GENERAL SUBJECT

Hochdruckversuche Laboratories

I. LECTURES BY DR. PIER.

II. REPORTS ON EXPERIMENTAL WORK ON HYDROGENATION IN THE SUMPFPHASE. FILES OF DR. PETERS.

III. REPORTS ON EXPERIMENTAL WORK IN THE SUMPFPHASE. FILES OF DR. PETERS.

Reel No.

Source of Documents: Griesheim Central I. G. Library

Folder Nos: S33/I-C-9
S33/I-D-6
S33/I-D-7

Filmed by: JIOA

Date:

REEL NO. | INDEX | FRAME NOS.

I. Hochdruckversuche Laboratories. Lectures by Dr. Pier. S33/I-C-9.

1. Hydrierbenzin. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.
Hydrogenation gasoline. Influence of crude material, catalyst and method of processing. 1 - 34

2. Konkurenz Unternehmen Michal.
Competitor Michal. 35 - 40

3. Hydrierbenzin. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.
Hydrogenation gasoline. Influence of crude material, catalyst and method of processing. 41 - 45

4. Fest angeordneter Katalysator und Gasphase. II.
Solid-bed catalyst and gas phase. 46 - 54

5. Gasphase benzine in Abhängigkeit von Rohstoffen.
Gas phase gasolines as dependent on the crude materials. 55 - 61

6. Fest angeordneter Katalysator und Gasphase. I.
Solid-bed catalyst and gas phase. 62 - 69

7. Sumpfphase.
Sumpf phase. 70 - 84

8. Hydrierbenzin. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.
Hydrogenation gasoline. Influence of crude material, catalyst and method of processing. 85 - 100

9. Talk on hydrogenation delivered at Ron. 101 - 120

10. Hydrierbenzin. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.
Hydrogenation gasoline. Influence of crude material, catalyst and method of processing. 121 - 129

11. The treatment of shale oil by hydrogenation. 130 - 156

12. Entwurf für den Schieferölvortrag, usw.
Draft for the talk on shale oil. 157 - 162

REEL NO.	INDEX	FRAME NOS.
	13. Verarbeitung von schottischem Schieferöl. Working of Scotch shale oil.	163 - 165
	14. Druckhydrierungsversuche mit schottischem Schieferöl. Pressure hydrogenation experiments with Scotch shale oil.	166 - 178
	15. Schmieröl aus schottischem Schieferöl über 5058 und 6719 bei verschiedenen Drucken. Lubricant from Scotch shale oil over catalysts 5058 and 6719 at different pressures.	179 - 184
	16. Talk on hydrogenation delivered at Glasgow.	185 - 193
	17. Sumpfphase. Sumpf phase.	194 - 202
	18. Gasphase. Gas phase.	203 - 208
	19. Anforderungen der Verbrennungsmotoren an die Treibstoffe und Wege zu ihrer Verwirklichung in Deutschland. Requirements put to the fuels by the combustion engine and ways to their realization in Germany.	209 - 243
	II. Hochdruckversuche Labbratories. Reports on experimental work on hydrogenation in the Sumpfphase. Files of Dr. Peters. S33/I-D-6.	
	Versuchsberichte. Reports on experiments (High pressure experiments Lu 558).	
	1. Verarbeitung einer Pechmischung aus Welheim (P 1487 vom 18. Aug. 41) bei 600 atm. auf Schweroelueberschuss im 10 Ltr.-Ofen. Processing a pitch mixture from Welheim (P 1487 of August 18, 1941) at 600 atm to heavy oil excess in 10 litre furnace.	244 - 272
	2. Verarbeitung eines Steinkohlenteergemisches fuer Pölitz bei 600 atm auf Benzin und Mittelöl im 10 Ltr.-Ofen. Processing a mineral-coal-tar mixture for Pölitz at 600 atm to gasoline and heavy oil in 10 litre furnace.	273 - 298

REEL NO.	INDEX	FRAME NOS.
3.	Verarbeitung von Heissschwelteer "Carsten-Zentrum" der Schlesag (P 1376 v. 6. Juni 40) bei 600 atm auf Schweröllüberschuss. Processing high temperature carbonisation tar "Carsten-Zentrum of the "Schlesag" (P 1376 from June 6, 40) at 600 atm for excess heavy oil.	299 - 332
4.	Vergleich der verschiedenen Sumpfphasesysteme hinsichtlich des Wärmebedarfs und des Temperaturverlaufs. Comparing the various "Sumpfphase" systems as to the heat required and to the course of temperature.	333 - 336
5.	Vorläufiger Bericht über Hydrierversuche mit Otto-Teer aus Oheim-Nusskohle. Preliminary report on hydrogenation experiments with "Otto" tar and "Oheim" nutcoal.	337 - 338
6.	Über die Genauigkeit der unkorrigierten Elementarbilanzen am 10 Liter Ofen. The accuracy of elementary uncorrected balances on the 10 litre furnace.	339
7.	Verarbeitung eines Steinkohlenteergemisches für Pölitz bei 600 atm auf Schweröllüberschuss im 10 Ltr.-Ofen. Processing a mineral-coal-tar mixture for Poelitz at 600 atm for excess heavy oil in 10 liter furnace.	340 - 372
8.	Verarbeitung einer Mischung von Kokereiteeren (Ruhr) (P 1416) getoppt bis 325° bei 600 atm auf Schweröllüberschuss im 10 Ltr.-Ofen. Processing a mixture of coke oven tar (Ruhr) (P 1416) topped up to 325° at 600 atm, for excess heavy oil in the 10 litre furnace.	373 - 406
9.	Verarbeitung von Kokereiteer "Auguste Viktoria" (Ruhr) getoppt bis 325° P 1094 vom 11. Juli 39 bei 600 atm auf Schweröllüberschuss im 10 Liter-Ofen. Processing coke oven tar "Auguste Viktoria" (Ruhr) (P 1094 of July 11-39) topped up to 325° at 600 atm, for excess heavy oil in 10 litre furnace.	407 - 437
10.	Verarbeitung von Kokereiteer "Auguste Viktoria" (Ruhr) getoppt bis 325° (P 1094 v.11.Juli 1939) bei 600 atm auf Benzin und Mittelöl. Processing coke oven tar "Auguste Viktoria" (Ruhr) topped up to 325° (P 1094 of July 11-1939) at 600 atm, to gasoline and middle oil.	438 - 476

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

11. Zur Frage der Verarbeitung Rheinischer Braunkohle.
Problems in processing "Rheinische Braunkohle" (soft coal). 477 - 478

12. Verkrustung der Vorheizschlange am 10 Ltr.-Ofen.
Preheater coils of 10 litre furnace becoming incrusted. 479 - 485

13. Nachtrag: Verarbeitung von Scholvener Abschlamm in Sumpfphase bei 600 atm im 1,5 Ltr.-Ofen.
Supplement: Processing of "Scholven" sludge in "Sumpf" phase at 600 atm in 1.5 liter furnace. 486 - 489

14. Prüfung von Brüxer Grude als Kontaktträger.
Testing Brüx embers as catalyst carriers. 490 - 491

15. C-H-Analysen verschiedener Produkte aus Kammer 804 Lu, gefahren mit Oberschlesischer Kohle auf Benzin und Mittelöl (August 1941).
C-H-analyses of various products from chamber 804 Ludwigshafen charged with Upper Silesian coal for gasoline and middle oil (August 1941). 492

16. Über die Verarbeitung von Scholvener Kohle (Zweckel-Kohle) mit Eisenkontakten und Chlor.
Processing Scholven coal (Zweckel coal) with iron catalysts and chlorine. 493 - 495

17. Über die Anwendung sehr hoher Durchsätze bei der Verarbeitung von schlesischer Kohle auf maximalen Schweröl-Überschuss.
Applying very high thru puts in processing Silesian coal for maximal excess of heavy oil. 496 - 499

18. Verarbeitung von Schlesischer Kohle "K 1174." "Castellengo-Abwehr" auf Benzin und Mittelöl bei 600 atm in 10 Ltr.-Ofen.
Processing Silesian coal "K 1174" "Castellengo - Abwehr" to gasoline and middle oil at 600 atm in 10 litre furnace. 500 - 534

19. Die zur Zeit im 10 Ltr-Ofen behandelten Sumpfphase-Probleme.
Experiments in 10 litre furnace on Sumpf-phase problems. 535

REEL NO.	INDEX	FRAME NOS.
20.	Verarbeitung von Schlesischer Kohle "K 1180" Beuthengrube auf Benzin und Mittelöl bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen. Processing Silesian coal "K1180" from "Beuthengrube" for gasoline and middle oil at 600 atm in 10 litre furnace.	536 - 582
21.	Abhaengigkeit der Heizölqualität vom Alter der Kohle. The effect of the age of coal on the quality of the fuel oil.	583 - 584
22.	Verarbeitung von Scholvener Abschlamm in Sumpfphase bei 600 atm im 1.5 Ltr.-Ofen. Processing "Scholven" sludge in Sumpfphase at 600 atm in 1.5 litre furnace.	585 - 593
23.	Versuche zur Verarbeitung von Rohölrückständen aus Heide bei 600 atm auf Dieselkraftstoff. Experiments on processing crude oil residue from "Heide" at 600 atm to Diesel fuel.	594 - 597
24.	Notiz zur Frageder Überführung von Na_2CO_3 in Na_2S bei der Schwefelung der Bayermasse mit reinem H_2S und H_2S - CO_2- Mischungen. Note re problem of conversion of Na_2CO_3 to Na_2S when sulfurizing the "Bayermass" with Pure H_2S and H_2S - CO_2 mixtures.	598
25.	Betr. Pechhydrierung. Re: Hydrogenation of pitch.	599
26.	Verarbeitung von Schlesischer Steinkohle 1160 (Preussengrube) auf Schweröluberschuss bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen. Processing Silesian mineral coal 1160 (Preussengrube) to heavy oil excess at 600 atm in 10 litre furnace.	600 - 630
27.	Mittelölkonzentrationen in der Steinkohlensumpfphase bei verschiedenen Fahrweisen. Middle oil concentrations in the mineral coal "Sumpfphase" in different procedures of production.	631
28.	Versuche zur Gewinnung von Primärbitumen für die Herstellung von Elektrodenkohlen. (Vorläufiger Stand). Experiments on obtaining primary bitumen for the manufacture of electrode carbon. (Preliminary stage).	632 - 635

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

29. Versuche zur Aufheizung von Kohlebrei.
Experiments on heating coal paste. 636 - 653

30. Verarbeitung von Schlesischer Kohle "K 1174" "Castellengo-Abwehr" auf Schweröluberschuss bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen.
Processing Silesian coal "K 1174" "Castellengo-Abwehr" to excess heavy oil at 600 atm in a 10 liter furnace. 654 - 685

31. Ueber den Einfluss des Mittelölgehaltes im Anreiböl auf die Zusammensetzung der neugebildeten Produkte beim Fahren der schlesischen Kohle "K 1197" in verschiedenen Fahrweisen.
The influence of the content of middle oil in paste oil on the composition of the re-formed products when processing Silesian coal "K 1197" by varying procedures. 686 - 691

32. Verarbeitung schlesischer Kohle der Heinitzgrube auf hohen Schweröluberschuss unter weitgehendem Abbau der Asphalte.
Processing Silesian coal from the "Heinitz" pit to heavy oil excess under extensive decomposition of the asphalts. 692 - 694

33. Aufarbeitung asphaltreicher Hydrierrückstände durch Verschwelen im Gemisch mit Kohle in loser Schüttung.
Processing hydrogenation residues rich in asphalts, by carbonising them mixed with coal to a loose charge. 695 - 707

34. Betr. Einsparung von Molybdän in der Sumpfphase.
Re: Economising molybdenum in the Sumpfphase. 708 - 710

35. Verarbeitung einer Steinkohlenteermischung (Pölitz) im 10-Ltr.-Ofen mit Grude-Eisen-Titan-Kontakt.
Processing a mineral coal-tar mixture (Poelitz) in the 10 liter furnace over "Grude" iron-titanium catalyst. 711 - 713

36. Zusammensetzung der Vergasung beim Fahren von schlesischen Steinkohlen und von Steinkohlen-hochtemperaturteeren bei 600 atü auf Schweröl.
Composition of gases from processing Silesian mineral coal and high-temperature tar from mineral coal at 600 atm. to heavy oil. 714 - 715

REEL NO. INDEX FRAME NOS.

37. Zur Verarbeitung von Böhlener Kohlen in der Sumpfphase.
Processing "Boehlen" coal in the Sumpf-phase. 716 -717

38. Versuche mit Steinkchlenteeren im 10 Ltr.-Ofen.
Experiments with mineral coal tar in the 10 litre furnace. 718 - 719

39. Heizöle aus verschiedenen Steinkohlen.
Heating fuels from various mineral coals. 720 - 724

40. Vergleich der Heizöleigenschaften von Schwerölen aus verschiedenen Fahrweisen.
Comparing the qualities of heating fuels obtained from heavy oils by various procedures. 725 - 727

41. Programm fuer Besprechungen mit Herrn Josenhans in Lu am 15. 16. und 17. Januar 1941.
Program for a conference with Mr. Josen-hans at Lu on January 15, 16 and 17, 1941. 728 - 729

42. Zur Frage des Molybdänersatzes bei der Teer-verarbeitung in Poelitz.
On the problem of substituting molybdenum in processing tar at Poolitz. 730 - 731

43. Verarbeitung von Steinkohlen auf verschiedene Mengen Schweröluberschuss.
Processing of mineral coal for various yields of heavy oil excess. 732 - 737

44. Schlesische Steinkohle 1118, pit coal of the "Grafin-Johanna" Schacht der "Grafl. Schaffgottshen Werke G.m.b.H." im 10 Ltr.Ofen bei 600 atm auf Benzin und Mittelöl gefahren.
Silesian mineral coal 1118 from the pit "Grafin Johanna" of the "Grafl. Schaffgott'schen works Ltd.",processed for obtaining gasoline and middle oil at 600 atm in the 10 litre furnace. 738 - 770

45. Sudetenteer (Lurgi-Teer aus Brüxer Kohle).
"Sudenten" tar ("Lurgi" tar from "Brüx" coal). 771 - 796

46. Chlorgehalte der für Blechhammer vorgesehenen Rohstoffe und der daraus gewonnenen Öle.
Chlorine contents of raw material provided for "Blechhammer" and of oils produced from these. 797 - 798

REEL NO. | INDEX | FRAME NOS.

