

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. 304

304

Dr. Kaufmann

HF-Verfahren und Anlage Moosbierbaum

Gehheim!

Versuchslaboratorium
Me 219

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB.
2. Weitergabe mit verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Leuna Werke, den 9.12.1941
Wa

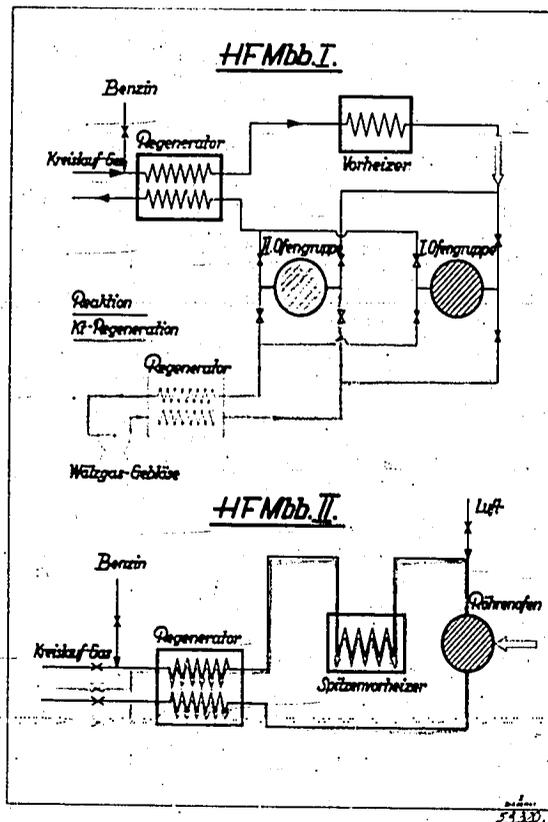
HF-Verfahren und Anlage Moosbierbaum⁺⁾

Grundsätzliches zum HF-Verfahren

Der HF-Prozeß ist eine Weiterentwicklung des Hydroforming-Verfahrens der Stand Oil Co. Er ist, wie Sie wissen, ein diskontinuierlicher Prozeß.

Wir haben eine produktive HF-Periode und eine unproduktive Betriebszeit der Kontaktwiederbelebung.

Am ersten Bilde



möchte ich das nur Grundsätzliche des Verfahrens erläutern:

⁺⁾ Referat gehalten in der Mineralöl-Besprechung in Berlin am 26.11.1941

Das Zeitenverhältnis beider mußten wir nach dem damaligen Stand der Erfahrungen für Erdölprodukte mit 1:1, genauer gesagt 10 Stunden : 10 Stunden zugrunde legen.

Daraus ergab sich ein 2-Ofen-Prinzip: einer in Reaktion, der andere zur gleichen Zeit in Regeneration (schwarz und rot in der Zeichnung).

1. Ausbaustufe Moosbierbaum

Die obere Zeichnung ist das technische Ausführungsprinzip der 1. Ausbaustufe. Sie basiert noch zum Teil auf den von Amerika persönlich mitgebrachten Erfahrungen.

Ein Charakteristikum dieser Apparatur ist der unbeheizte Großraum- oder Schachtofen -das Hereinbringen der notwendigen Wärme geschieht außerhalb des Kontaktraumes in das Reaktionsgemisch (grüner Pfeil)-ferner ein einziger Vorheizer für beide Gruppen. Zwischen Vorheizer und Ofen befinden sich die heißen Umschaltventile. Ich habe hier auf dieser Zeichnung nur 2 Öfen gezeichnet. In Wirklichkeit sind es zwei Ofengruppen von je 3 Öfen und zwischen jedem Ofen ein Zwischenvorheizer für Wiederaufheizung des Reaktionsgemisches, denn die HF-Reaktion ist stark endotherm.

