eine Erhöhung des Siedeendpunktes bewirkt bei den Aromatenbenzinen im Gegensatz zu den straight-run- und den normalen Hydrierbenzinen keine Erniedrigung der Oktanzahl; vielmehr sind hier die höheren Fraktionen sehr klopfest (vergl. Abbildung 13). Mit Rücksicht auf die Klopfestigkeit könnte also der Siedeendpunkt von zur Zeit 165° in den meisten Fällen noch höher gelegt werden.

Abb. 13

Die technisch verwandten Kraftstoffe C₃ und C₂ sind Gemische aus 20 Vol.-% Isooktan und 80 % eines Aromatisierungs- bzw. DHD-Benzins mit 50 Vol.-% Aromaten. Ihr Aromatengehalt beträgt also 40 %. Der Unterschied in der Überladekurve ist in der Hauptsache auf das bessere Restbenzin im DHD-Benzin zurückzuführen. Ein Vergleich der im Ausland gebräuchlichen Fliegerbenzine vom Typ Oktanzahl 100 die etwa unserem C₁-Benzin entsprechen, ergibt, dass sich die Aromatenkraftstoffe im Luftüberschussgebiet z.T. etwa wie das isoparaffinische C₁-Benzin verhalten, zum Teil aber mehr als 2 at höher liegen. Im Brennstoffüberschussgebiet werden durchweg höhere Leistungen erzielt.

Abb.14

Die Untersuchung von Benzin aus abgeschossenen englischen Bombenflugzeugen hat uns gezeigt, dass in diesen auch jetzt noch ein isoparaffinischer Kraftstoff von der uns bekannten C₁-Qualität verwendet wird. Die Steigerung der Qualität der Fliegerbenzine vom Typ O.Z.87 zu Hochleistungskraftstoffen und ihre Erzeugung wurde in zäher Arbeit im Zusammenwirken mit den Werken erreicht, durch gegenseitige Befruchtung der Entwicklungsstellen mit den technischen Prüfständen und Forschungsinstituten unter Führung der Entwicklungsabteilung des RLM und unter der Leitung der Planungsstelle des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau.

Schluss:

Es wurde gezeigt, wie wir Flugbenzin vom Typ Oktanzahl 87 in grossen Mengen in den Hydrieranlagen gewinnen

und welche Eigenschaften dieses hat.

Es wurde weiterhin gezeigt, dass wir Hochleistungskraftstoffe herstellen, die aus guten Grundbenzinen, den maximal verfügbaren Mengen Isooktan bzw. Alkyloktan und abweichend von der Entwicklung der Hochleistungskraftstoffe in Amerika, wo auf Grund der Rohstofflage grössere Mengen Isoparaffine verwendet werden, einen grösseren Prozentsatz an Aromaten bestehen. Unsere so zusammengesetzten Gemische sind den derzeitigen ausländischen Hochleistungskraftstoffen O.Z. 100 ebenbürtig und teilweise überlegen.

Es bestand der grosse Vorteil, dass man im Krieg ausgehend von der Herstellung des Fliegerbenzins O.Z. 87 durch einfaches Umstellen von einfachen Zusatzanlagen schnell grosse Mengen Hochleistungskraftstoff herstellen konnte. Unsere Entwicklung geht naturgemäss und auch aus Gründen der Herstellung in Richtung besserer Grundbenzine mit einem höheren Isoparaffingehalt.

Die künftigen Erfahrungen in der Praxis müssen zeigen, ob es zweckmässig ist, bei der Herstellung von Hochleistungskraftstoffen ein anderes Verhältnis von Isoparaffin zu Aromaten einzustellen. Auf jeden Fall wird es uns die bis jetzt bewiesene Anpassungsfähigkeit der angewandten Verfahren ermöglichen, allen Anforderungen, die an Fliegerbenzin gestellt werden, zu folgen.