47. Zur Frage der Verarbeitung von Kokereiteerpech. (Chlorzusatz).
Processing coke oven tar pitch. (Admixture of chlorine). 799 - 801

48. Zur Frage der Hydrierung nicht entaschter oberschlesischer Kohle mit Chlor.
Hydrogenating non-de-ashed Upper Silesian coal with chlorine. 802 - 806

49. Gemeinsame Hydrierung von schlesischer Steinkohle und Schwelteer.
Simultaneous hydrogenation of Silesian mineral coal and low temperature carbonization tar. 807 - 811

50. Erste Zahlen von der Verarbeitung von Heissteer aus der Steinkohlenverschwelung Oberschlesien.
First figures on processing high temperature tar from carbonization of Upper Silesian mineral oil. 812 - 813

51. Stand der Versuche mit Sudentendeutsher Kohle bei 600 atm.
Status of experiments with Sudeten coal at 600 atm. 814 - 815

52. Stand der Versuche mit Sudentendeutsher Kohle bei 250 atm.
Status of experiments with Sudeten coal at 250 atm. 816 - 817

53. Heizöl aus Abstreifer Schweröl.
Untersuchungen von Abstreifer-Fraktionen.
Fuel oil from stripper heavy oil.
Examining stripper fractions. 818 - 820

54. Stand der Versuche mit Bubiag-Kohle (K 197) bei 600 atm. Versuche im 1,5-Ltr.-Ofen mit Rührer.
Stage of experiments with "Bubiag" coal (K 197) at 600 atm. Experiments in 1.5 litre furnace with stirrer. 821 - 822

55. Hydrierung von Steinkohlenteer in Sumpfphase bei 600 atm zu Benzin und Heizöl.
Hydrogenation of coal tar in Sumpfphase at 600 atm to gasoline and fuel oil. 823 - 832

56. Fortschritte in der Hydrierung von Gasflammkohle. Versuche mit Gelsenberg-Kohle (83.9% C in Reinkohle) im 10 Ltr.-Rührer-Ofen.
Progress in hydrogenation of open-burning coal. Experiments with "Gelsenberg" coal (83.9% C in dry coal) in the 10 liter furnace with stirrer. 833 - 834

REEL NO. 1

INDEX

FRAME NOS.

III. Hochdruckversuche Laboratories. Reports on experimental work in the Sumpfphase. Files of Dr. Peters. 833/I-D-7.

Sumpfphase.

1. Zur Frage des Anspringens. Auswertung bisheriger 10 Ltr.-Ofen Versuche.
Problems of starting (in the "Sumpf" phase). Evaluation of the 10 liter furnace experiments up to now. 835 - 846

2. Verarbeitung von Steinkohle auf Benzin, Mittelöl und leichtes Schweröl.
Processing mineral coal to gasoline, middle oil and light heavy oil. 847 - 848

3. Schleudern von Teeren und Sumpfphase-asbschlämmen von Teeren.
Centrifuging tars and sumpfphase sludges from tars. 849 - 852

4. Abschlammdestillation. 1. Bericht.
Sludge distillation. Report I. 853 - 868

5. Verarbeitung der Janinakohle auf Benzin und Mittelöl bei 250 atm mit Eisenkontakten.
Processing "Janina" coal to gasoline and middle oil at 250 atm with iron catalysts. 869 - 875

6. Heizöl aus Janinakohle.
Heating fuel from "Janina" coal. 876

7. Verarbeitung der Janina-Kohle bei 600 atm auf Schweröluberschuss. 1. vorläufiger Bericht.
Processing "Janina" coal at 600 atm to excess heavy oil. First preliminary report. 877 - 879

8. Verarbeitung der Janina-Kohle bei 600 atm. auf Benzin und Mittelöl. (2. vorläufiger Bericht).
Processing "Janina" coal at 600 atm to gasoline and middle oil. (Second preliminary report). 880 - 887

REEL NO.	INDEX	FRAME NOS.
9.	Beziehungen zwischen Kohleanalysen und Hydrierverhalten. Relation between analyses of coal and behaviour in hydrogenation.	888 - 890
10.	Ueber die Aufheizung von Krackrueckständen. On pre-heating cracking residues.	891 - 896
11.	Zur Frage der Anspringtemperatur. The question of incubation temperature.	897 - 898
12.	Messungen des Wärmeüberganges von Steinkohlebrei. Measuring the heat transfer from mineral coal paste.	899
13.	Hydrierung der Janinakohle auf Benzin + Mittelöl bei 600 atm. Erste Ergebnisse. Hydrogenation of "Janina" coal to gasoline and middle oil at 600 atm. First results.	900 - 904
14.	Stand der Versuche an den 10 Ltr.-Öfen. Status of experiments on the 10 liter furnace.	905
15.	Verarbeitung von Erdöl im geraden Durchgang. Processing petroleum in straight passage.	906 - 907
16.	Versuche im 1 Ltr.-Ofen mit Schwefel als Sumpfphasekontakt. Experiments in 1-liter furnace with sulfur as "Sumpfphase" catalyst.	908 - 913
17.	Anspringen bei der Kohlehydrierung in Sumpfphase. "Starting" in coal hydrogenation in the Sumpfphase.	914 - 916
18.	Verarbeitung der Myslowitzkohle bei 600 atm auf Benzin und Mittelöl. Processing "Myslowitz" coal at 600 atm to gasoline and middle oil.	917 - 918
19.	Herstellung anhydrierter Kohle aus K 1197 bei 300 atm. Producing slightly hydrogenated coal from K 1197 at 300 atm.	919 - 928

REEL NO.	INDEX	FRAME NOS.
20.	Vergleich von Natriumsulfid-Rohschmelze mit Sulfigran. Comparing sodium sulfide raw smelting with Sulfigran.	929 - 930
21.	Kontaktversuche im 1,5 Ltr.Ofen zur Verarbeitung von Brüxer Teer. Catalyst experiments in 1.5 liter furnace for processing "Bruex" tar.	931 - 936
22.	Zugabe von Natriumsulfid bei der Steinkohlehydrierung. Aeltere Versuche mit K 1090 (Gelsenberg) im 10 Ltr.-Ofen. Admixture of sodium-sulfide in mineral coal hydrogenation. Older experiments with K 1090 (Gelsenberg) in 10-liter furnace.	937 - 964
23.	Gemeinsame Verarbeitung von Steinkohle und Steinkohleextrakt. Processing mineral coal together with mineral coal extract.	965 - 966
24.	Verarbeitung von Steinkohlen hochtemperaturteer mit Steinkohlezusatz. Processing mineral coal high temperature tar with mineral coal admixed.	967 - 989
25.	Verarbeitung von Mischungen aus Böhlener Teer und Erdöl. Processing mixtures of "Böhlen" tar and petroleum. (August 1939).	990 - 1007
26.	Versuchsbericht. Verarbeitung von Panuco-Öl im 10 Ltr.Ofen. Report on experiments: Processing of Panuco-oil in 10 liter furnace.	1008 - 1028
27.	Verarbeitung von Böhlener Teer bei 250 atm im 10 Ltr.Ofen. Processing "Böhlen" tar at 250 atm in 10 liter furnace. August 1939.	1029 - 1043
28.	Verarbeitung deutscher Erdöle im 10 Ltr.Ofen. Versuchsbericht. Report on experiments: Processing German petroleum in 10 liter furnace.	1044 - 1077
29.	Verarbeitung von Steinkohle und Schwelteer auf Brikettiermittel und asphaltfreies Oel. Processing mineral coal and carbonization tar to briquet binder and asphalt-free oil.	1078 - 1121

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

30. Verarbeitung von Zweckelkohle (K 1216) auf Benzin und Mittelöl bei 600 und 250 atm und auf Schweröl-Überschuss bei 600 atm im 10-Ltr.-Ofen. Versuchsbericht.
Processing Zweckelcoal (K 1216) to gasoline and middle oil at 600 and 250 atm and to heavy oil excess at 600 atm in 10 liter furnace. Experimental report. 1122 - 1163

31. Die extrahierende Hydrierung von Steinkohle.
Extractive hydrogenation of mineral coal. 1164 - 1231

32. Gemeinsame Verarbeitung von schlesischer Kohle (K 1197) und schlesischem Steinkohlenteergemisch auf geringen Schweröl-Überschuss bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen.
Processing Silesian coal (K 1197) together with Silesian mineral coal-tar mixture to a slight heavy oil excess at 600 atm in the 10 liter furnace. 1232 - 1254

33. Zur Kaviarbildung: Versuche mit rheinischer Braunkohle im 10 l-Ofen.
On "caviar" formation: Experiments with "Rhine" soft coal in 10 liter furnace. 1255 - 1260

34. Versuchsbericht: Verarbeitung eines Gemisches schlesischer Steinkohlenteere bei 600 atm auf Schweröl-Überschuss im 10 Ltr.-Ofen.
Experimental report: Processing a mixture of Silesian mineral coal tars at 600 atm to heavy oil excess in the 10 liter furnace. 1261 - 1283

35. Erste Werte von der hydrierenden Verarbeitung von Primärbitumen.
First figures on processing primary bitumen by hydrogenation. 1284 - 1286

36. Versuchsbericht: Verarbeitung der Hydrierkohle Scholven K 1101 vom 30. Sept. 38 bei 250 atm mit Chlor in verschiedener Zugabeform und Snox auf Benzin und Mittelöl im 10 Ltr.Ofen.
Re: processing hydrogenation coal Scholven K 1101 of September 30,1938 at 250 atm with chlorine, in various forms of admixture and with "Snox" for obtaining gasoline and middle oil. Report on experiments in the 10 liter furnace. 1287 - 1330

REEL NO.	INDEX	FRAME NOS.
37.	Extrahierende Hydrierung im 10 Liter Ofen. Extractive hydrogenation in 10 liter furnace.	1331 - 1335
38.	Betr. Beseitigung der Ansätze und Verstopfungen der Scholvener Kohleöfen. Preventing crusts and blockings of coal furnaces at Scholven.	1336
39.	Versuche zur "Kaviar" Bildung in Drehautoklaven. Experiments on "Caviar" formation in the rotary autoclave.	1337 - 1338
40.	Versuche mit rheinischer Braunkohle im 1 Ltr.-Ofen. Aktennotiz 3. Neutralisation der Kohle und Absitzverhalten. Experiments with Rhine brown coal in 1-liter furnace. Note No. 3: Neutralisation of coal and its tendency to deposit.	1339 - 1340
41.	GemeinsameVerarbeitung von oberschlesischer Kohle und Spülgasteer auf Brikettiermittel und Heizöl. Joint processing of Upper Silesian coal and rinsing gas tar to briquet binding agents and to heating fuel.	1341 - 1345
42.	Versuchsbericht: Gemeinsame Verarbeitung von schlesischer Kohle (K 1197) und Heisschwelteer aus schlesischer Kohle (P 1376) auf geringen Schwerölüberschuss bei 600 atm im 10 Ltr.Ofen. Experimental report: Joint processing of Silesian coal (K 1197) and high temperature carbonisation tar from Silesian coal (P 1376) for obtaining slight excess heavy oil at 600 atm im 10 liter furnace.	1346 - 1373
43.	Ueber den Stand der Versuche mit Rheinischer Braunkohle. The status of experiments with Rhine brown coal.	1374 - 1375
44.	Versuche mit Rheinischer Braunkohle im 1-liter Ofen. Vorläufige Versuche zur Kaviarbildung. Experiments with Rhine brown coal in 1 liter furnace. Preliminary notes on "caviar" formation.	1376

REEL NO.	INDEX	FRAMES.
45.	Nachtrag zum Bericht 20 4721 v. 16. Juli 42: Vorläufiger Bericht über Hydrierversuche mit B.T.-Teer aus Oheim-Nusskohle. Supplement to report 20 4721 of July 16-42: Preliminary report on hydrogenation experiments with B.T.-tar from "Oheim" nut coal.	1377

TITLE PAGE

I. Hochdruckversuche Laboratories. Lectures by Dr. Pier. S33/I-C-9.

TITLE PAGE

1. Hydrierbenzin. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.
   Hydrogenation gasoline. Influence of crude material, catalyst and method of processing.

Frame Nos. 1 - 34

Referat über den Vortrag:

K. Pier[x]: Hydrierbenzine. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.

Das Verhältnis von Benzin zu höher siedenden Anteilen im natürlichen Erdöl entspricht nicht dem Mengenverhältnis, in dem die Technik diese Produkte benötigt. Das im Erdöl als solches enthaltene Benzin beträgt nur etwa den vierten Teil des Gesamtöls. Auf dem Mineralölmarkt spielt aber Benzin die Hauptrolle. Neben einer Reihe anderer Verfahren, die entwickelt wurden, um die Erzeugung von Erdölprodukten dieser Marktlage anzupassen, kommt der katalytischen Hochdruckhydrierung eine besondere Stellung zu. Sie darf für sich beanspruchen, das Verfahren zu sein, das aus allen Rohstoffen die höchste Ausbeute an hochwertigen Benzinen schafft.

Die katalytische Hochdruckhydrierung ist ein grosstechnisch erprobtes Verfahren zur Umwandlung kohlenstoffhaltiger Ausgangsmaterialien in marktfähige Mineralölprodukte. Steinkohlen, Braunkohlen, Torf, Kohleextrakte, Hochtemperaturteere, Schwelteere, Pech, Ölschiefer, Erdöle, ihre Destillations- und Krack-Rückstände und Extrakte usw. sind geeignete Rohstoffe, die unter Umständen auch wechselweise in ein und derselben Anlage verarbeitet werden können. Hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle, Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die mit höchster Ausbeute gewonnen werden. Die Mengenverhältnisse und ihre Qualität kann allen Anforderungen des Marktes angepasst werden.

Den Kern des Verfahrens bildet die Verwendung schwefelfester Katalysatoren, von denen heute eine ganze Reihe von spezifischer Wirksamkeit entsprechend dem jeweils erstrebten Endzweck entwickelt ist. Sie erlauben die Hydrierung und Spaltung gegenseitig so abzustimmen, dass mal die eine oder andere je nach Wunsch mehr hervortreten lassen und so die mannigfaltigsten Produkte erzielen kann.

Die hohe [illegible] der Hochdruckhydrierung an die verschiedenartigsten [illegible], und so die gewünschten Eigenschaften der Fertigerzeugnisse ist durch eine vielfältig veränderliche Zusammenspiel der Arbeitsbedingungen gegeben. Die [illegible] wichtige Rolle spielt dabei die Art des Katalysators, [illegible] die Reaktionstemperatur, [illegible] Anlagen schon [illegible] und mehr [illegible] die Verweilzeit der [illegible]

x) Aus der Hochdruckhydrierung [illegible] gemeinsam mit [illegible]

2

Hochmolekulare und asphaltreiche sowie aschehaltige Ausgangsstoffe werden in Sumpfphase in Gegenwart fein verteilter Katalysatoren in geringer Konzentration hydrierend gespalten, um Öle herzustellen, die für sich verwendbar sind oder sich für die Weiterverarbeitung über fest angeordnetem Katalysator eignen. Diese zweite Arbeitsweise, bei der die Katalysatoren in hoher Konzentration zur Anwendung gelangen und bei der infolgedessen der Reaktionsablauf in besonders starkem Grade in jede gewünschte Richtung gelenkt werden kann, wird für alle Öle angewandt, die sich bei der Reaktionstemperatur von etwa 400° C im Dampfzustand verarbeiten lassen, darüber hinaus auch für höher siedende Ausgangsstoffe, z. B. Braunkohlenteere.