2. Ausbaustufe Moosbierbaum

Für die zweite Ausbaustufe haben wir mit Rücksicht auf diese Endothermie der HF-Reaktion und auch die Exothermie der Wiederbelebungsreaktion einen Röhrenofen mit Außenheizung gewählt. Auch sind wir von dem Prinzip eines Vorheizers für zwei Öfen abgegangen. Dieses vollkommen auf sich gestellte Ofensystem mit eigenem Vorheizer ist unabhängiger, außerdem fällt hier der empfindliche Heißventilmechanismus zwischen Vorheizer und Ofen weg.

Ursprüngliche Aufgabestellung

Ich muß zwischenbemerkend folgendes betonen:

Als wir Ende 39 den Plan faßten, eine technische Anlage zu bauen, war die Aufgabestellung folgende: Aus rumänischen, für Flugzwecke zu paraffinischen straight-run-Benzinen sollte ein brauchbares Flugbenzin, etwa der B4-Qualität, gemacht werden. Das später eingehende erste motorische Untersuchungsergebnis der DVL von einem unserer ersten halbtechnischen Versuchsprodukte zeigte jedoch ein derartig gutes Überladerverhalten im Flugmotor, daß man jetzt nicht mehr von Flugbenzin, sondern von Hochleistungsbenzin sprach und von jetzt ab Moosbierbaum eben letzteres zu liefern hatte, wohlgemerkt: aus einem Erdöl-Verarbeitungsprozeß also. Bisher hatte man für solche Zwecke praktisch nur Steinkohle oder deren Produkte als Ausgangsrohstoff verwendet ("Aromatisierung").

Außerdem führte die Weiterentwicklung der Flugmotoren dazu, die Qualitätsanforderungen an dieses HF-Benzin immer noch höher zu schrauben.

Durch systematische Weiterentwicklung des Verfahrens, insbesondere der Katalysatoren gelang es uns jedoch, auch diese erhöhten Ansprüche zu erfüllen, selbst im unbeheizten Schachtofen.

Wir haben für diese Öfen eine Unterteilung des eingefüllten Kontaktes in der Weise vorgenommen, daß mit dem Verlaufe der Reaktion sowohl in dem Ofen selbst als auch in der Reihenfolge der hintereinandergeschalteten Öfen die Dämpfe einen an Aktivität zunehmenden Katalysator passieren.

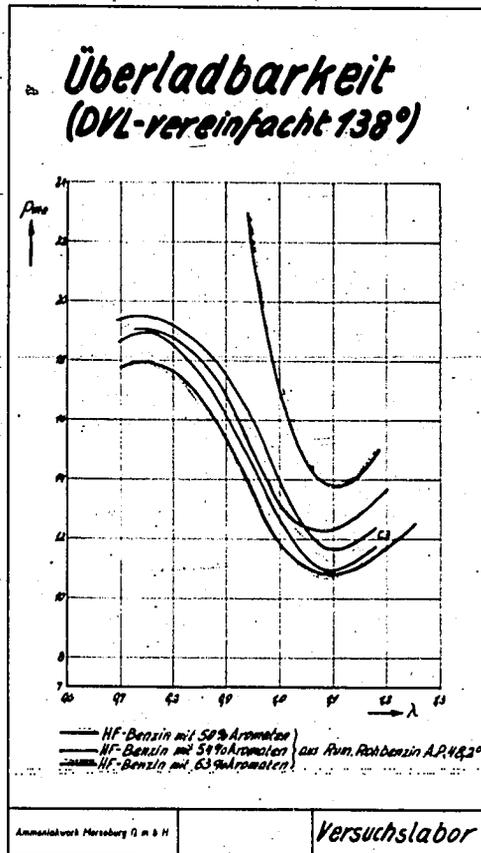
Nur hierdurch gelang es, die HF-Reaktion einigermaßen über die ganze Katalysatorlänge zu verteilen und somit auch hier zu guten Ergebnissen zu kommen. Es bleibt aber ein Ausbeute-Unterschied von etwa 4-5 % zu gunsten des Röhrenofens.

Chemismus und Arbeitsbedingungen

Ich komme nun auf den Chemismus und die Arbeitsbedingungen kurz zu sprechen.