Zum Abschluss des gegebenen Überblickes soll noch der Hydrierwerke gedacht werden, die nach den geschilderten Verfahren den Treibstoff herstellen und liefern. Die aufgewandte Arbeit der bis ins einzelne gehende Planung und Konstruktion und die zu überwindenden Schwierigkeiten bei der Erstellung und dem Betrieb dieser Anlagen in der Vorkriegs- und Kriegszeit können hier im einzelnen nicht gewürdigt werden. Einen Eindruck von der geleisteten Arbeit vermitteln aber vielleicht einige Bilder von unseren Hydrieranlagen.

ABBILD 1

Ausgangsstoffe		Erdöl gemischt asphalt- basisch	Erdöl asphalt- basisch	Schieferöl Erdöl	Braun- kohlen- teer	Braun- kohle	Stein- kohle	Stein- kohlen- teer	Gasöl- krack- rückst.
Kennwerte									
Spez. Gewicht _{15°}		0,720	0,722	0,725	0,725	0,723	0,730	0,725	0,725
Anteile bis 100°	Vol. %	59	56	59	58	65	57	65	65
Endpunkt	°C	147	145	137	150	132	153	160	140
Zusammensetzung									
Paraffine	Vol. %	65	53	55	60	53	40	37	40
Naphthene	Vol. %	30	40	35	30	42	52	55	50
Aromaten+Olefine	Vol. %	5	7	10	10	5	8	8	10
Klopffestigkeit									
Gesamtbenzin	MOZ	69	73	70	69	71	73	76	76
" + 0,12 % BTÄ	MOZ	89	90	89	89	90	91	94	93
IG Ludwigshafen Rh. 1941	Fliegerbenzine (Typ OZ 87) durch Hydrierung verschiedener Rohstoffe							Hochdruckversuche 507	

Abb. 2

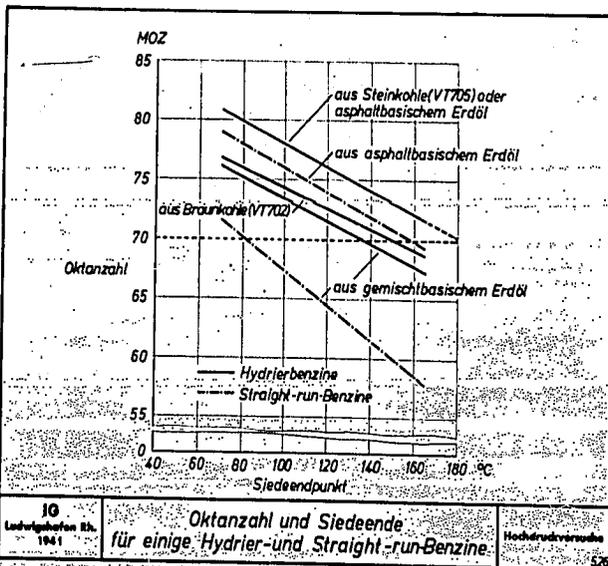


Abb. 3

	Summen- Formel	Struktur- Formel	Siede- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Spezif. Gewicht bei 20°C	Kilo- Hu kcal/kg	Liter- Heizwert kcal/Ltr.	Misch- wert ¹⁾	MOZ ²⁾
Isopentan	C ₅ H ₁₂		28	<-24	0,620	10 650	6 600	90 ²⁾	89
Nechexan (2,2-Dimethylbutan)	C ₆ H ₁₄		50	-100,1	0,649	10 600	6 900	95	96
Triptan (2,2,3-Trimethylbutan)	C ₇ H ₁₆		81	-25	0,686	10 550	7 240	125 ³⁾	101
Isoktan (2,2,4-Trimethylpentan)	C ₈ H ₁₈		99	-107,4	0,692	10 600	7 340	100	100
Isododekan	C ₁₂ H ₂₆		193	—	0,737	10 500	7 750	93	100