Die Sumpfphaseprodukte der katalytischen Druckhydrierung lehnen sich in ihren Eigenschaften eng an die Ausgangsstoffe an. Wie diese zeigen sie das Spiel von weitgehend aromatischen bis zu aliphatischen Stoffen, je nachdem, ob man von alten Steinkohlen, Teeren, Kraftkohlen, asphalthaltigen Rohölen oder von wasserstoffreichen Erdölen ausgeht. Beim Arbeiten mit fest angeordneten Katalysatoren, insbesondere in der Gasphase, werden mit höchster Ausbeute fertig raffinierte Produkte, in erster Linie Benzine, erhalten. Hier ist der Charakter der Ausgangsstoffe ebenfalls noch klar erkennbar, wenn man unter gleichen Bedingungen mit dem gleichen stark hydrierenden und stark spaltenden Katalysator die verschiedenen Ausgangsstoffe hydriert. Doch ist der Zusammenhang mit dem Ausgangsstoff nicht mehr so auffällig wie in der Sumpfphase. Durch Verwendung eines anderen stark spaltenden und weniger hydrierenden Katalysators lässt sich der wertvolle Charakter der Rohstoffe bei der Benzingewinnung sogar noch verbessern, ohne dass die Ausbeute beeinträchtigt wird. Selbst aus wasserstoffreichen Erdölen erhält man in höchster Ausbeute Benzine von guten Klopfwert; bei wasserstoffarmen Rohstoffen erreicht man bei Autobenzinen Oktanzahlen von über 75.

Alle mit diesen Katalysatoren erzeugten Benzinen eine ausgezeichnete Bleiempfindlichkeit. So hat beispielsweise ein hydrierbenzin mit Siedepunkt 135°C aus asphaltbasischem Erdölmittelöl eine Oktanzahl von 77, die nach Zusatz von 0,09 % Bleitetraäthyl auf 91,5 und nach Zusatz von 0,27 % Bleitetraäthyl auf eine Oktanzahl von 100 Motor-Methode steigt.

Weiterhin kann man mit einem anderen Katalysator aus den aromatischen Ausgangsstoffen, wie aus Steinkohlenteerölen, Extraktölen von Braunkohle und Erdölen, Benzine mit hoher Klopffestigkeit

höchster Ausbeute erhalten, mit welch sehr geringen Mengen Wasser sich aus wasserstoffreichen Ausgangsstoffen in der Graphitlage unter den Bedingungen der stillen Hochkloplfeste Benzine herstellen lassen.

Die Hydrierung läßt sich bei der Kohleverflüssigung kombinieren mit dem Schwelen, Verkoken und der Druckraffination bei der Ölverarbeitung mit dem Kracken und Extrahieren.

Die technische Herstellung von Hydrierbenzinen wird schon seit über 10 Jahren großtechnisch durchgeführt. Eine ganze Reihe von Anlagen für Braunkohlen, Steinkohlen und Teerölmaterialien sind in Deutschland und anderen Ländern in Betrieb und noch im Bau. Welche Bedeutung das Verfahren bisher schon erlangt hat, geht besonders aus dem Beispiel Deutschland hervor, wo im Jahre 1937 600 000 000 t Benzin, d.h. 90% der einheimischen Benzinerzeugung aus eigenen Rohstoffen durch katalytische Druckhydrierung hergestellt wurden.

Hdrif - Dorf.

4

Über Hydrierbenzine.

Einfluss von Rohstoff, Siedelage und Arbeitsweise.

Allgemeines über die Hochdruckhydrierung.

Das Verhältnis von Benzin zu höher siedenden Anteilen im natürlichen Erdöl entspricht nicht dem Mengenverhältnis, in dem die Technik dieses Produkte benötigt. Das im Erdöl als solches enthaltene Benzin beträgt nur etwa den vierten Teil des Gesamtöls. Auf dem Mineralölmarkt spielt aber Benzin die Hauptrolle. Man ist deshalb schon frühzeitig dazu übergegangen, durch geeignete Verarbeitung der Rohöle die Benzinausbeuten zu erhöhen. Daneben hat man in steigendem Masse auch feste fossile Brennstoffe zur Erzeugung flüssiger Motortreibstoffe herangezogen. Neben den früher ausschliesslich angewandten rein thermischen Verfahren zur Herstellung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe, dem Kracken von Erdöl und dem Verkoken bezw. Schwelen von festen Brennstoffen, haben im Laufe der Zeit auch einige andere Verfahren Bedeutung erlangt, wie z.B. die Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus Erdgasen und Krackgasen, das katalytische Kracken, die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen und insbesondere die katalytische Druckhydrierung. Aus Kohle, Kohleextrakten, Pechen, Teeren und schweren Erdölkrackrückständen sind wegen ihres geringen Wasserstoffgehaltes ebenso wie aus wasserstoffarmen Ölen flüssige Treibstoffe durch rein thermische Verfahren mit anschliessender Destillation und Raffination nur in verhältnismässig geringer Ausbeute erhältlich. Die

Umwandlung solcher Rohstoffe in flüssige Produkte mit nur geringen Verlusten gelingt aber durch Spaltung in Gegenwart von Katalysatoren und gleichzeitige Anlagerung von Wasserstoff unter hohem Druck.

Die katalytische Druckhydrierung ist ein grosstechnisch erprobtes Verfahren zur Umwandlung kohlenstoffhaltiger Ausgangsmaterialien, wie fester und flüssiger Brennstoffe, in marktfähige Mineralölprodukte. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Kohleextrakte, Pech, Hoch- und Tieftemperaturteere, Ölschiefer, Erdöle und ihre Destillations-, Extraktions- und Krackprodukte usw. sind geeignete Rohstoffe. Hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle, Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die mit höchster Ausbeute gewonnen werden.

Die Treibstoffindustrie verschiedener Länder steht heute nicht nur vor der Aufgabe, den steigenden Bedarf an Benzin an sich zu decken; mit der fortschreitenden Motorisierung sind auch die Anforderungen an die Eigenschaften der Benzine, insbesondere für Hochleistungsmaschinen, ausserordentlich gestiegen. Hier eröffnet sich der katalytischen Druckhydrierung ein besonderes Anwendungsgebiet, weil man heute in der Lage ist, das Verfahren nicht nur den verschiedenartigsten Rohstoffen anzupassen, sondern auch Fertigprodukte jeder gewünschten Art herzustellen, die den höchsten Anforderungen genügen. Das Mengenverhältnis der verschiedenen Erzeugnisse kann dabei in weiten Grenzen dem jeweiligen Bedarf angepasst werden.

-3-

Die Anpassung des Verfahrens an die verschiedenartigsten Rohstoffe und an die erwünschten Eigenschaften der Endprodukte wird durch die Unterteilung der Hochdruckhydrierung in zwei verschiedene Arbeitsstufen erleichtert: Einmal verarbeitet man hochmolekulare, asphaltreiche oder auch mehrkernige Rohstoffe in der Sumpfphase mit fein verteiltem, meist flottem Katalysator, wobei für gewöhnlich bei starker Spaltung nur kleine Kontakt-Mengen verwendet werden. Zum anderen führt man die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator, über den die Produkte je nach ihrem Siedebereich und der angewandten Arbeitstemperatur in Dampfform oder zum Teil auch flüssig gemeinsam mit Wasserstoff geleitet werden, durch.

Da mit fest angeordnetem Katalysator die besten Wirkungen erreicht werden, sucht man sein Anwendungsbereich möglichst zu erweitern. Bei bestimmten hochmolekularen asphaltarmen Ausgangsstoffen kann anstelle der Sumpfphasehydrierung eine direkte Verarbeitung über fest angeordneten Katalysator erfolgen. So wird Braunkohlenschwelteer in einer Stufe direkt auf Paraffin, Schmieröl und Dieselöl oder auf ein für eine anschliessende Gasphasehydrierung geeignetes Mittelöl verarbeitet.

Die Verarbeitung von Kohle und schweren Rückständen zu Benzin erfolgt im allgemeinen in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird der von den leichtsiedenden Anteilen durch Destillation befreite Rohstoff in ein Zwischenprodukt wie Mittelöl oder Schweröl neben wenig Benzin umgewandelt; in der zweiten Stufe wird dieses Zwischenprodukt in der Gasphase mit fest angeordnetem Katalysator in Benzin übergeführt. Die Sumpfphaseprodukte

Hochdruck - Verf.

haben in ihrer Struktur noch eine charakteristische Ähnlichkeit mit den Rohstoffen. In der zweiten Stufe, der Gasphase, kann man dann den ganzen Spielraum von Reaktionsmöglichkeiten zur Erzielung bestimmter Benzineigenschaften voll ausnützen, der durch die grosse Mannigfaltigkeit der zur Verfügung stehenden Katalysatoren und Reaktionsbedingungen gegeben ist.

In den ersten Jahren der Hochdruckhydrierung wurden betriebsmässig sowohl für die Sumpfphase als auch für die Gasphase nur wenige Katalysatoren benützt, die schon schwefelfest und vielseitig verwendbar waren. Die technische Forschungsarbeit der letzten Jahre hat unsere Kenntnis auf dem Gebiet dieser Katalysatoren wesentlich erweitert. Man verfügt heute über eine grosse Anzahl von spezifisch wirkenden Katalysatoren, bei denen das Verhältnis von Hydrier- und Spaltwirkung so gegeneinander abgestimmt ist, dass man unter gleichzeitiger Ausnützung von Temperatur- und Druckeinflüssen die Reaktion jedem Ausgangsmaterial anpassen und in der jeweils gewünschten Richtung zu lenken vermag.

Die Katalysatoren für die Spaltung hochmolekularer Rohstoffe in der Sumpfphase verhindern im wesentlichen nur die Abscheidung von Asphalten und Polymerisationsprodukten und ermöglichen so einen ununterbrochenen Ablauf der Reaktion. Ihr Einfluss auf die Spaltungsgeschwindigkeit ist, auch in Anbetracht ihrer geringen Konzentration, nicht so gross wie in der Gasphase.

Die Hydrierung in der Gasphase ist eine überwiegend am Katalysator verlaufende Reaktion. Dementsprechend ist die

Beeinflussbarkeit des Reaktionsablaufes durch den in hoher Konzentration wirkenden, fest im Reaktionsraum angeordneten Katalysator sehr gross. Es gibt einige, mehr oder weniger deutlich voneinander abgrenzbare Katalysatorgruppen, von denen besonders eine bei niedriger Spaltwirkung stark hydrierende und eine andere nur wenig hydrierende, aber stark spaltende sich herausheben. In der Gasphase und allgemein bei Verwendung von fest angeordnetem Katalysator werden gut raffinierte, stabile Endprodukte erhalten. Die grosse Beeinflussbarkeit des Reaktionsablaufes in der Gasphase zeigt sich auch darin, dass der Anteil unerwünschter Nebenreaktionen wie vor allem der Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe niedriger ist als bei der Sumpfphasehydrierung, bei der der Anteil der thermischen Spaltung grösser ist. In dem Masse, in dem die katalytische Spaltung gegenüber der thermischen in den Vordergrund tritt, geht bei den entstandenen gasförmigen Kohlenwasserstoffen der Anteil von Methan und Äthan zugunsten von Propan und Butan zurück.

Von beherrschender Bedeutung für den Reaktionsablauf ist auch der Einfluss der Temperatur. Mit steigender Temperatur steigt einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung und besonders der Spaltung an, andererseits verlagert sich das Gleichgewicht für die Anlagerung und Abspaltung von Wasserstoff immer mehr in Richtung der Dehydrierung. Schon bei 200°C werden am Katalysator Olefindoppelbindungen aufhydriert. Bei Temperaturen um etwa 300°C wird in erster Linie raffiniert; es werden also Reaktionen durchgeführt, bei denen keine Spaltung der C-C-Bindung

Hochdruck-Verf.

eintritt. Bei höherer Temperatur um 400°C wird je nach dem Katalysator schon stark zu Benzin gespalten, oder es wird mit hydrierenden Katalysatoren der Ausgangsstoff stark aufhydriert. So wird einerseits Benzin mit nur geringer Gasbildung hergestellt, andererseits werden gute Leuchtöle und Schmieröle erzeugt, oder asphalthaltige Urteere aufhydriert und raffiniert. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 450°C werden bei zunehmender Spaltung aus hochsiedenden Ölen oder Kohle Mittelöle erhalten. Oberhalb 500°C gelingt es, mit geeigneten Katalysatoren ohne Hydrierung zu spalten, oder sogar zu dehydrieren und Benzine mit hohem Aromatengehalt herzustellen. Die Temperaturen, bei denen diese Reaktionstypen verlaufen, können sich unter dem Einfluss von Katalysator und Druck natürlich weitgehend überschneiden.

Erhöhter Wasserstoffdruck bewirkt im allgemeinen stärkere Hydrierung. Er verhindert infolgedessen auch Abscheidungen wasserstoffarmer Produkte, sodass man die Möglichkeit hat, mit höheren Temperaturen zu arbeiten als bei niedrigerem Druck. Im Endergebnis können die unter solchen Umständen entstandenen Öle und Benzine sogar wasserstoffärmer sein als bei niedrigeren Wasserstoffdrucken. Man kommt durch Anwendung hoher Drucke zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und kann deshalb in dem gleichen Reaktionsraum mehr Rohstoff umsetzen. Als Beispiel für die Wirkung des Druckes in der Sumpfphase kann angeführt werden, dass eine Verarbeitung älterer Steinkohlen oder hochmolekularer Asphalte, die bei 200-300 Atm. nur langsam vonstatten geht, bei wesentlich höheren Drucken, die auch bereits technisch angewandt werden, wie z.B. 700 Atm. und mehr, ohne Schwierigkeiten und mit

-7-

einer für den Grossbetrieb befriedigenden Geschwindigkeit verläuft. Bei Verwendung fest angeordneter Katalysatoren wird durch Anwendung verschiedener Wasserstoffdrucke die an sich schon gegebene spezifische Wirkung verschiedener Katalysatoren noch erweitert. Man hat z.B. die Möglichkeit, Hydrierwirkungen bei stark verminderter Spaltung zu erzielen oder mit wenig hydrierendem Spaltkatalysatoren besondere Wirkungen, z.B. in Richtung klopffester Benzine zu erreichen.

Von Bedeutung ist neben dem Gesamtdruck auch das Verhältnis von Öldampf- zu Wasserstoffpartialdruck. Durch Erhöhung des Öldampfpartialdruckes wird der Hydrierungsgrad meist vermindert weiterhin muss die Verweilzeit im Reaktionsraum der durchzuführenden Reaktion angepasst werden.

Die Reaktionen der katalytischen Druckhydrierung werden ähnlich wie die meisten Kohlenwasserstoffumsetzungen nicht in einem Durchgang bis zur vollständigen Umsetzung durchgeführt. Um aber die Umsetzung doch bis zur größtmöglichen Ausbeute zu bringen, werden die nicht zu Endprodukt umgesetzten Anteile zurückgeführt oder in einer besonderen Reaktionsstufe verarbeitet. So wird bei der Sumpfphasehydrierung von Kohle das entstandene Schweröl zurückgeführt, wenn man Mittelöl neben wenig Sumpfphasebenzin herstellen will. Wird das Mittelöl zurückgeführt und das gebildete Schweröl aus dem Verfahren herausgenommen, so erhält man aus Kohle nur Schweröl als Ölgewinn und daneben Sumpfphasebenzin. Wenn man auch durch eine vollständige Rückführung des Mittelöls einen Rohstoff schon in der Sumpfphase vollständig in Benzin umwandeln könnte, so macht man doch von dieser Möglichkeit keinen Gebrauch, weil sich dann eine weitaus größere Vergasung

Nachdruck - Verf.

ergibt, als wenn man das Mittelöl über fest angeordnetem Katalysator in Benzin überführt.