Qualität eines Hochleistungsbenzins wird heute in der Hauptsache durch seine Überladbarkeit bis zur Klopfgrenze im Motor ausgedrückt. Eine gute Überladbarkeit wird entweder durch aromatische Kohlenwasserstoffe oder durch stark verzweigte Kohlenwasserstoffe verursacht.

Im Falle des HF-Verfahrens geht die Verbesserung fast nur auf Konto Aromatenbildung.



Betrieb: Techn. Vers.

0/1148/1 b

He 701

(Aus dem gleichen rumänischen Benzin. Abhängigkeit vom Aromatengehalt.)

Diese Neubildung der Aromaten erfolgt unter Wasserstoffneubildung

- 1) durch Dehydrierung von vorhandenen Naphthen-Kohlenwasserstoffen
- 2) durch Cyclisierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen zu Naphthenen und anschließende Dehydrierung dieser.

Diese Reaktionen bedingen eine Endothermie von etwa 150-200 Cal pro kg Ofeneinsatz (für rumänische Erdölbenzine). Eine wichtige, jedoch unerwünschte Nebenreaktion ist die Spaltung der thermisch relativ unbeständigen Paraffin-Kohlenwasserstoffe. Diese führt hauptsächlich zu Bildung von Koks und Kohlenwasserstoffgas und somit zur Verminderung der Ausbeute. Je paraffinischer das Ausgangsprodukt ist und je höher die Anforderung an das HF-Benzin hinsichtlich Aromatengehaltes wird, umso verlustreicher muß der Prozeß werden.

Arbeitsbedingungen

Der günstigste Druck beträgt für solche Erdölbenzine 15 Atm. Wir haben jedoch beide Anlagen in Moosbierbaum für 15-30 Atm. ausgelegt, um auf alle Fälle auch stark naphthenische Benzine dort verarbeiten zu können. Der H_2 -Partialdruck im Kreislaufgas wird durch Waschung oder auch Kühlung auf etwa 65-70 % des Gesamtdruckes gehalten.

Die Reaktionstemperaturen betragen im Mittel etwa 500°.

Als Katalysatoren verwenden wir aktiviertes Aluminiumoxyd in Kombination mit 5-10 % Molybdänsäure. Die für Moosbierbaum notwendigen Kontakte werden in Leuna hergestellt.

Der Turnus HF-Reaktion und Regeneration des Kontaktes ist außerordentlich stark abhängig von Menge und Art des Eingangsproduktes einerseits und der gewünschten Qualität des Endproduktes andererseits. Wir konnten ihn im Laufe der Zeit immer günstiger gestalten. In unserem Falle, bei mehr paraffinbasierten rumänischen Benzinen dauert die Reaktionsperiode etwa 17 Stunden; für den unproduktiven Teil des Verfahrens der Wiederbelegung des Kontaktes sind dann etwa 9 Stunden erforderlich. Wenn uns beispielsweise mehr naphthenisches Erdölbenzin zur Verfügung stehen würde, so würde das Verhältnis sich ändern bis zu etwa 30:9 und besser, je nach Qualität.

Als Kontaktbelastung wählen wir normalerweise 0,5-0,6 kg/l/h.

Ergebnisse

Ich komme nun zu den eigentlichen Ergebnissen des Prozesses:

Das Bild (siehe Seite 5) zeigt Ihnen die Veränderung einiger Eigenschaften der Benzine durch die HF-Behandlung. Wir sehen schon aus dem Anilinpunkt I mit 48,2° für das Rohbenzin, daß es sich in diesem Falle beispielsweise um ein mehr semiparaffinisches Benzin handelt. Ich verweise auf den Anilinpunkt des HF-Benzins mit -0,6°. Ich bemerke hierzu, daß der Anilinpunkt ein sehr schönes Kriterium für eine schnelle erste Beurteilung der ganzen Reaktion ist. In Praxis wird z.B. der Ofen weitgehend nach Anilinpunkt gefahren.