1) in 50-Hu %iger Mischung mit Benzin (Typ OZ 42) 2) nach Literaturangaben 3) Egitel, Mechanical Engineering, Juli 1929

IG Ludwigshafen Rh. 1941	Physikalische Daten einiger Isoparaffine	Hochdruckversuche 527
--------------------------------	---	--------------------------

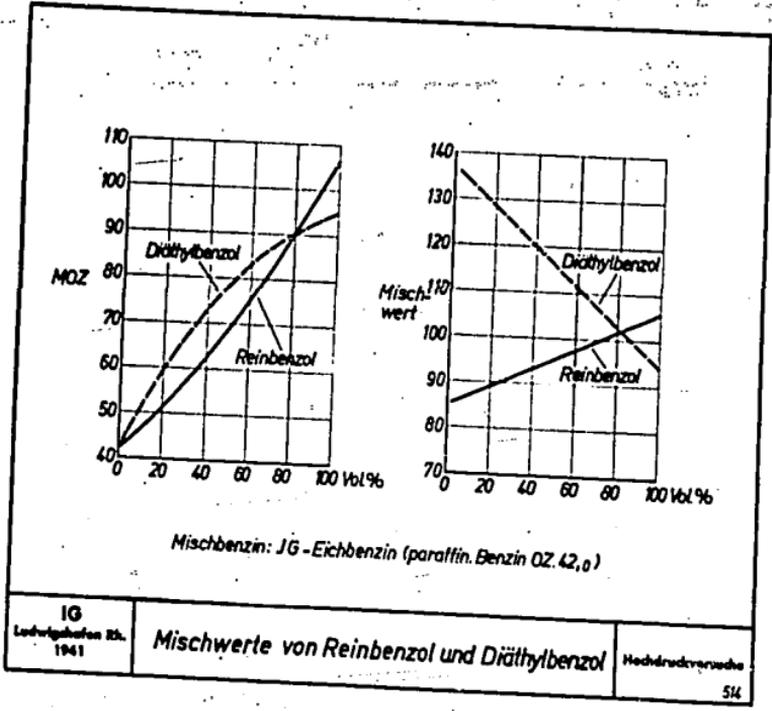
Abb. 4

	Summen- Formel	Struktur- Formel	Siede- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Spezif. Gewicht bei 20°C	Kilo- Hu kcal/kg	Liter- Heizwert kcal/Ltr.	Misch- wert ¹⁾	MOZ ²⁾
Benzol	C ₆ H ₆		80,4	+ 6	0,879	9 600	8 450	98	97
Toluol	C ₇ H ₈		110,3	- 14	0,867	9 750	8 450	99	>100
o-Xylol	C ₈ H ₁₀		144	-27	0,881	9 825	8 650	95	
m-Xylol	C ₈ H ₁₀		139	-54	0,864	9 750	8 420	100	>100
p-Xylol	C ₈ H ₁₀		138	+15	0,861	9 780	8 420	101	
Aethylbenzol	C ₈ H ₁₀		136	-94	0,867	9 770	8 460	100 ²⁾	96
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	C ₉ H ₁₂		165	-46	0,865	9 800	8 460	105 ²⁾	—
1,4-Aethylmethyl- benzol	C ₉ H ₁₂		162	<-20	0,862	—	—	110 ²⁾	—
1,4-Diaethylbenzol	C ₁₀ H ₁₄		183	-35	0,865	9 858	8 550	116	—
1,4-Aethylisopropyl- benzol	C ₁₁ H ₁₆		197	-20	0,858	9 945	8 540	120	—

1) in 50-Vol %iger Mischung mit Benzin (Typ OZ 42) 2) nach Literaturangaben

IG Ludwigshafen Rh. 1941	Physikalische Daten einiger Aromaten	Hochdruckversuche 528
--------------------------------	---	--------------------------