In ähnlicher Weise wird in der Gasphase der Anteil der Mittelöle zu Benzin in einem Durchgang meist nicht über etwa 50–80 % gesteigert und das nicht umgesetzte Mittelöl durch Destillation vom Benzin abgetrennt und zurückgeführt. Dadurch wird neben einer leichten Einstellbarkeit der Benzinsiedekurve eine bessere Ausbeute bei höherer Benzinausbeute erzielt.

Die Abbildung 1 stellt schematisch am Beispiel des Erdöles den Verlauf einiger Druckhydrierungsreaktionen dar, wie sie in ihren charakteristischen Grundzügen bisher geschildert wurden. Man erkennt daraus, wie stark der Charakter der Rumpfphaseprodukte vom Rohstoff abhängt und mit welcher Freiheit man ihn in der Gasphase und mit fest angeordnetem Katalysator abändern kann.

Abbildung 1.

Hochdruck - Verf

Sumpfphasehydrierung.

Bei der Benzinherstellung ist es die Aufgabe der Sumpfphase, aus hochmolekularen Ausgangsstoffen Zwischenprodukte herzustellen. Ein besonderes Kennzeichen der Sumpfphasevorarbeitung ist es, dass aus hochmolekularen Ausgangsstoffen Produkte entstehen, die den Siedebereich von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu den schweren Ölen mehr oder weniger gleichmässig ausfüllen. Die wesentlichste Aufgabe des Katalysators ist hier, den Asphaltabbau so zu beschleunigen, dass Anreicherungen von Asphalt und Ausscheidungen im Reaktionsraum vermieden werden. Die Katalysatorwirkung kommt deshalb in den Eigenschaften der Spaltprodukte nur wenig zum Ausdruck, und die Sumpfphasehydrierprodukte sind dementsprechend (gemäss) in den Eigenschaften ihrer Fraktionen den Destillations- bezw. Schwelprodukten der entsprechenden Rohstoffe ähnlich.

Werden beispielsweise über 325°C siedende Destillationsrückstände aus einem asphalthaltigen und einem geschwefelten Rohöl in der Sumpfphase verarbeitet, so werden auch als Dieselöle gut verwendbare Mittelöle erhalten, die, wie die folgende Tabelle 1 zeigt, in ihren Eigenschaften sehr weitgehend mit den Destillationsmittelölen aus dem ursprünglichen Rohöl übereinstimmen.

-10-

Hochdruck - Verf.

Tabelle 1.

Destillations- und Sumpfphasenmittelöle aus verschiedenen Kohlen.

Mittelöl 180-325°C	Spez. Gewicht 15°C	Anilinpunkt °C	Anilinpunkt der Fraktionen 210-230	240-270	280-320
Aus gasflammkohlenähnlicher Kohle I					
Destillationsmittelöl	0,840	61	56	59	66
Sumpfphasenmittelöl	0,838	57	52	56	61
Aus gasflammkohlenähnlicher Kohle II					
Destillationsmittelöl	0,856	50	47	50	54
Sumpfphasenmittelöl	0,851	51	49	52	54

Man erkennt, dass vor allem die durch den Anilinpunkt gekennzeichneten Wasserstoffgehalte der einander entsprechenden Fraktionen der Sumpfphase- und der Destillationsprodukte einander sehr ähnlich sind. Die hier an zwei Beispielen gezeigte Gesetzmässigkeit gilt so allgemein, dass man die Eigenschaften der Hydriermittelöle aus einem Kohölrückstand mit grosser Genauigkeit voraussagen kann, wenn man die Eigenschaften des im ursprünglichen Kohöl enthaltenen Mittelöls kennt.

Bei den Kohlen besteht eine ähnliche Beziehung, wenn man die Hydriermittelöle aus Kohle mit den entsprechenden Mittelölen aus Schwelteer vergleicht, nachdem man aus beiden die Phenole entfernt hat, wie aus den Zahlen der Tabelle 2 hervorgeht.

Hochdruck - Dr.

Tabelle 2.

Teermittelöle und Sumpfphasenmittelöle aus Kohlen.

	Gesamtmittelöl 180-325°	Entphenoliertes Mittelöl (180-325°)			
	% Phenole	Spez.Gew./15°C der Fraktionen 240-270	280-310	Anilinpunkt °C der Fraktionen 240-270	280-310
Aus Braunkohlen					
Schwelteermittelöl	24	0,899	0,912	15	31
Sumpfphasemittelöl	14	0,878	0,905	29	35
Aus Steinkohlen					
Urteermittelöl	27	0,940	0,976	-4	+3
Sumpfphasemittelöl	9	0,938	0,978	-15	-14

Man erkennt, dass die Übereinstimmung in den Wasserstoffwerten nicht so vollständig ist wie bei Erdölprodukten, was u.a. darauf zurückzuführen ist, dass die Schwelöle nur einen relativ geringen Bruchteil der ursprünglichen Kohlensubstanz darstellen, während bei der Hydrierung praktisch die gesamte Kohlensubstanz als Öl erscheint. Der Phenolgehalt der Rohmittelöle ist bei der Schwelung der Kohlen grösser als bei der Sumpfphasehydrierung; absolut ist jedoch die Ausbeute an Phenolen auf die Kohle bezogen bei der Hydrierung grösser. Der Charakter der Kohle spiegelt sich in den Sumpfphasemittelölen auch noch in der Weise wieder, dass die sauerstoffärmere Kohle eines höheren Typs ein Mittelöl mit geringerem Phenolgehalt gibt. So erhält man aus einer sauerstoffärmeren Fettkohle weniger Phenole als aus einer jüngeren Gasflammkohle.

Hochdruck - Verf.

Bei der Herstellung von Benzin aus schweren Ölen oder aus Kohlen sind die Mittelöle das Hauptprodukt der Sumpfphasehydrierung. Daneben fällt etwa 20 % Benzin an. Auch darin kommt noch der allgemeine Charakter des Ausgangsmaterials zum Ausdruck, wie Tabelle 3 am Beispiel von einigen Sumpfphasebenzinen aus Erdöl zeigt.

Tabelle 3.

Sumpfphasebenzine aus verschiedenen Kohlen.

Sumpfphasebenzin aus:	Mischstand aus gemischtbasischem Erdöl	Mischstand aus asphaltbasischem Erdöl	Kreckrückstand aus asphaltbasischem Teeröl
Spez.Gewicht	0,719	0,751	0,780
% bis 100°C	36,5	26,1	13,0
% bis 170°C	90,5	89,7	82,0
Anilinpunkt der Fraktionen			
80-100°C	53	56	37
110-140°C	52	53	25
150-180°C	55	52	11
190-210°C	-	-	7
Oktanzahl (Research-Methode)	55	57	73

Der Wasserstoffgehalt der Sumpfphasebenzine aus den schweren Ölen fällt, wie man am spezifischen Gewicht erkennt, mit dem der Rohstoffe. Deshalb steigt die Oktanzahl der Sumpfphasebenzine vom gemischtbasischen über das asphaltbasische Rohöl zum aromatischen Krackrückstand an. Dieser gibt ein Sumpfphasebenzin mit Oktanzahl 73. Die Anilinpunkte der Fraktionen lassen erkennen, dass ~~im Braunen und Schwarzen~~ bei den aromatenreicheren Produkten der Abfall des Anilinpunktes mit steigendem

Siedepunkt größer ist als bei dem wasserstoffreicheren. Das Benzin aus dem leicht spaltenden gemischtbasischen Rohöl ist reich an unter 100°C siedenden Anteilen, die wasserstoffärmeren Öle geben Benzin mit einem geringeren Gehalt an Niedrig-siedenden.

Ein Beispiel für die Eigenschaften der chemisch raffinierten Sumpfphasebenzine aus Kohle findet sich in folgender Tabelle 4.

Tabelle 4.

Sumpfphasebenzine aus verschiedenen Kohlen.

Sumpfphasebenzin aus:	Braunkohle jung bitumenreich	Braunkohle jung bitumenarm	Braunkohle alt	Steinkohle Gasflamm-kohle	Steinkohle Fettkohle
% Phenole im Rohbenzin	6,0	5,0	5,5	6,3	2,8
Raffiniertes Benzin:					
spez.Gewicht	0,738	0,758	0,739	0,734	0,737
% bis 100°C	36	38	49	47	45
Zusammensetzung:					
% Paraffine	30	37	40	38	20
% Naphthene	28	39	44	43	54
% Aromaten	18	13	12	14	16
% Ungesättigte	4	11	5	5	2
Oktanzahl (Research-Methode)	62	67	69	69	70

Die Sumpfphasebenzine aus Kohle liegen in ihren Oktanzahlen höher als die aus Rohöl und erreichen bei bitumenreichen Kohlen nahezu die Oktanzahl von Sumpfphasebenzinen aus aromatischem Ganölrückstand. Fettkohle gibt erwartungsgemäß ein wasserstoffärmeres Benzin als die aus dem gleichen Revier stammende wasserstoffreichere Gasflammkohle. Bei Braunkohle erniedrigt das paraffinische Bitumen die Oktanzahl des Sumpfphasebenzins.

Hochdruck - Dr

Da zum Abbau der Kohle zu Ölen eine starke Spaltung erforderlich ist, enthalten die Sumpfphasebenzine aus Kohle viel leichtsiedende Anteile.

Auch die einzelnen Fraktionen der Sumpfphasebenzine geben den Charakter der Ausgangsstoffe deutlich wieder, wie die Abbildung 2 zeigt, in der die Oktanzahlen in Abhängigkeit vom Siedepunkt aufgetragen sind.

Abbildung 2.

Hochdruck - Haus

Bei relativ wasserstoffreichen Rohstoffen fallen die Klopfwerte der Sumpfphasebenzine in den höheren Fraktionen ab, aber nicht so stark wie bei Naturbenzinen oder gar bei rein paraffinischen Benzinen. Bei Benzinen aus dem wasserstoffarmen Gasölbereich steigen die Klopfwerte der Fraktionen oberhalb ca. 130° wieder an; noch stärker ist der Anstieg bei Steinkohlebenzin, das mit dem Aromatenreichtum der höheren Fraktionen zusammenhängt. Es ist also zweckmässig, Sumpfphasebenzine aus aromatischen Rohstoffen möglichst hoch, solche aus wasserstoffreicheren, niedriger abzuschneiden. Sumpfphasebenzine aus aromatischen Rohstoffen werden noch weiter verbessert, wenn man die Raffination nicht mit den üblichen chemischen Raffinationsmitteln, sondern mit Katalysatoren unter dehydrierenden Bedingungen bewirkt, wobei mit Wasserstoff unter Druck überdies etwa vorhandene Phenole zu aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator.

Die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator hat deshalb so vielfache Anwendung gefunden, weil sich die Reaktionen durch die Art des Katalysators, Temperatur und Druck fast beliebig beeinflussen lassen. Es ist möglich, einerseits unter starker Aufspaltung zu arbeiten und andererseits ohne Spaltung des Kohlenstoffgerüstes eine mehr oder minder starke Hydrierung zu erzielen.

Eine wichtige Anwendung der ohne Spaltung verlaufenden Druckhydrierung ist die Raffination von Benzinen und Benzol, wie sie beim Kracken, Schwelen, Verkoken oder bei der Sumpfphase-Hydrierung erhalten werden.

Rohbenzol aus der Steinkohleverkokung wird katalytisch schon bei etwa 40 Atm. Druck in ein stabiles kaum wasserstoffreicheres Produkt umgewandelt. Man kann durch Anwendung der Hydrierung mehr Motorenbenzol herstellen, nicht nur weil die bisher bei der Benzolraffination entstandenen Verluste praktisch wegfallen, sondern auch, weil man das oberhalb des Motorenbenzols siedende Mittel- und Schwerbenzol mit verwenden kann. Diese Fraktionen, aus denen sich mit Schwefelsäure kaum Motortreibstoffe gewinnen lassen, werden durch schonende Druckhydrierung bei etwa 50 -200 Atm. völlig abgesättigt, ohne dass ein wesentlicher Oktanzahlverlust eintritt. Die Tabelle 5 zeigt z.B. an der Jodzahl einer von 140-160°C siedenden Mittelbenzolfraktion, wie weit die Absättigung geht. Gleichzeitig erfolgt, wie aus dem spezifischen Gewicht und der Oktanzahl hervorgeht, nur eine unmerkliche Aufhydrierung der Aromaten. Ausserdem wird die Farbe wasserhell

Nachdruck - Verl.

und das Produkt bis auf 0,006% vom Schwefel befreit.

Tabelle 5.

Hydrierung von Mittelbenzol.

Mittelbenzol	roh	hydriert
spez. Gewicht	0,883	0,869
Siedebeginn °C	136	134
50%-Punkt °C	155	154
95%-Punkt °C	178	179
Farbe	strohgelb	wasserhell
Jodzahl	61	4,5
% Schwefel	0,18	0,006
Oktanzahl (Motormethode)	etwa 100	etwa 100

Ebenso werden Schwelbenzine aus Stein- und Braunkohle raffiniert, die bei 200 Atm. wasserhelle, stabile, fast schwefelfreie Benzine geben.

Als weiteres Beispiel ist in Tabelle 6 die Raffination von Sumpfphaseprodukten angefuhrt, und zwar fur ein Sumpfphasebenzin mit Endpunkt 215°C aus einer jüngeren Steinkohle.

Dieses Benzin erleidet bei der Raffination mit Lauge und Schwefelsäure grössere Verluste infolge seines Olefin- und Phenolgehaltes und gibt einen Treibstoff, dessen Oktanzahl nach Research-Methode 72 bei einem Aromatengehalt von 32% betragt. Mittels der Druckraffination unter Verwendung eines guten

Nachdruck - Verf.

hydrierenden Katalysatoren bei 200 Atm. und 500°C erhält man ohne Verluste ein Benzin, das in Oktanzahl und Aromatengehalt etwa dem chemisch raffinierten entspricht. Durch Anwendung

Tabelle 6.

Hydrierung von Steinkohlesumpfphasebenzin.

Steinkohlesumpfphasebenzin		chemisch raffiniert	durch Druckhydrierung raffiniert a	b
Spez. Gewicht		0,794	0,790	0,785
% -100°C		33	35	43
% -170°C		75	78	80
Endpunkt °C		215	212	220
% Paraffine		28	29	28
% Naphthene		36	38	18
% Aromaten		32,5	31,5	52,5
% Ungesättigte		3,5	1,5	1,5
Oktanzahl	Research-Methode	72	71	85
"	Motor-Methode	66	67	72

besonderer Katalysatoren und Hydrierbedingungen wird sogar in einem Zuge mit der Raffination eine beträchtliche Verbesserung der motorischen Eigenschaften des Benzins erzielt. Es hat dann Oktanzahl 87 (Research-Methode) und enthält über 50% Aromaten.