Ferner füge ich hier ein, daß der eigentlichen HF-Behandlung nicht das ganze Rohbenzin, sondern nur 80-90 % unterworfen werden. Die leichtesten Anteile bis etwa 70 oder 80° mischen wir unbehandelt dem erhaltenen HF-Produkt ("HF-Fraktion") wieder zu. ("HF-Benzin")

Der Olefingehalt steigt von 0,5 auf 1,5 %. Der Bleibombentest ist einwandfrei. Ich vermerke hierzu, daß diese Analysen sich auf ein mit Schwefelsäure raffiniertes HF-Benzin beziehen. Nach eingehenden Versuchen haben wir für Moosbierbaum eine Schwefelsäureraffination mit ganz geringer Säuremenge als am geeignetsten für Erdöl-HF-Benzine gefunden. Der Aromatengehalt ist, wie Sie sehen, von 14 auf 54 gestiegen.

Interessant ist die Oktanzahlenveränderung. Ich bemerke beiläufig, daß diese Werte bei uns in Leuna festgestellt wurden, von demselben Benzin fand die DVL 95 (statt 91).

Abhängigkeiten

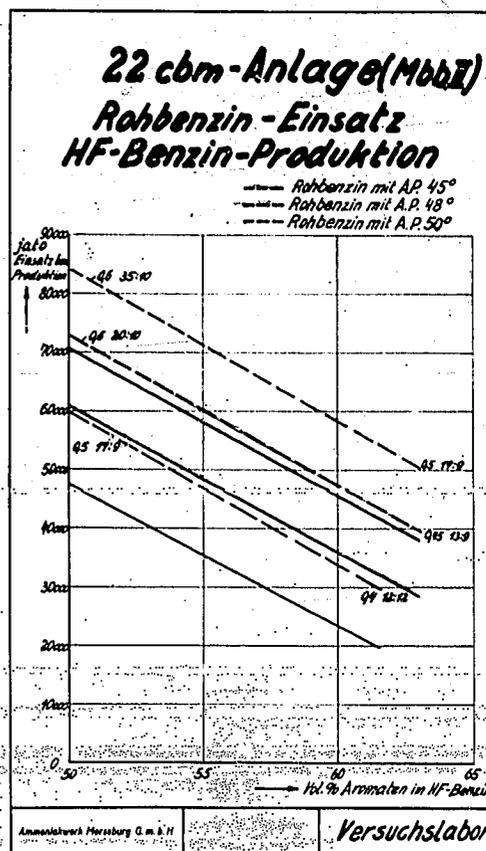
Die schon angedeuteten vielseitigen Abhängigkeiten von Qualität des Eingangs- und Ausgangsproduktes zeige ich Ihnen gleich in ihren praktischen Auswirkungen an folgendem Kurvenbild:

Zu Seite 4

Benzin-Qualitäten

	Rohbenzin	HF-Benzin	
Dichte bei 20°	0,750	0,776	
Siedereihe	Siedebeginn °C	62	44
	Vol. % bis 100°	18	36
	Vol. % bis 160°	95	94
	Siedeende °C	165	164
API °C	48,2	-0,6	
API °C	59,5	64,3	
Bromzahl	0,51	2,3	
Olefine Vol. %	0,5	1,5	
Aromaten Vol. %	14	54	
Naphthene Vol. %	44	8	
C %	85,46	87,74	
H %	14,53	12,16	
Dampfdruck (Reid)	0,36	0,35	
Bleibombentest mg	—	8	
Oktanzahl	58,5	80	
Oktanzahl + 0,12 Pb	79,0	91	