Abb. 5

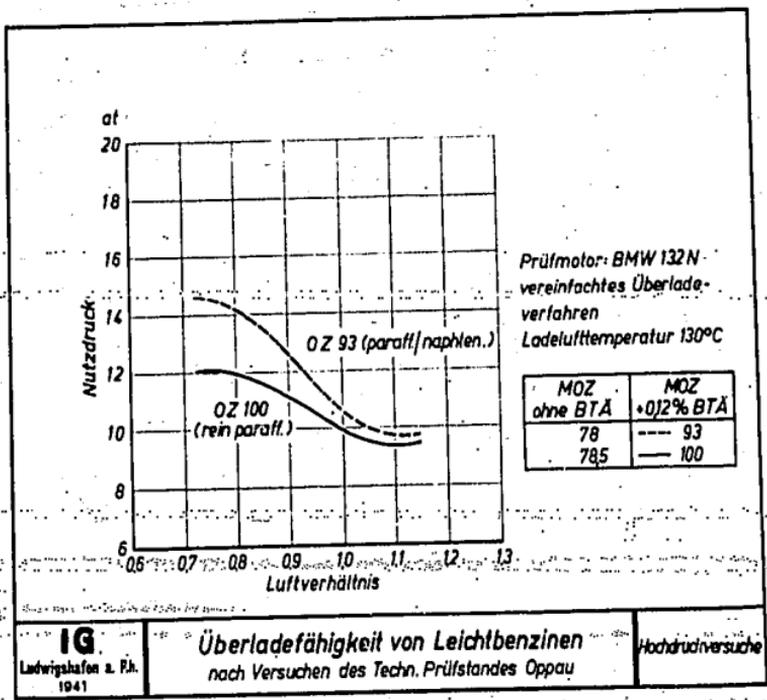


IG
Ludwigshafen Rh.
1941

Mischwerte von Reinbenzol und Diäthylbenzol

Hochdruckversuche
514

Abb. 6



IG
Ludwigshafen a. Rh.
1941

Überladefähigkeit von Leichtbenzinen nach Versuchen des Techn. Prüfstandes Oppau

Hochdruckversuche

Abb. 7

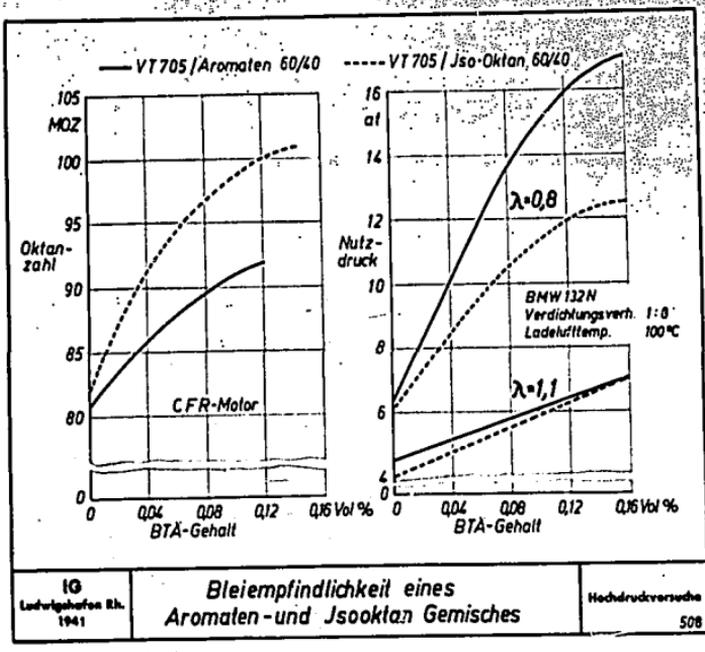


Abb. 8

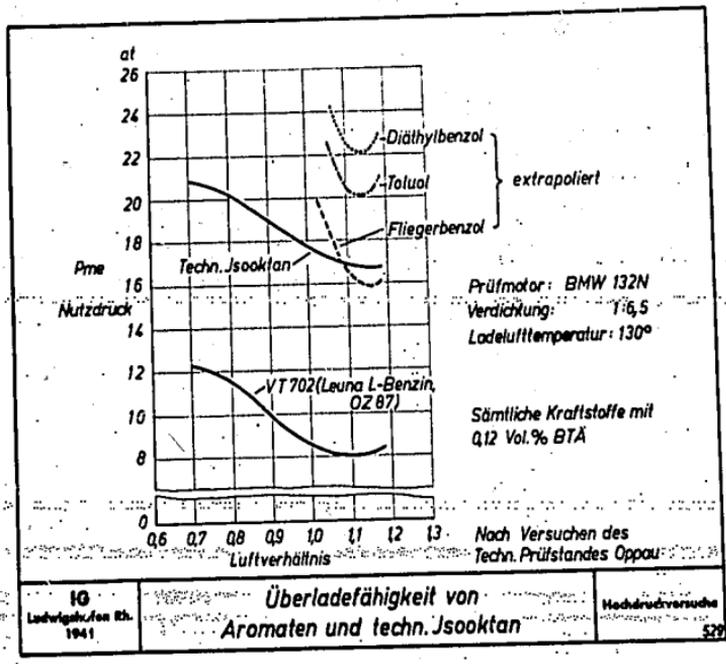


Abb. 9

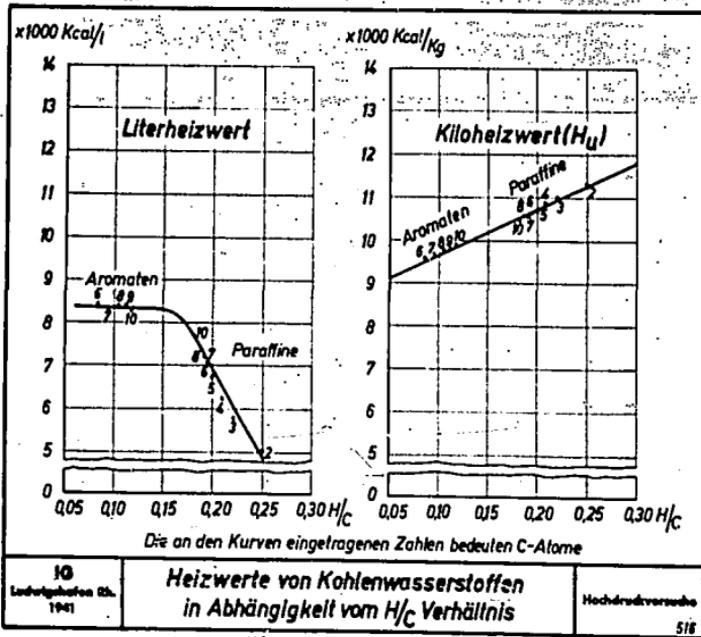


Abb. 10

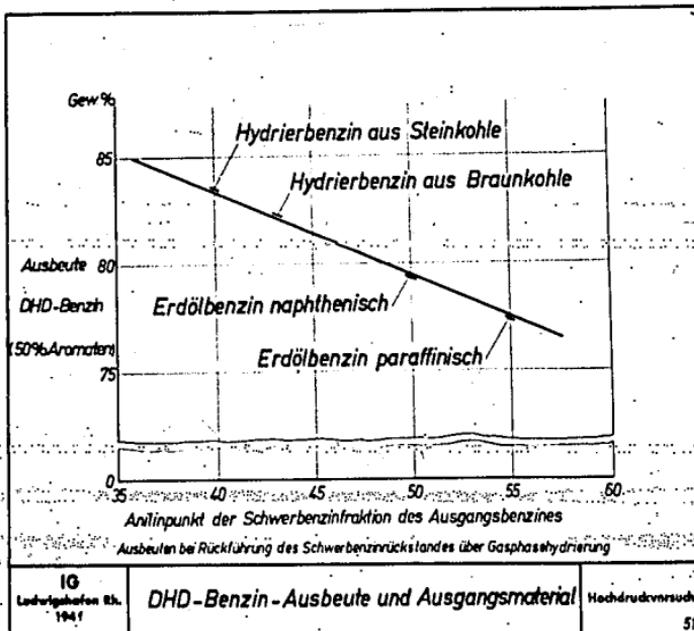


Abb. 11