Die Phenole im Rohbenzin aus Kohle müssen bei der chemischen Raffination herausgenommen werden, wodurch die Benzinausbeute stark herabgesetzt wird. Bei der Druckraffination werden sie dagegen in Kohlenwasserstoffe übergeführt und bleiben als solche im Benzin. Je nach den angewandten Hydrierbedingungen bilden sie Aromaten oder Naphtene, ohne dass ein Verlust durch

Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen eintritt.

Die druckraffinierten Benzine sind farb- und geruchlos und lichtbeständig und entsprechen in Testen und Klopfverhalten den besten Kraftbenzinen. Der Gehalt an Ungesättigten liegt bei 1 - 1,5% ,der Gum-Gehalt weit unter 10 mg je 100 ccm, der Schwefelgehalt unter 0,01%.

Das wichtigste Anwendungsgebiet der Gasphase ist die spaltende Hydrierung von Mittelölen zu Benzin. Die Gasphasebenzine spielen nicht allein bei der Hydrierung von Kohle und Ölen mengenmässig die Hauptrolle,sie lassen sich auch in ihren Eigenschaften dem Bedarf in jeder Hinsicht anpassen. Wie in der Sumpfphase ist auch hier der Rohstoff wichtig für die Eigenschaften des Benzins. Ausschlaggebende Faktoren sind jedoch ausserdem der Katalysator und die Arbeitsbedingungen.

Die Abhängigkeit vom chemischen Aufbau der Ausgangsstoffe ist besonders deutlich im motorischen Verhalten der Benzine erkennbar. In Tabelle 7 sind einige unter vergleichbaren Bedingungen aus verschiedenen Rohstoffen hergestellte Benzine zusammengestellt. Mit abnehmendem Wasserstoffgehalt der Mittelöle steigt die Oktanzahl der Benzine. Sie liegt bei den wasserstoffärmeren Ausgangsstoffen,wie Braunkohle,asphaltischen Erdölen, Erdölrückständen und Steinkohle bei etwa 67 - 75 für Motorenbenzine mit etwa 180 - 200°C Endpunkt. Sehr wasserstoffarme aromatische Mittelöle können auch aus wasserstoffreichem Mittelöl durch Lösungsmittelextraktion erhalten werden. Stellt man Benzine mit tieferem Endpunkt her,so erhöht sich diese Oktanzahl . Ein Weg ,um auch aus sehr wasserstoffreichen Mittelölen ,wie sie z.B. bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktion anfallen, brauchbare Benzine in guter Ausbeute zu gewinnen, besteht darin, dass man

Hochdruck - Verf.

sie gemeinsam mit wasserstoffarmen Mittelölen hydriert.

Tabelle 7.

Autobenzine aus verschiedenen Rohstoffen.

	Autobenzin	
	spez. Gewicht	Oktanzahl Motormethode
Ausgangsmittelöl aus:		
Paraffin	0,680	45
Erdöl gemischtbasisch	0,722	64
Erdöl asphaltbasisch	0,728	67
Schieferöl, paraffinisch	0,712	65
Schieferöl, asphaltisch	0,732	66
Braunkohlenschwelteer	0,734	65
Braunkohlenverflüssigung	0,735	66
Erdölkrackrückstand	0,745	74
Steinkohleverflüssigung und Extrakt	0,745	74
Steinkohlenhochtemperaturteer	0,748	75

Wie weit sich die Benzinqualität bei gleichem Rohstoff durch Katalysatoren und Arbeitsbedingungen beeinflussen lässt, zeigt Tabelle 8. Es stehen heute verschiedene Gruppen von Katalysatoren zur Verfügung. Die erste und technisch bisher wichtigste Gruppe umfasst Katalysatoren (A), die stark hydrieren und stark spalten und für alle Ausgangsstoffe der Gasphase verwendbar sind. Benzine, die damit hergestellt werden, weisen Oktanzahlen auf, wie etwa Destillations- oder Schwelbenzine aus den gleichen Rohstoffen. Tabelle 8 zeigt unter A ein so erhaltenes Benzin

aus Steinkohlenmittelöl.

Tabelle 8.

Autogenin aus Steinkohlenmittelöl,

hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,735	0,745	0,770	0,830
Aromatengehalt %	5	10	20	55
Oktanzahl				
Research-Methode	67	75	78	95
Motor-Methode	66,5	74	75	78

Weit bessere Oktanzahlen bei gleich hoher Benzinausbeute erhält man mit Katalysatoren einer zweiten Gruppe, die bei starker Spaltung schwächer hydrieren. Entsprechende Benzine sind in der Tabelle unter B und C angeführt. Diese Katalysatoren entfalten ihre volle Spaltwirkung bei fast allen Erdölmitteln. Bei sauerstoff- und stickstoffhaltigen Ölen, wie z.B. solchen aus Kohlen und Teeren, ist eine Vorbehandlung zweckmässig, die durch chemische Raffination oder mit hydrierenden Katalysatoren in einer sogenannten Vorhydrierungsstufe vorgenommen wird. Sie lässt sich vermeiden, wenn man bei der Benzinierung höhere Drucke, z.B. 600 Atm. anwendet. Bei sehr schwach hydrierenden Katalysatoren dieser Gruppe, die besonders klopffeste Benzine geben, ist auch bei sauerstoff- und stickstoffarmen Ölen die Anwendung höherer Drucke zweckmässig. Alle Hydrierbenzine, die mit diesen zweiten Katalysatorgruppe erhalten wurden, haben trotz den hohen Klopf-

Hochdruck - Verf.

~~werden nur einen verhältnismässig niedrigen Aromatengehalt~~ ~~[illegible]~~ Der hohe Gehalt an Naphthenen und Isoparaffinen bewirkt die gute Klopfempfindlichkeit der Oktanzahl.

Eine dritte Gruppe von Katalysatoren (D) vermag die Herstellung besonders aromatenreicher, wasserstoffarmer Benzine. Man arbeitet dann bei höheren Temperaturen um 500°C. Die Ausbeute an Autobenzin, die bei den bisher genannten Arbeitsweisen über 90 Gewichts-% beträgt, liegt hier unterhalb 90 Gewichts-%. Sie wird kleiner, wenn man auf einen grösseren Aromatengehalt der Benzine hinarbeitet und wenn das verwendete Mittelöl paraffinischer ist. Die Tabelle 8 zeigt unter D ein solches aus Steinkohlenmittelöl erhaltenes Benzin, das bei einer Oktanzahl von 93 (Research-Methode) einen Aromatengehalt von 55% aufweist.

Auch bei der Benzinierung eines gemischtbasischen

Tabelle 9.

Autobenzin aus gemischtbasischem Erdölmittelöl,

hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,716	0,722	0,730	0,787
Aromatengehalt %	1,5	9	13	55
Oktanzahl				
Research-Methode	57	64	72	80
Motor-Methode	58	64	70	74

Erdölmittelöles unterscheiden sich die mit den geschilderten Katalysatorengruppen erhaltenen Benzine, wie aus Tabelle 9 hervorgeht, in ähnlicher Weise.

Hochdruck - Verf

Diese Unterschiede verdeutlichen auch die in der Abbildung 3 aufgetragenen Anilinpunktskurven der Benzin- und Mittelölfraktionen. Der von Katalysator A nach C abnehmende Wasserstoffgehalt ist deutlich zu erkennen.

Aus dem gemischtbasischen Erdölmittelöl lässt sich, wie Tabelle 9 in Spalte D zeigt, auch ein Benzin mit 35% Aromaten herstellen. Wasserstoffärmere Mittelöle aus Erdöl, z.B. gekrackte oder asphaltbasische Mittelöle, geben noch bessere Oktanzahlen.

Abbildung 3.

Einfluss auf die Benzinqualität hat auch die Art der Herstellung bezw. Vorbehandlung eines Mittelöles. Tabelle 10 zeigt zwei Benzine aus Braunkohlenteer. Das Ausgangsmittelöl der ersten Spalte wurde durch spaltende Sumpfphasehydrierung von Braunkohlenschwelteer erhalten, das der zweiten Spalte durch schonende, wenig spaltende Hydrierung des Teeres mit fest angeordnetem Katalysator. Hier wurde das Paraffin des Teeres nicht zu Mittelöl aufgespalten, sondern für sich gewonnen. Bei gleicher Siedekurve, spezifischem Gewicht und Aromatengehalt hat das zweite Benzine eine wesentlich bessere Oktanzahl.

Tabelle 10.

Autobenzin aus Braunkohlenteermittelöl verschiedener Herstellung.

Herstellung des Mittelöles:	mit fein verteiltem Katalysator	mit fest angeordnetem Katalysator
Autobenzin:		
Spez. Gewicht	0,734	0,730
Aromatengehalt %	10	9
Oktanzahl Motormethode	69	69

Infolgedessen der hohen Stabilität der Hydrierbenzine, ihrer guten Klopffestigkeit und Bleiempfindlichkeit sind sie zur Verwendung in Flugmotoren hervorragend geeignet[1]. Die Eigenschaften von zwei derartigen aus Erdölmittelölen gewonnen Benzinen

-25-

1) Vergl. auch Brown u. Tilton, Oil and Gas J. 1938, 31. März, S. 74 ff.

gibt folgende Tabelle 11 wieder. Benzine mit ähnlich hohen Oktanzahlen erhält man auch aus Braunkohle und Steinkohle. So wurde z.B. aus einer älteren französischen Braunkohle ein Flugmotorenbenzin von hoher Bleiempfindlichkeit hergestellt, das ein spezifisches Gewicht von 0,739 , 57% bis 100°C siedende Anteile und bei dem niedrigen Dampfdruck von 0,44 Atm. bei 38°C eine Oktanzahl nach Modified Motormethode von 73,5 hatte.

Tabelle 11.

Hydrierbenzine für Flugmotoren aus Erdölmitteln.

Hydrierbenzin aus:	gemischtbasischem Erdölmittelöl	asphaltbasischem Erdölmittelöl
Spez.Gewicht	0,718	0,725
% -100°C	57	72
Endpunkt °C	145	139
Dampfdruck nach Reid/38°C	0,48	0,49
Oktanzahl Motormethode	72	77
" +0,09 Vol.% Bleitetraäthyl	90	91,5
" +0,27 Vol.% Bleitetraäthyl	98	100

Tabelle 11 zeigt die hohe Oktanzahl der durch Hydrierung hergestellten Flugmotorenbenzine und insbesondere deren hohe Bleiempfindlichkeit. Das Benzin aus asphaltbasischem Öl hat die Oktanzahl 77 (Motormethode); es erreicht mit 0,09 Vol.% Bleitetraäthyl die Oktanzahl 91,5, mit 0,27 Vol.% hat es die Oktanzahl 100. Wie die Abbildung 4 zeigt, ist die Bleiempfindlichkeit der Hydrierbenzine höher als die von Destillationsbenzinen aus Erdölen.

Schlussfolgerungen und technische Anwendungen.

In den vorstehenden Ausführungen und an charakteristischen Beispielen wurde nachgewiesen, dass die Sumpfphaseprodukte der katalytischen Druckhydrierung sich in ihren Eigenschaften eng an die Ausgangsstoffe anlehnen und nur zu einem geringen Teil aus Benzin bestehen. Wie die angewandten Rohstoffe zeigen sie das Spiel von weitgehend aromatischen bis zu aliphatischen Stoffen, je nachdem, ob man von alten Steinkohlen, Teeren, Krackölen, asphalthaltigen Erdölen oder von wasserstoffreichen Erdölen ausgeht.

Beim Arbeiten mit fest angeordneten Katalysatoren, insbesondere in der Gasphase, werden mit höchster Ausbeute fertig raffinierte Produkte, in erster Linie Benzine, erhalten. Hier ist der Charakter der Ausgangsstoffe ebenfalls noch klar erkennbar, wenn man unter gleichen Bedingungen mit dem gleichen stark hydrierenden und stark spaltenden Katalysator die verschiedenen Ausgangsstoffe hydriert; doch sind die Unterschiede nicht mehr so gross wie in der Sumpfphase. Wasserstoffarme Rohstoffe, wie z.B. Steinkohle, geben Benzine mit sehr gutem Klopfwert. Auch wasserstoffreiche Rohstoffe geben Benzine, die trotz ihres hohen Wasserstoffgehaltes einen befriedigenden Klopfwert aufweisen, weil sie viel Isoparaffine enthalten.

Durch Verwendung eines anderen stark spaltenden und weniger hydrierenden Katalysators lässt sich der wertvolle Charakter der Rohstoffe besonders gut erhalten und sogar noch

Hochdruck - Verf.

30

verbessern, ohne dass die Ausbeute beeinträchtigt wird. Selbst aus wasserstoffreichem Erdöl erhält man in höchster Ausbeute Benzine von gutem Klopfwert. Bei wasserstoffarmen Rohstoffen erreicht man bei Autobenzinen Oktanzahlen von über 75.

Alle mit diesen Katalysatoren erzeugten Benzine haben eine ausgezeichnete Bleiempfindlichkeit.

Weiterhin kann man mit einem anderen Katalysator aus aromatischen Rohstoffen wie aus Steinkohle, Krackölen, Extraktölen von Braunkohle und Erdölen, Benzine mit hohem Aromatengehalt in höchster Ausbeute erhalten; mit wenig verringerter Ausbeute lassen sich aus wasserstoffreichen Ausgangsstoffen unter aromatisierenden Bedingungen aromatische, hochklopffeste Benzine herstellen.

Alle Ausgangsstoffe der verschiedensten Herkunft kann man in der Gasphase gemeinsam verarbeiten. Dies bringt sehr einen besonderen Vorteil bei der Verarbeitung von rein paraffinischen Kohlenwasserstoffen zusammen mit aromatischen Ölen.

Durch diese Vielseitigkeit und Lenkbarkeit der Gasphasereaktionen mittels der Katalyse ist man in der Lage, alle derzeitigen Anforderungen der Auto- und Flugmotoren zu erfüllen

Die Hydrierung lässt sich bei der Kohleverarbeitung kombinieren mit dem Schwelen, Verkoken und der Druckextraktion, bei der Ölverarbeitung mit dem Kracken und Extrahieren. Sie beansprucht für sich allein das Verfahren zu sein, das aus allen Rohstoffen die höchste Ausbeute an hochwertigen Benzinen schafft.

verbessern, ohne dass die Ausbeute beeinträchtigt wird. Selbst aus wasserstoffreichem Erdöl erhält man in höchster Ausbeute Benzine von gutem Klopfwert. Bei wasserstoffarmen Rohstoffen erreicht man bei Autobenzinen Oktanzahlen von über 75.

Alle mit diesen Katalysatoren erzeugten Benzine haben eine ausgezeichnete Bleiempfindlichkeit.

Weiterhin kann man mit einem anderen Katalysator aus aromatischen Rohstoffen wie aus Steinkohle, Kracköle, Extraktölen von Braunkohle und Erdölen, Benzine mit hohem Aromatengehalt in höchster Ausbeute erhalten; mit wenig verringerter Ausbeute lassen sich aus wasserstoffreichen Ausgangsstoffen unter aromatisierenden Bedingungen aromatische, hochklopffeste Benzine herstellen.