Ammoniakwerk Merseburg G. m. & H. **Versuchslabor**



0111817 Nr. 21 Betrieb: Techn. Vers. 0111818/2 Nr. 701

Wir gehen von einer gegebenen Anlage aus. Ich muß hier bei dieser Gelegenheit nachholen, daß der Kontaktraum der ersten Ausbaustufe 42 cbm, der der zweiten Ausbaustufe 22 cbm groß ist. In diese Kurven gehen ein: einmal die Veränderung der Ausbeute mit den Qualitäten vom Eingang und Ausgang, sowie einige wichtige Veränderungen der Fahrbedingungen. Sie sehen hier die Zahlen für die Belastung und das Zeitenverhältnis HF-Reaktion : Kontaktwiederbelebung einschließlich Spülung. Je paraffinischer das Ausgangsbenzin ist, umso kleiner müssen wir die Belastung wählen. Noch einschneidender wirkt sich diese Tendenz auf das Zeitenverhältnis aus: Andererseits dasselbe sinngemäß bei gleichem Ausgangsprodukt für verschieden hohe Anforderungen an das HF-Benzin.

Auf weitere wichtige Einflüsse wie Siedeverlauf des Rohbenzins, Beschaffenheit des aromatenfreien sogen. Restbenzins und insbesondere Katalysatorbeschaffenheit, kann ich hier aus Zeitmangel nicht eingehen.

Diese Tabelle

Mbb I u. II
Rohbi AP 50°, HF-Bi 50% + Aro.

	Mbb I 42 cbm Kontakt		Mbb II 22 cbm Kontakt	
	jato	Gen. %	jato	Gen. %
Einsatz Rohbi	80 000	100	60 000	100
Ausbeute HF-Bi	59 000	73,7	47 400	79
Redestill. Rückst.	2 900	3,6	2 100	3,5
Koks	1 100	1,4	650	1,1
H ₂	950	1,2	850	1,4
C ₁	4 700	5,9	1 950	2,9
C ₂	4 350	5,4	2 250	3,8
C ₃	3 600	4,5	2 600	4,3
iC ₄	1 200	1,5	800	1,3
nC ₄	2 200	2,8	1 600	2,7

Ammoniakwerk Merseburg G m B H

Versuchslabor

53378. 281191 281191

0/1119/8 Me 701

gibt Ihnen einen Überblick über die in Moosbierbaum im einzelnen zu erwartenden Mengen an Haupt- und Nebenprodukten. Die Rohbenzine werden übrigens direkt vom Ammoniakwerk Merseburg bei den einzelnen rumänischen Firmen eingekauft, nachdem der Versuch, die Wifo hier einzuschalten, fehlgeschlagen ist.

Ich habe Ihnen bisher über die Nebenprodukte nichts erzählt. Sie sehen sie hier angeführt. Ich muß aber ausdrücklich einschränken, daß sich diese Zahlen in ziemlich weitem Maße ändern können bei Abweichungen von diesen Voraussetzungen (Anilinpunkt des Eingangsbenzins 50°, Aromatengehalt des HF-Benzins 50 Vol%). Zu den Mengenangaben für die Nebenprodukte möchte ich noch erläutern, daß die Kohlenwasserstoffe praktisch ausschließlich aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen. Sie werden vorerst als Heiz- und als Treibgas verwertet.

Sie sehen hier nochmals deutlich das günstigere Arbeiten des Röhrenofens gegenüber dem Schachtofen, sowohl in den Prozentsätzen als auch in den absoluten Mengen. (Ich erinnere allein an den Unterschied des Zeitenverhältnisses (10:10 gegen hier etwa 17:10 Stunden)).

Anlage- und Verarbeitungskosten

Jetzt noch einige Angaben über die Anlagekosten und die Verarbeitungskosten sowie Energiebedarf.

Mocobierwerk I + II (100 000 Jato HF-Benzin)

Anlagekosten		Verarbeitungskosten		Energiebedarf	
Gesamt RM 17 050 000.-		Gesamt RM 105.60/to HF-Bi		Gesamt RM 29/to HF-Bi	
darin:					
Öfen + Vorheizer	3 080 000 RM	Hilfsstoffe	11.10/t HF-Bi	Dampf	2.7/t
Elektr. + Betriebsk.	2 000 000 "	Betriebskosten	66.00/t "	Hochspannung	238 kWh/t
Rohrleitungen,	2 750 000 "	(Energie 29 RM)		Wasser	70 cbm/t
Gerüste, Rohrtr.		(Hep. 20,50)			
Kontage	1 610 000 "	Amortisation			
Tanklager	1 080 000 "	(20% v. 15,06 Mio) 28.50/t "			
Betriebsbauten	1 125 000 "	(7% v. 1.97 RM)			
Straßen, Gleise pp.	650 000 "	Voraussetzungen: Rohrt AP. 51%			
Luftschutzbauten	980 000 "	Ausbeute 75%			

53 324

Wir betrachten zunächst die Anlagekosten.