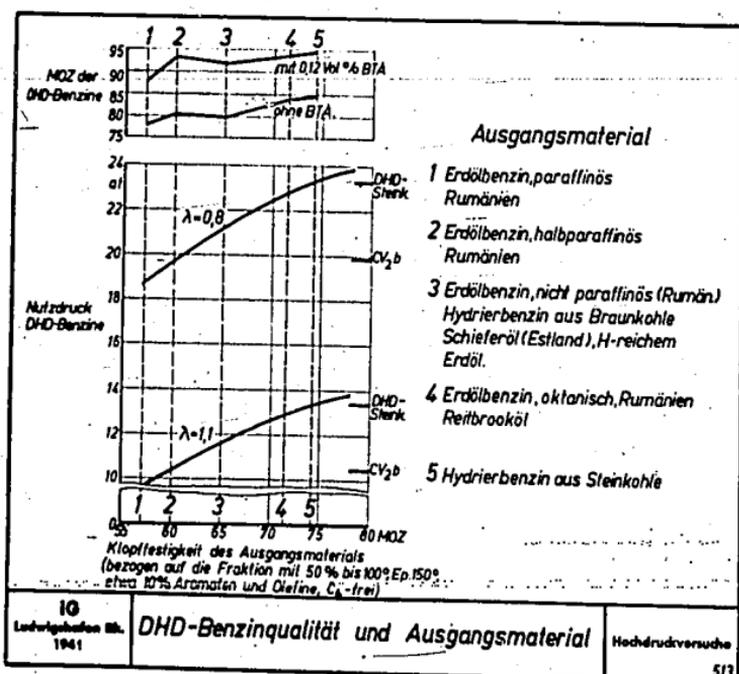
Herstellungsverfahren	Benzinierung		Aromatisierung		Benzinierung		Aromatisierung	
	EP 135°	EP 155°	300at	700at	+DHD		+DHD	
Kennwerte								
Spez. Gewicht 15°	0,729	0,730	0,806	0,780	0,785		0,844	
Anteile bis 100°	Vol%	64	57	30	38	50		42
Endpunkt	°C	136	153	165	165	165		165
Zusammensetzung								
Paraffine	Vol%	38	40	15	20	26		6
Naphthene	Vol%	5,5	52	35	41	24		11
Aromaten+Olefine	Vol%	7	8	50	39	50		83
Klopffestigkeit								
Gesamtbenzin	MOZ	75,5	73	80	79	84,5		92
"	+0,12%BTA MOZ	92	91	91	91	94,5		100
"	ROZ	—	75	89	90	94		104
Restbenzin(ohne Arom.)	MOZ	—	—	65	69	75		72

IG
Luftfahrtkerosin Bk.
1941

**Flieger-Benzine nach verschiedenen Verfahren
der Steinkohlehydrierung**

Hochdruckversuche
506

Abb. 12



- Ausgangsmaterial**
- 1 Erdölbenzin, paraffinös Rumänien
 - 2 Erdölbenzin, halparaffinös Rumänien
 - 3 Erdölbenzin, nicht paraffinös (Rumän.) Hydrierbenzin aus Braunkohle Schieferöl (Estland), H-reichem Erdöl.
 - 4 Erdölbenzin, oktanisch, Rumänien Reitbrooköl
 - 5 Hydrierbenzin aus Steinkohle