Alle Ausgangsstoffe der verschiedensten Herkunft kann man in der Gasphase gemeinsam verarbeiten. Z.B. lassen sich rein paraffinische Kohlenwasserstoffe zusammen mit aromatischen Ölen hydrieren.

Durch diese Vielseitigkeit und Lenkbarkeit der Gasphase reaktionen mittels der Katalyse ist man in der Lage, alle derzeitigen Anforderungen der Auto- und Flugmotoren zu erfüllen.

Die Hydrierung lässt sich bei der Kohleverarbeitung kombinieren mit dem Schwelen, Verkoken und der Druckextraktion, bei der Ölverarbeitung mit dem Kracken und Extrahieren. Sie beansprucht für sich allein das Verfahren zu sein, das aus allen Rohstoffen die höchste Ausbeute an hochwertigen Benzinen schafft

In Deutschland wird seit 1927 im Ammoniakwerk Merseburg das Leuna-Benzin hergestellt. Die weitaus größte Menge davon stammt aus mitteldeutscher Braunkohle. Daneben werden zeitweise auch andere verfügbare Rohstoffe: Braunkohlenschwelteer, Steinkohlenteeröle, deutsches Rohöl, auf Benzin verarbeitet. Weitere Hydrieranlagen in Mitteldeutschland arbeiten ebenfalls auf Grundlage der dortigen Braunkohle; jedoch wird diese nicht unmittelbar hydriert, sondern erst geschwelt und dann der Teer zu Benzin hydriert, da Großkraftwerke den als Hauptprodukt der Schwelung anfallenden Koks günstig verwerten. Auch die Steinkohlehydrierung wird seit 1936 mit Erfolg großtechnisch in Deutschland durchgeführt. Außer der unmittelbaren Hydrierung der Steinkohle zu Benzin ist dabei auch der Weg über die Steinkohleextraktion mit anschließender Hydrierung des Extraktes und die Hydrierung von Steinkohlenteerpech beschritten worden.

Schon vorher hatte in England die Imperial Chemical Industries Ltd. eine Steinkohlenhydrieranlage in Betrieb genommen, die Benzin erzeugt, das allen Anforderungen an Auto- und Flugmotorenbenzine entspricht.

Erdöl wird in den vereinigten Staaten von Amerika seit 1926 bei der Standard Oil Co. of New Jersey in zwei Anlagen mit einer Gesamtkapazität von 500 000 t/Jahr hydriert. Die Herstellung von Spezialbenzin, besonders von hochwertigem Flugmotorenbenzin ist dort zur Zeit das Hauptanwendungsgebiet der Hydrierung. Außerdem wird in mehreren Anlagen in Amerika, Holland und Persien Isookten durch katalytische Druckhydrierung von Diisobutylen gewonnen.

Nachdruck - Verf.

In Italien sind zwei Anlagen im Bau, in denen erstmalig aus asphaltbasischem Rohöl (Prozentechnisch hochwertige Benzine und Schmieröle gewonnen werden sollen. Auch andere Rohstoffe können dort verarbeitet werden. Überhaupt ist es von besonderer Bedeutung, dass bei der katalytischen Druckhydrierung alle in Frage kommenden Rohstoffe, Kohlen und Torf, Teere, Schieferöle, Erdöle und deren Anteile in einer Hydrieranlage gleichgut verarbeitet werden können. Man kann eine solche Anlage von einem Rohstoff auf den anderen umstellen und je nach den Verhältnissen importierte oder einheimische Rohstoffe als Ausgangsmaterialien verwenden. Dabei bleibt der Kern der Anlage, der Hochdruckteil, im wesentlichen unverändert; nur die Betriebsteile zur Vorbereitung der Rohstoffe und Aufarbeitung der Produkte müssen dem Ausgangsstoff angepasst werden. Wie bei den Rohstoffen, so hat man bei der katalytischen Hydrierung auch in der Wahl der Fertigprodukte die grösste Freiheit. Man kann statt oder neben hochwertigem Benzin auch Dieselöl und Heizöl und aus geeigneten Rohstoffen auch Schmieröl und Paraffin in verschiedenen Mengenverhältnissen herstellen.

Die Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit der katalytischen Druckhydrierung und die bis jetzt erreichten Erfolge haben dazu geführt, dass dem Verfahren die weitaus überragende Bedeutung bei der künftigen Versorgung Deutschlands mit Treibstoffen und Mineralölen zufallen wird.

-30-

Welche Bedeutung das Verfahren jetzt schon erlangt hat, geht ebenfalls aus dem Beispiel Deutschlands hervor, wo im Jahre 1977 schon 500-900 000 t Benzin, d.h. 90 % der einheimischen Benzinerzeugung aus eigenen Rohstoffen durch katalytische Druckhydrierung hergestellt wurden.

TITLE PAGE

2. Konkurenz Unternehmen Michal.
Competitor Michal.

Frame Nos. 39 - 40

Mi

Vortrag R o m

Zu s a m m e n f a s s u n g

Das Missverhältnis ,das zwischen dem Anteil besteht, den das Benzin im natürlichen Erdöl ausmacht, und dem Anteil,die es als beherrschendes Hauptprodukt am Mineralölmarkt innehat, hat zwangsläufig zur Entwicklung von Methoden geführt,um durch chemische Umwandlung höherer Fraktionen die Benzinausbeute aus einer gegebenen Erdölmenge zu steigern. Man entwickelte thermische Verfahren,beim Öl das Kracken,bei den festen Brennstoffen das Schwelen und Verkoken,um Treibstoffe niedrigen Siedebereichs zu erzeugen.

Daneben sind im letzten Jahrzehnt neuartigere Verfahren erstanden,wie die Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe, das katalytische Kracken,die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Wassergas und insbesondere die katalytische Druckhydrierung.

Die Hauptmängel der rein thermischen Verfahren zeigen sich bei Verwendung wasserstoffarmer Ausgangsstoffe,wie Kohlen, Teeren,schweren Erdölprodukten,wo nur recht unbefriedigende Ausbeuten erzielt werden. Dagegen gelingt die Umwandlung solcher Rohstoffe mit nur geringen Verlusten durch Spaltung und gleichzeitige Hydrierung mittels Katalysatoren unter hohem Druck an Hand des Verfahrens der katalytischen Druckhydrierung.

Das Verfahren ist grosstechnisch erprobt und bewährt und eignet sich zur Erzeugung von Treibstoffen und anderen wertvollen Mineralölprodukten aus allen in Frage kommenden Rohstoffen wie Stein- und Braunkohle, Torf,Hoch- und Tieftemperaturteer,Pech Erdöl,Destillations- und Krackrückständen,Ölschiefern usw.

Diesem grossen und mannigfaltigen Kreis von Ausgangsstoffen steht ein ebensolcher von Endstoffen und Fertigprodukten gegenüber: hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle, Schmieröle, Paraffine, Benzine der verschiedensten Art, die alle mit höchster Ausbeute gewonnen werden.

Das Mengenverhältnis der verschiedenen Erzeugnisse kann dem Bedarf weitgehend angepasst werden. So kann z.B. aus einem gegebenen Rohstoff bevorzugt Dieselöl oder ausschliesslich Benzin von bestimmtem Siedebereich hergestellt werden.

Ausser der Erzeugung vermag das Verfahren aber auch die wertmässige Beschaffenheit der Produkte weitgehend zu steigern und ist so in erster Linie berufen, den heute höher denn je namentlich hinsichtlich der Benzine gestellten Anforderungen zu entsprechen.

Die gute Qualität und der hohe Raffinationsgrad der Fertigprodukte erlaubt auch den Einsatz des Verfahrens zu verlustloser Raffination von Benzol, Benzin und Schwelteeren.

Den Kern des Verfahrens bildet die Verwendung schwefelfester Katalysatoren, von denen heute eine ganze Reihe von spezifischer Wirksamkeit - entsprechend dem jeweils erstrebten Endzweck - entwickelt ist. Sie erlauben die Hydrierung und Spaltung gegenseitig so abzustimmen, dass man die eine oder andere je nach Wunsch mehr hervortreten lassen und so die mannigfaltigsten Ergebnisse erzielen kann.

Ein anderes Mittel, den Hydriervorgang zu beeinflussen, bildet der Druck. Durch genügend hohe Drucke, z.B. von 700 Atm. und mehr lassen sich auch schwer hydrierbare Rohstoffe wie asphaltreiche Öle oder ältere Steinkohlen leicht verarbeiten.

-3-

Weitreichender ist die Wahl der Temperatur. Bei niedrigeren Temperaturen kann man reine Hydrierwirkungen erzielen, bei höheren die Spaltung auf Kosten der Hydrierung stark vorantreiben, dazwischen liegt das Gebiet, wo Spaltung und Hydrierung sich die Waage halten.

Im Allgemeinen werden die Rohstoffe in zwei Verfahrens-Stufen in die Endstoffe übergeführt. In der sogenannten Sumpfphase werden die hochsiedenden Öle, Teere oder der mit Schweröl angepastete Kohlenstaub mit wenig Katalysator und Wasserstoff unter Druck in ein Zwischenprodukt, meist ein Mittelöl unter Vollzug einer groben Raffination umgewandelt. In der zweiten Stufe wird das Mittelöl in der Gasphase über fest eingebautem Katalysator zu Benzin gespalten, wobei gleichzeitig ein solcher Raffinationsgrad erreicht wird, dass nur noch eine alkalische Nachwäsche notwendig ist. Will man nicht auf Benzin sondern auf Dieselöl arbeiten, so erniedrigt man die Temperatur in der zweiten Stufe und erzielt so im Wesentlichen nur eine Wasserstoffaufnahme des Produktes.

Die in der Sumpfphasestufe erfolgenden Vorgänge lassen sich etwa som beschreiben, dass dort erst alle die Stoffe abgebaut werden, die der eigentlichen Hydrierarbeit Widerstand leisten. Es sind dies in erster Linie hochmolekulare, insbesondere auch sauerstoff- und schwefelhaltige Stoffe, wie Asphalte und Kohlesubstanz. Sie werden unter weitgehender Ausscheidung der eingebauten Fremdelemente gespalten, wobei die Wasserstoffaufnahme noch beschränkt ist. Da durch den Einfluss asphalthaltiger oder asphaltbildender Stoffe der Katalysator in der Sumpfphase bald geschädigt wird, ist man auf den Ausweg verfallen, den Katalysator mit dem Reaktionsgut durch den Reaktionsraum hindurchzuschleusen. Man beschränkt des-

halb seine Menge aus wirtschaftlichen Gründen auf das Mindestmass.

Aus den geschilderten Gründen werden in der Sumpfphase die Rohstoffe wohl in ihrem Siedebereich tiefgreifend verändert - im Allgemeinen wird man die Spaltung bis zum Mittelöl treiben - aber der chemische Grundcharakter bleibt erhalten und zeigt sich im Wasserstoffgehalt und im strukturellen Aufbau der Sumpfphase-produkte.

Einen augenfälligen Beweis hierfür liefert das in der Sumpfphase zwangsläufig mit anfallende Benzin,das "Sumpfphase-Benzin", das z.B. bei Steinkohle infolge ihres cyklischen Charakters aromatischer Natur ist und daher einehohe Klopffestigkeit besitzt.

Hat ein Rohstoff die Sumpfphasebehandlung durchlaufen, so ist er soweit vorbehandelt und umgewandelt,dass aus ihm ein Produkt,beispielsweise Heizöl, geworden ist,an dem in der nun folgenden zweiten Bearbeitungsstufe ,der Gasphase,die katalytische Druckhydrierung ihre volle Leistungsfähigkeit zeigen kann, die sich nicht darin erschöpft,dass lediglich Produkte eines bestimmten Siedebereichs unter geringen Verlusten hergestellt werden sondern dass je nach dem erstrebten Zweck bestimmte Qualitäten , mit anderen Worten eine ausgesprochene Veredelungsleistung erzielt wird,die weit über das in der Natur Gegebene hinausgeht.

Ein schlagendes Beispiel hierfür bietet die Herstellung von Benzin in der Gasphase, wo man durch geeignete Katalysatoren die Hydrierung gerade so weit vorantreibt,dass eine günstige Spaltung erreicht,die wertvollen Charaktereigenschaften des Rohstoffs ,die sonst bei der Gasphasehydrierung durch eine zu weit getriebene Hydrierung leicht verwischt werden, aber geschont werden,beispielsweise beim Steinkohlenbenzin der aromatische Charak-

ter,weshalb unter den Hydrierbenzinen gerade das letztere das beste Klopfverhalten zeigt.

Will man dagegen ausgesprochene Hydrierwirkung erzielen, z.B. aus einem wasserstoffarmen Mittelöl ein gutes Dieselöl herstellen,so wählt man Katalysatoren von starker Hydrierwirkung und dämmt die hier unerwünschte Spaltung durch Herabnahme der Temperatur zurück.

Ein interessantes Beispiel reiner Hydrierwirkung ist das Verfahren der Tieftemperaturhydrierung,bei dem Teere abweichend von der üblichen Sumpfphasebehandlung mit wenig fein verteiltem Katalysator über fest eingebauten,also hochkonzentrierten Katalysator in Sumpfphase bei relativ tiefer Temperatur - wie schon der Name sagt - praktisch ohne Spaltung hydriert werden, wobei im Wesentlichen eine Raffinierwirkung erzielt wird. Man erhält so aus Braunkohle beträchtliche Mengen Paraffin und Schmieröl sowie ein bereits mit Wasserstoff angereichertes Restöl,das in der verschiedensten Weise je nach Wunsch weiterverarbeitet werden kann.

Die katalytische Druckhydrierung wird heutzu in Deutschland in einer Anzahl von Werken auf Grundlage von Stein- und Braunkohle grosstechnisch durchgeführt. In England arbeitet eine Steinkohlenanlage und in den Vereinigten Staaten von Amerika werden verschiedene Spezialanwendungen gemacht,hauptsächlich aber Spezialbenzine erzeugt. In Italien sind zwei Anlagen zur Verarbeitung von Rohöl im Bau.

Das Beispiel Deutschlands,in dem ein dauernd wachsender Anteil des Benzinbedarfs durch die Hydrierung erzeugt wird,wie auch rohstoffarme Länder mit einem rohstoffsparenden Verfahren,wie

es die katalytische Druckhydrierung ist, ihre Eigenversorgung auf heimischer Grundlage sicherstellen können.

TITLE PAGE

3. Hydrierbenzin. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.
Hydrogenation gasoline. Influence of crude material, catalyst and method of processing.

Frame Nos. 41 - 45

Referat über den Vortrag:

M.PIER:

Hydrierbenzine.
Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.

Das Verhältnis von Benzin zu höher siedenden Anteilen im natürlichen Erdöl entspricht nicht dem Mengenverhältnis, in dem die Technik diese Produkte benötigt. Das im Erdöl als solches enthaltene Benzin beträgt nur etwa den vierten Teil des Gesamtöls. Auf dem Mineralölmarkt spielt aber Benzin die Hauptrolle.