Bei diesen an und für sich sehr hohen Zahlen ist zu berücksichtigen, daß wir auf unaufgeschlossenem Gelände aufbauten, daß bei Planung der ersten Ausbaustufe eine spätere Erweiterung der Anlage unter den damaligen Umständen nicht erwogen wurde, so daß auch die zweite Ausbaustufe wieder vollkommen für sich bauen muß.

Die Verarbeitungskosten sind allerdings sehr vorsichtig eingesetzt. Sie entstammen unseren Angaben dem RLM gegenüber. Ich bemerke, daß

z.B. ein sehr schlechtes Ausgangsbenzin und daher nur 73 % Ausbeute an HF-Benzin zu Grunde gelegt wurde. Dabei resultieren pro to HF-Benzin 105.60 RM.

Bei höherer Ausbeute ist mit einem Sinken der spezifischen Arbeitskosten zu rechnen. Preissteigend wirkt sich natürlich die geringere Produktion und deren stufenweiser Ausbau aus; ebenso die wesentlich höheren Energiepreise von Moosbierbaum, sowie die Tatsache, daß die Moosbierbaum-Anlage ohne Anlehnung an einen ähnlichen größeren Betrieb, etwa an eine Hydrieranlage, für sich arbeiten muß.

Katalytisches Cracken

Im Rahmen der in unserem Versuchslaboratorium bearbeiteten Verwendung und Veredlung von Erdölprodukten beschäftigen wir uns schon lange vor dem Kriege und auch jetzt wieder eingehend mit dem katalytischen Cracken. Sie wissen, daß auch dieser Prozeß ein diskontinuierlicher Prozeß ist, bei dem jetzt die Mittelöle, bis zu etwa 400° siedend, zu einem Teil in Benzine umgewandelt werden. Bei richtiger Lenkung des Prozesses gelangt man auch hier zu guten Flugbenzinen.

Ich kann infolge der Kürze der Zeit nur ganz flüchtig Verfahren und Ergebnisse erläutern.

Mittelöldämpfe werden bei Temperaturen um 400° drucklos über synthetischen Aluminiumsilikat-Kontakt geleitet. Wasserstoff wird nicht zugegeben. Infolge höherer Koksbildung (beim HF waren es 1-1 1/2 %, hier handelt es sich um 3-5 % vom Eingangsprodukt) sind die Fahrzeiten wesentlich kürzer: Nur 15-30 Minuten und im Verhältnis dazu die Wiederbelebungs- und Spülzeiten erheblich länger als beim HF-Prozeß, nämlich etwa 2-4 mal so lang als die Fahrzeit.

Ausbeuten

Ausbeute und Qualität der bei der katalytischen Crackung gebildeten Produkte sind wieder stark abhängig von der Art der Mittelöle. Am besten lassen sich naphthenische, am schlechtesten ausgesprochene paraffinbasierte Öle verarbeiten. Bei den letzteren verringert sich die Benzinausbeute, während der Anfall an gasförmigen Kohlenwasserstoffen im gleichen Maße erhöht wird.