Abb. 13

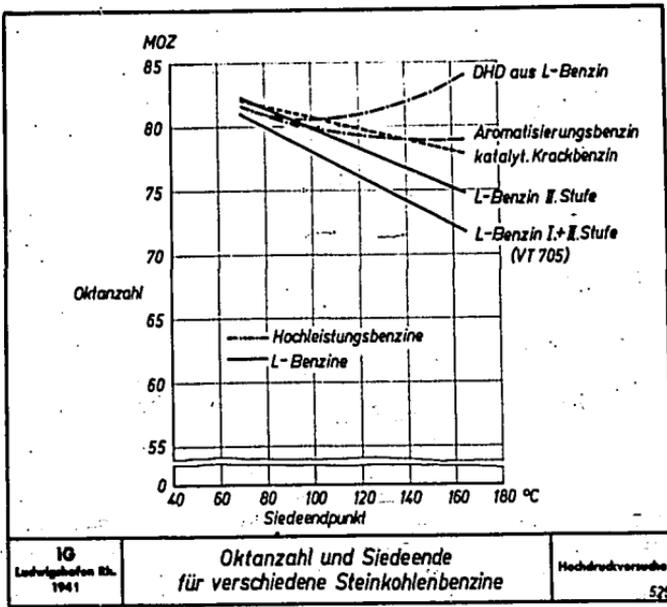


Abb. 14

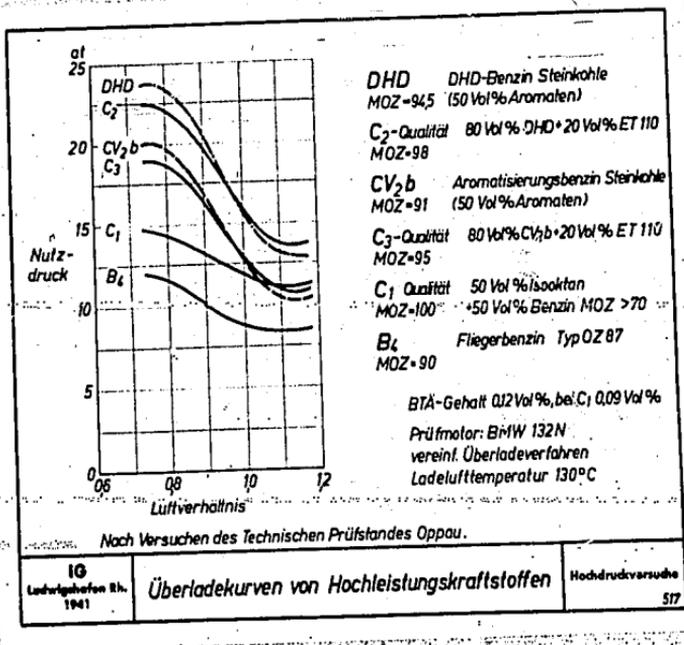


Abb. 15

	<i>Benzin aus englischen Bombern</i>		<i>Zum Vergleich</i>
	<i>11641 Ruhrgebiet</i>	<i>6841 Antwerpen ²⁾</i>	<i>C1</i>
	<i>Kennwerte</i>		
<i>Spez.Gewicht _{15°}</i>	<i>0727</i>	<i>0717</i>	<i>0720</i>
<i>BTÄ-Gehalt Vol %</i>	<i>009</i>	<i>010</i>	<i>009</i>
<i>Oktanzahl MÖZ</i>	<i>95</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
	<i>Zusammensetzung</i>		
<i>Paraffine Vol %</i>	<i>65</i>	<i>80</i>	<i>80</i>
<i>Naphthene Vol %</i>	<i>26</i>	<i>9</i>	<i>11</i>
<i>Aromaten Vol %</i>	<i>9</i>	<i>11</i>	<i>9</i>
<i>Ungesättigte Vol %</i>	<i>—</i>	<i>—</i>	<i>—</i>

²⁾ Vickers-
Wellington-
Bomber

IG Ludwigshafen Rh. 1941	Vergleich von Benzin aus abgeschossenen englischen Bombern	Hochdruckversuche 504
---------------------------------------	---	--------------------------