Neben einer Reihe anderer Verfahren, die entwickelt wurden, um die Erzeugung von Erdölprodukten dieser Marktlage anzupassen, kommt der katalytischen Hochdruckhydrierung eine besondere Stellung zu. Sie darf für sich beanspruchen, das Verfahren zu sein, das aus allen Rohstoffen die höchste Ausbeute an hochwertigen Benzinen schafft.

Die katalytische Hochdruckhydrierung ist ein grosstechnisch erprobtes Verfahren zur Umwandlung kohlenstoffhaltiger Ausgangsmaterialien in marktfähige Mineralölprodukte. Steinkohlen, Braunkohlen, Torf, Kohleextrakte, Hochtemperaturteere, Pech, Erdöle, ihre Destillations- und Krackrückstände und Extrakte, Ölschiefer usw. sind geeignete Rohstoffe, die unter Umständen auch wechselweise in ein und derselben Anlage verarbeitet werden können. Hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle,

Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die mit höchster Ausbeute gewonnen werden.

Das Mengenverhältnis der verschiedenen Erzeugnisse kann dem Bedarf weitgehend angepasst werden. So kann z.B. aus einem gegebenen Rohstoff ausschliesslich Benzin von bestimmtem Siedebereich hergestellt werden. Die Elastizität des Verfahrens erlaubt es, nicht nur mengenmässig den Anforderungen des Marktes nachzukommen, sondern auch den mit der fortschreitenden Motorisierung gestiegenen Anforderungen an die Qualität der Treibstoffe, insbesondere der Benzine, in jeder Weise gerecht zu werden.

Den Kern des Verfahrens bildet die Verwendung schwefelfester Katalysatoren, von denen heute eine ganze Reihe von spezifischer Wirksamkeit - entsprechend dem jeweils erstrebten Endzweck - entwickelt ist. Sie erlauben, die Hydrierung und Spaltung gegenseitig so abzustimmen, dass man die eine oder andere je nach Wunsch mehr hervortreten lassen und so die mannigfaltigsten Ergebnisse erzielen kann.

Die hohe Anpassungsfähigkeit der Hochdruckhydrierung an die verschiedenartigsten Ausgangsstoffe und an die gewünschten Eigenschaften der Fertigprodukte ist durch das vielfältig veränderliche Zusammenspiel der Arbeitsbedingungen gegeben. Besonders wichtige Rollen spielen dabei neben der Art des Katalysators seine Konzentration, der Arbeitsdruck der heute in grosstechnischen Anlagen schon 700 Atm. und mehr beträgt, ferner der Partialdruck der Öldämpfe, die Reaktionstemperatur

und die Verweilzeit des Produktes im Reaktionsraum. Schliesslich kann der Siedebereich der Hydrierprodukte noch dadurch verändert werden, dass man mehr oder weniger hochsiedende Anteile abtrennt und erneut im Kreislauf in den Prozess zurückgeführt.

Hochmolekulare und asphaltreiche sowie aschehaltige Ausgangsstoffe werden in Sumpfphase in Gegenwart fein verteilter, zumeist fester Katalysatoren in geringer Konzentration hydrierend gespalten, um Öle herzustellen, die für sich verwendbar sind oder sich für die Weiterverarbeitung über fest angeordneten Katalysator eignen.

Diese zweite Arbeitsweise, bei der die Katalysatoren in hoher Konzentration zur Anwendung gelangen, und bei der infolgedessen der Reaktionsablauf in besonders starkem Masse in jede gewünschte Richtung gelenkt werden kann, wird für alle Öle angewandt, die bei der Reaktionstemperatur von etwa 450° dampfförmig sind, darüber hinaus auch für höher siedende Ausgangsstoffe, z.B. Braunkohlenteere.

Die Sumpfphaseprodukte der katalytischen Druckhydrierung lehnen sich in ihren Eigenschaften eng an die Ausgangsstoffe an. Wie diese zeigen sie das Spiel von weitgehend aromatischen bis zu aliphatischen Stoffen, je nachdem, ob man von alten Steinkohlen, Teeren, Krackölen, asphalthaltigen Rohölen oder von wasserstoffreichen Erdölen ausgeht.

Beim Arbeiten mit fest angeordneten Katalysatoren, insbesondere in der Gasphase, werden mit höchster Ausbeute fertig raffinierte Produkte, in erster Linie Benzine, erhalten.

Hier ist der Charakter der Ausgangsstoffe ebenfalls noch klar erkennbar, wenn man unter gleichen Bedingungen mit dem gleichen stark hydrierenden und stark spaltenden Katalysator die verschiedenen Ausgangsstoffe hydriert. Doch ist der Zusammenhang mit dem Ausgangsstoff nicht mehr so auffällig wie in der Sumpfphase. Durch Verwendung eines anderen stark spaltenden und weniger hydrierenden Katalysators läßt sich der wertvolle Charakter der Rohstoffe bei der Benzingewinnung sogar noch verbessern, ohne dass die Ausbeute beeinträchtigt wird. Selbst aus wasserstoffreichen Erdölen erhält man in höchster Ausbeute Benzine von gutem Klopfwert; bei wasserstoffarmen Rohstoffen erreicht man bei Autobenzinen Oktanzahlen von über 75.

Alle mit diesen Katalysatoren erzeugten Benzine haben eine ausgezeichnete Bleiempfindlichkeit. So erreicht beispielsweise ein Hydrierbenzin mit Siedeendpunkt 135°C aus asphaltbasischem Erdölmittelöl eine Oktanzahl von 77, die nach Zusatz von 0,09 % Bleitetraäthyl zum Benzin auf 91,5 und nach Zusatz von 0,27 % Bleitetraäthyl auf eine Oktanzahl von 100 Motor-Meth. steigt.

Weiterhin kann mit einem anderen Katalysator aus den aromatischen Ausgangsstoffen, wie aus Steinkohle, Krackölen, Extraktölen von Braunkohle und Erdölen, Benzine mit hohem Aromatengehalt in höchster Ausbeute erhalten; mit wenig verringerter Ausbeute lassen sich aus wasserstoffreichen Ausgangsstoffen in der Gasphase unter aromatisierenden Bedingungen aromatische, hochklopffeste Benzine herstellen.

Die Hydrierung lässt sich bei der Kohleverarbeitung kombinieren mit dem Schwelen, Verkoken und der Druckextraktion, bei der Erdöl-verarbeitung mit dem Kracken und Extrahieren.

Die technische Herstellung von Hydrierbenzinen wird schon seit über 10 Jahren grosstechnisch durchgeführt. Eine ganze Reihe von Anlagen für Braunkohlen, Steinkohlen und Erdöl-rückstände sind in Deutschland und anderen Ländern in Betrieb bezw. noch im Bau. Welche Bedeutung das Verfahren bisher schon erlangt hat, geht besonders auf dem Beispiel Deutschlands hervor, wo im Jahre 1937 800-900 000 t Benzin aus einheimischen Rohstoffen durch katalytische Druckhydrierung hergestellt worden sind.

TITLE PAGE

4. Fest angeordneter Katalysator und Gasphase.
II.

Solid-bed catalyst and gas phase.

Frame Nos. 46 - 54

Rom.

Fest angeordneter Katalysator und Gasphase.

Eine zweite Arbeitsweise der katalytischen Druckhydrierung, die es gestattet raffinierte Fertigprodukte herzustellen, ist durch die Verwendung von fest im Reaktionsraum angeordnetem, also in grosser Menge vorhandenem Katalysator charakterisiert. Über ihre vielseitige Anwendbarkeit in der technischen Katalyse habe ich eingehender auf dem letzten Welterdölkongress in Paris gesprochen. In letzter Zeit konnte der Anwendungsbereich des fest angeordneten Katalysators auch auf die Verarbeitung von höher siedenden Ölen und asphalthaltigen Stoffen erweitert werden. Die bisher wichtigste Anwendung hat jedoch der fest angeordnete Katalysator bei der Herstellung von Benzinen, insbesondere aus Ölen mittleren Siedebereichs im verdampften Zustand, in der sogenannten Gasphase, gefunden.

Wie schon gesagt wurde, lässt sich bei der Hydrierung in der Gasphase durch Wahl von Katalysator, Temperatur und Druck die Reaktion fast beliebig beeinflussen. Es ist möglich, einerseits unter starker Aufspaltung fast ohne oder mit beliebig weitgehender Hydrierung zu arbeiten, und andererseits ohne Spaltung der Kohlenstoffbindung eine mehr oder minder grosse Hydrierung erzielen.

Eine wichtige Anwendung der Druckhydrierung ohne Spaltung ist die Raffination von Benzinen und Benzolen, die beim Kracken, Schwelen, Verkoken und bei der Sumpfphase-hydrierung anfallen, z.B.

Das bei der Verkokung von Steinkohle anfallende Rohbenzol wird mittels der katalytischen Druckhydrierung in ein stabiles, kaum wasserstoffreicheres Produkt schon bei 50 Atm. Druck umgewandelt. Dabei treten keinerlei Verluste ein, da nur die ungesättigten, bei der Schwefelsäurewäsche in den Säureschlamm übergehenden Anteile, in stabile Kohlenwasserstoffe übergeführt, die Aromaten jedoch nicht angegriffen werden.

Etwas stärker muss man hydrieren, wenn man die oberhalb des Motorenbenzols siedenden Mittel- und Schwerbenzolfraktionen durchhydrieren will. Diese Fraktionen, die sich mit Schwefelsäure kaum zu Motortreibstoffen raffinieren lassen, werden durch schonende katalytische Druckhydrierung bei etwa 50-200 Atm. völlig abgesättigt, ohne dass ein wesentlicher Oktanzahlverlust eintritt. Die folgende Tabelle zeigt z.B. an der Jodzahl einer solchen von 140-180°C siedenden Mittelbenzolfraktion wie weit die Absättigung geht. Dabei erfolgt, wie das spez. Gewicht und die O.Z. zeigen, höchstens eine unmerkliche Aufhydrierung der Aromaten. Nebenbei wird die Farbe wasserblau und der Schwefel praktisch völlig (0,006%!) entfernt.

	Rohbenzol Mittelölfraktion	
	Rohe	hydrierte
Spez.Gewicht	0,883	0,865
Siedebeginn °C	136	134
50 % P. °C	155	154
95 % P. °C	178	179
Farbe	strohgelb	wasserhell
Jodzahl	61	4,5
% Schwefel	0,18	0,006
Oktanzahl	105	104

Ebenso werden Schwelbenzine aus Stein- und Braunkohle raffiniert, wie die nächste Tabelle am Beispiel eines Braunkohlenschwelbenzins zeigt, das bei 200 Atm.

Druckraffination von Braunkohlenschwelbenzin.

	Ausgangsmaterial	Arbeitsdrucke 50 Atm.	200 Atm.
spez.Gewicht	0,753	0,742	0,738
Jodzahl	106	20	15
Schwefel %	1,00	0,04	0,007
Farbe	gelb	annähernd wasserhell	wasserhell
Geruch	schlecht	geruchlos	geruchlos

Auch die bei der Hydrierung von Kohle in der Sumpfphase erhaltenen Benzine lassen sich mit festem Katalysator raffinieren. So enthält die folgende Tabelle einige Zahlen, die bei der Raffination eines Sumpfphasebenzins aus einer jüngeren Kohle erhalten wurden.

Raffination von Steinkohlensumpfphasebenzin.

(aus Gasflammkohle)

	chemische Raffination	Druckraffination Fall 1	Fall 2
Oktanzahl Research	72	71,3	85
Motor-Meth.	66	67	72
spez.Gewicht	0,794	0,790	0,785
% - 70°C	10	12	12
% -100°C	33	35	43
% -170°C	75	78	80
Endpunkt °C	215	212	220
% Paraffine	28	29	28
% Naphthene	36	38	18
% Aromaten	32,5	31,5	52,5
% Ungesättigte	3,5	1,5	1,5

Dabei kann, wie die zwei ersten Spalten zeigen, so gearbeitet werden, dass ausser durch die Hydrierung der Ungesättigten, die bei der chemischen Raffination nur mit Verlusten durch Polymerisation entfernt werden, keine Verschlechterung der Klopfwerte eintritt. Das in der Tabelle behandelte Benzin gibt bei chemischer Raffination mit Schwefelsäure einen Treibstoff, dessen Oktanzahl nach Research Methode 72 beträgt und das einen Aromatengehalt von 32 % aufweist. Durch die Druckraffination über einen gut hydrierenden Katalysator bei etwa 200 Atm. Wasserstoffdruck und 300°C erhält man ein Benzin raffiniert, das nach Oktanzahl und Aromatengehalt etwa dem chemisch raffinierten Benzin entspricht. Durch Anwendung besonderer Katalysatoren und Hydrierbedingungen lässt sich sogar, wie die dritte Spalte zeigt, gleichzeitig mit der Raffination eine beträchtliche Verbesserung der motorischen Eigenschaften der Benzine erzielen. Das so raffinierte Benzin hat die Oktanzahl 85 (Research) enthält über 50% Aromaten.

Das Rohbenzin enthält nicht nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sondern ausserdem infolge seines hohen Endpunktes 18-20% saure Bestandteile. Diese müssen bei der chemischen Raffination herausgenommen werden, wodurch die Ausbeute natürlich stark herabgesetzt wird. Bei der Druckraffination hingegen werden

die Phenole in Kohlenwasserstoffe übergeführt und bleiben als solche im Benzin. Je nach den angewandten Hydrierbedingungen werden sie in Aromaten oder Naphthene umgewandelt. In beiden Fällen ist die Ausbeute wesentlich höher als bei der chemischen Raffination und liegt nahe bei 100%.

Die druckraffinierten Benzine sind farb- und geruchlos und lichtbeständig und entsprechen in Testen und Siedeverhalten den besten Handelsbenzinen. Der Gehalt an Ungesättigten liegt bei 1-1,5%, der Gumgehalt liegt weit unter 10 mg je 100 ccm, der Schwefelgehalt unter 0,01 %.

Die Hauptmenge des Hydrierbenzins wird aus Mittelölen durch spaltende Druckhydrierung in der Gasphase hergestellt. Dabei erhält man stets ohne weitere Raffination mit höchster Ausbeute wasserhelle Benzine, deren Siedeverhalten den normalen Handelsbenzinen gleichkommt.

Je nach dem chemischen Aufbau der Ausgangsstoffe zeigen auch die daraus hergestellten Benzine Unterschiede, die sich in ihrem Klopfverhalten im Motor ausdrücken. In der folgenden Zahlentafel unter vergleichbaren Bedingungen sind einige Benzine aus verschiedenen Rohstoffen hergestellte Benzine zusammengestellt.

Es ist ersichtlich, dass mit abnehmendem Wasserstoffgehalt Benzine mit steigender Oktanzahl erhalten werden. Die Oktanzahl liegt bei den wasserstoffärmeren Ausgangsstoffen, wie Braunkohle, asphaltbasische Erdöle, Krackrückstände und Steinkohle bei etwa 67 bis 75 nach C.F.R. Motor-Methode, für Autobenzin mit etwa 180 - 200° C Endpunkt. Stellt man Benzine mit tieferem Endpunkt her, so erhöht sich diese Oktanzahl.