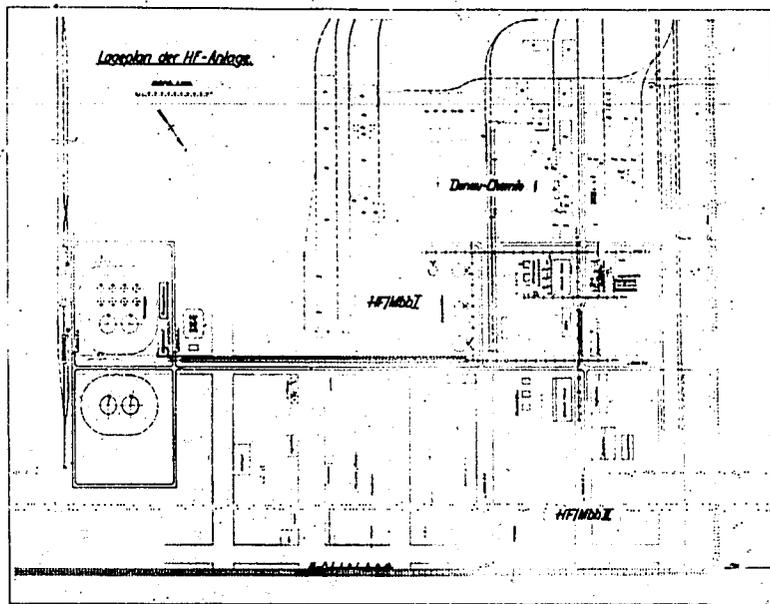
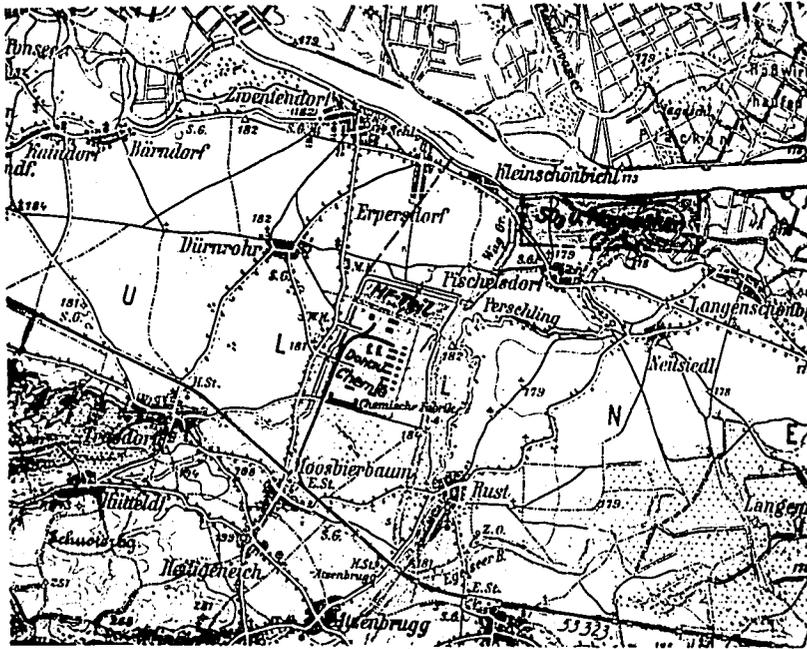
Außerdem ist auch die Qualität der hierbei gewonnenen Benzine etwas schlechter als bei naphthenischen Ölen.

Die durchschnittlichen Ausbeuten, die man bei der Verarbeitung eines mehr naphthenischen Mittelöls erwarten kann, sind folgende:

Benzin bis 165°	25-30 %
C3 und C4-KW	10-15 %
Wasserstoff, Methan u.	
Äthan (Äthylen)	2- 3 %
Koks	3- 5 %
R-Öl (Dieselöl)	50-58 %

zeige ich Ihnen eine nur schematische Darstellung der Produktions-Ausbaumöglichkeiten für Moosbierbaum, die wir z.Zt. erwägen.

Mit den letzten 2 Bildern möchte ich Ihnen nur noch einen Begriff geben über die örtlichen Verhältnisse.



- Ø Herrn-Dir. Dr. Bütefisch
- " Dir. Dr. Strombeck
- " Dr. Henning
- " Dr. Langheinrich
- " Dr. Ober
- " Dr. Vogt
- " Dr. Ringer
- Versuchslabor.

Kaufmann