54

Autobenzine aus verschiedenen Rohstoffen.

	spez. Gewicht	Oktanzahl Mot.-M.
Paraffin (Kogasin)	0,680	45
Erdöl paraffinbasisch	0,722	64
" asphaltbasisch	0,728	67
Schieferöl paraffinisch a-Mittelöl	0,712	65
" asphaltisch a+S	0,732	66
Braunkohlenschwelteer a+S	0,734	65
Braunkohlenverflüssigung	0,735	64
Erdölkrackrückstände	0,745	74
Steinkohlen-Verflüssigung und Extrakt	0,745	74
Steinkohlenhochtemperatur-teer	0,748	75

TITLE PAGE

5. Gasphase benzine in Abhängigkeit von Kohstoffen.

Gas phase gasolines as dependent on the crude materials.

Frame Nos. 55 - 61

Hochdruckversuche
Hr/Lu.558

26. April 1938/L

Druck-Verf.

Gasphasebenzine in Abhängigkeit von Rohstoffen.x)

	Paraffin (Cogasin)	Erdöl (Elwerather)	Schieferöl paraffinisch	Schieferöl asphaltisch	Braunkohlenschwelteer A+S	Braunkohlenverflüssigung	Erdöl-Crackrückstände	Steink. Verflüss. u. Extrakt	Steinkohlenhochtemperaturteer
Spez.Gewicht	0,680	0,722	0,712	0,732	0,737	0,735	0,745	0,745	0,735
Anilinpunkt °C	71	55	59	50	50	44	43	42	40
Siedekurve:									
% - 70°C	25	15	18	18	11	15	7,5	16	15
% -100°C	49(38)	40	42,5	42	38	41	43,5	40	39
% -150°C	80	77	81,5	81	85	86	90,2	85	83
Endpunkt °C	198	200	187	185	175	180	180	177	180
Aromatengehalt %	1	8	5	9	10	13	10	10	12
Oktanzahl (Res.M.)	50(40)	64	ca.65	ca.66	65	67	73	74	76
" (Mot.M.)			65	66	ca.65	64	ca.71	ca.72,5	ca.74
Mot.M.+ Pb			84	83					
									-30 geschätzt nach 5058-Versuchen

x) Katalysator 6434 direkt oder nach entsprechender Vorhydrierung.

gez. Simon
gez. Mohr.

HOCHDRUCKVERSUCHE
La 558

27. April 1938 Si/

Gasphasebenzine aus verschiedenen Ausgangsstoffen mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	Benzinierung A			Benzinierung B			Benzinierung C			Aromatisierung D	Aromatisierung D	Aromatisierung E
	Erdöl 1)	Braunk. 2)	Steink. 3)	Erdöl	Braunkohle	Steinkohle	Erdöl	Braunk. x)	Steinkohle	Erdöl	Braunkohle	Steinkohle
O. Z. Research-M.	57	62	67	64	67	74	72	73	78	78	80	88(96)
" " Motor -M.	-	-	-	-	-	ca72,5				-	72,5	73,5(90)
spez. Gewicht	0,716	0,720	0,730	0,722	0,735	0,745	0,730	0,755	0,770	0,787	0,790	0,840
Anilinpunkt °C	60	54	51	55	44	42	50	35	33	15	4	-8,5
Siedekurve:												
% - 100°	40	38	40	40	41	40	39	38	34	22	18	10
Endpunkt °C	188	180	172	200	170	177	180	190	191	198	200	202
Zusammensetzung:												
Paraffin	78	56	50	67	51	37	66	45	36	30	27	14
Naphthene	20	38	45	24	34	52	21	34	43	31	23	30
Aromaten	1,5	5	4	8	13	10	12,5	20	20	35	38	54
Ungesättigte	0,5	1	1	1	2	1	1,5	1	1	4	2	2

1) Ilwerather Gasöl
2) Braunkohleverflüssigung
3) Steinkohleverflüssigung

Katalysator A = 5058
B = 6434
C = 6109
D = 3510
E = 6525

x) geschätzt

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 553

27. April 1938 Ho/Pe

Stand-Dez

Autobenzin aus Erdöl - Mittelöl,
hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren :

Katalysator	A	B	C	Z Aromatisierung
Oktanzahl				
Research	57	64	72	78 - 80
Motor				
spezifisches Gewicht	0,716	0,722	0,730	0,787
Aromatengehalt	1,5	8-10	12,5	35

27

HOCHDRUCKVERSUCHE
S1/Lu 558

27. April 1938.

Autobenzin aus Braunkohlenschwelteer-Mittelöl

hergestellt aus verschiedenen Kontakten

Katalysator	A	B	C	D aus entparafiniertem TTH - Anfall
Oktenzahl Research	58	65	68	70
" Motor M.	58,5	65	67	69
spez.Gewicht	0,715	0,734	0,736	0,739
Aromatengehalt	2	9	9,5	10
	(5058)	(6434)	(6109)	

HOCHDRUCKVERSUCHE
Si/Lu 556

27. April 1938. Si

Abteil. Dr. Pier.

Autobenzin aus Steinkohle-Mittelöl
hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	A	B	C	Aromatisierung
Oktanzahl Research	67	74	78	88
" Motor M.	66,5	ca. 72,5	ca. 74	75
spez. Gewicht	0.735	0.745	0.770	0.830
Aromatengehalt	5 - 6	10	20	55

gez. Simon

65

HOCHDRUCKVERSUCHE
Ln 558

28. April 1938 Sl/Pe

4 - Benzin aus verschiedenen Rohstoffen.

Ausgangsstoff	Erdöl	Erdölextrakt	Schieferöl		Braunkohle		Steinkohle	
Katalysator	6109	x) 6434	6434	6109	30 5058/6434	30 TEL-Prod. = 6434	5058/6834	6961
spez. Gewicht	0,718	0,755	0,696	0,734	0,725	0,722	0,729	0,778
Anilinpunkt °C	51,7	32,0	50,3	55	55	54,8	44,2	4,8
Siedekurve:								
% - 70°	18	18	17	17	18	20	17	7
% - 100°	57	50	58	55	65	61	64	52
% - 150°	-	-	-	-	-	-	-	-
Endpunkt °C	145	168	181	154	152	132	136	135
Paraffine	67	37	73	65,5	55	51	38	16
Naphthene	20	35	23	27	42	44	55	43
Aromaten	12	28	2,5	6	3,9	4	6	38
Ungesättigte	1		1,5	1,5	0,6	1	1	3
O.Z. Motormeth.	72	78,5	69,5	73	71	76	76	76
" " " + 0,09% Pb	90	90,5	88,5	89,5	87,5	92	91	87
Dampfdruck/38°	0,485	0,50	0,49		0,48	0,50	0,45	0,44

x) nach Versuchsbericht Nr. 13 der Shell

Prof. Dr. [illegible]

65

Abdruck - Dorf.

HOCHDRUCKVERSUCHE
De/Im 598

28. April 1938.Ob.

61

T-T- Hydrierung verschiedener Ausgangsöle.

Ausgangs-Material	Steinkohlen Urteer	Braunkohlen-Schwelteer	Paraffinisches Schieferöl
spez.Gewicht/20°C	1,060	0,936	0,891
% - 325°	40,4	48,6	30,2
% Vak.Rückstd. > 325°	32	13,2	10,8
% Asphalt	5,4	2,0	0,35
% C/H/S/N disp.	86,65/7,77/0,52 /3,16	83,3/10,7/1,7 /11,9	85,8/12,3/0,32 /13,9
T-T-H-Stufe			
Ausbeute Gew.%	95	95	97
im Anfall % Bi	17	15	0,6
% Die	73	50	65,4
% Schmieröl		17	17
% Paraffin	RH >350°10	18	17
Benzin			
spez.Gewicht	0,803	0,772	-
% - 100°	2,5	13	-
E.P.	197	180	-
O.Z. Res.M.	71,5	59	-
Mittelöl			
spez.Gewicht	0,908	0,858	0,856
A.P.	40°	64°	72,5°
% Phenole		0,8	0,85
Siedebeginn	213°	186°	190°
50%-Punkt	275°	273°	329°
% - 325°	85	81	45,8
E.P.	360°	360/92,7	360/70,9
Cetenzahl	41	63	68
Stockpunkt °C	-32	-16	-11
Visk. °E bei 20°C	1,35	1,28	1,58
% Olefine	4	(6?)	-
% S	0,024	0,05	0,04
634-Benzin aus Mittelöl	geschätzt!		
Ausbeute			
auf Mittelöl Gew.%	93	92	92,5
" Vol.%	111	108	109
spez.Gewicht	0,763	0,730 0,722	0,726 0,721
A.P.	42	50 50	+52,8
% - 70°	12	15,0 17,6	13 14,5
% -100°	36,5	43,5 60	41 62,2
% -150°	76		86 96,5
E.P.	188°	176° 146°	185° 152°
O.Z.Res.M./Pb	75	71,5 -	-
" Mot.M. " 0,09		74/92	67/84 72/87,5
Dampfdruck			0,62 0,47
% Paraffine	27	56 56	54
% Naphtene	66	34 35	38
% Aromaten	6	9 8	7 5
% Olefine	1	1 1	1 1
Aufarbeitung	Destillation	Destillation +Entparaffinierg.	Destillation +Entparaffin.

TITEL

6. Fest angeordneter Katalysator und Gasphase.
I.

Solid-bed catalyst and gas phase.

Frame Nos. 62 - 69

1. Text Simon

Rom.

62

Festangeordneter Kontakt und Gasphase. I

Eine zweite Arbeitsweise der katalytischen Druckhydrierung ist durch die Verwendung von im Reaktionsraum festangeordnetem Kontakt charakterisiert, über deren vielseitige Anwendbarkeit in der technischen Katalyse eingehender auf dem letzten Welterdölkongress in Paris von mir gesprochen wurde. Diese Arbeitsweise ist deshalb so wichtig, weil der Katalysator in hoher Konzentration zur Wirksamkeit kommt. Im Allgemeinen werden mit festangeordnetem Katalysator Benzine aus Ölen mittleren Siedebereichs im verdampften Zustand, in der sogenannten Gasphase, verarbeitet. In letzter Zeit konnte der Verwendungsbereich des festangeordneten Katalysators auch auf höher siedende Öle bis zu asphalthaltigen Stoffen erweitert werden.

Die Reaktionen können dabei so gelenkt werden, dass eine nur raffinierende Hydrierung statt hat. Dabei tritt praktisch keine Spaltung der Kohlenstoffkette ein, während Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in Form ihrer Wasserstoffverbindungen aus dem Produkt entfernt und ungesättigte Anteile abgesättigt werden. Man raffiniert so bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen, z.B. unter 350°C. Benzine und Benzole ohne Verluste an brennbarer Substanz. Bei etwas höheren Temperaturen werden unter stärkerer Betonung der Hydrierung Leuchtöle, Dieselöle und Schmieröle hergestellt, jedoch unter Vermeidung nennenswerter Benzinbildung.

Bei höherer Temperatur tritt die Spaltwirkung der Katalysatoren mehr und mehr in denVordergrund,und hier liegt die Hauptverwendung des festangeordneten Katalysators. Man stellt so aus Mittelölen,die durch Destillation oder durch Sumpfphasehydrierung gewonnen wurden, Auto und Flugbenzin her,deren Qualität durch Wahl des Ausgangsproduktes ,durch Katalysator,Druck und Temperatur weitgehend beeinflusst werden kann.

Von der Druckhydrierung ohne Spaltung interessiert hier vor allem ihr Anwendung bei der Raffination von Benzinen,die beim Kracken,Schwelen und bei der Sumpfphasehydrierung anfallen. Dabei kann so gearbeitet werden,dass ausser durch die Hydrierung der Ungesättigten,die bei der chemischen Raffination nur mit Verlusten durch Polymerisation entfernt werden,keine Verschlechterung der Klopfwerte eintritt. Durch Anwendung besonderer Katalysatoren und Hydrierbedingungen lässt sich sogar in gewissen Fällen gleichzeitig mit der Raffination eine beträchtliche Verbesserung der motorischen Eigenschaften der Benzine erzielen. Als Beispiel sind in der nachstehenden Tabelle die Eigenschaften eines auf verschiedene Weise raffinierten,bei 215°C abgeschnittenen Benzins aufgeführt,das bei der Verflüssigung einer jungen Steinkohle (Gasflammkohle) im Sumpfofen anfällt. Das Rohbenzin enthält noch ungesättigte Kohlenwasserstoffe und ausserdem infolge seines hohen Endpunktes 18-20% saure Bestandteile. Diese müssen bei der chemischen Raffination herausgenommen

Raffination von Steinkohlensumpfphasebenzin.

(aus Gasflammkohle)

	chemische Raffination	Druckraffination Fall 1	Fall 2
Oktanzahl Research	72	71,5	85
Motormeth.	66	67	72
spez. Gewicht	0,794	0,790	0,785
% -70°C	10	12	12
% -100°C	33	35	43
% -170°C	75	78	80
Endpunkt °C	215	212	220
Paraffine %	28	29	28
Naphthene %	36	38	18
Aromaten %	32,5	31,5	52,5
Ungesättigte %	3,5	1,5	1,5

werden,wodurch die Ausbeute natürlich stark heabgesetzt wird. Bei der Druckraffination hingegen werden die Phenole in Kohlenwasserstoffe übergeführt und bleiben als solche im Benzin. Je nach den angewandten Hydrierbedingungen werden sie in Aromaten oder Naphtene umgewandelt. Das in der Tabelle behandelte Benzin gibt bei chemischer Raffination mit Schwefelsäure einen Treibstoff,dessen Oktanzahl nach Research 72 beträgt und einem Aromatengehalt von rund 32% aufweist. Für die Druckraffination sind zwei Fälle aufgeführt. Im ersten Fall wurde das Rohbenzin über einen gut hydrierenden Katalysator bei etwa 200 Atm. Wasserstoffdruck und 300°C zu einem Benzin raffiniert,das nach Oktanzahl und Aromatengehalt etwa dem chemisch raffinierten Benzin entspricht. Im zweiten Fall wurde mit einem anderen Katalysator bei geringerem Wasserstoffdruck unter solchen Bedingungen gearbeitet,bei denen ein raffiniertes Benzin mit Oktanzahl 85 (Research) und einem Aromatengehalt von über 50% erhalten wird. In beiden Fällen ist die Ausbeute wesentlich höher als bei der chemischen Raffination und liegt nahe bei 100%.

Die Druckraffination druckraffinierten Benzins sind farb- und geruchlose,lichtbeständige Benzine,die in Testen und Siedeverhalten den besten Handelsbenzinen entsprechen. Der Gehalt an Ungesättigten liegt bei 1-1,5%, der Gum-Gehalt liegt weitm unter 10mg je 100 ccm, der Schwefelgehalt unter 0,01%.

Durch die spaltende Druckhydrierung wird in der Gasphase die Hauptmenge des Hydrierbenzins hergestellt. Sie ist deshalb das wichtigste und umfangreichste Anwendungsgebiet des fest angeordneten Katalysators. Als Ausgangsstoffe dafür kommen in erster Linie Mittelöle vom Siedebereich 200-350° in Frage, die sowohl durch Destillation aus Erdölen, Schieferölen und Teeren als auch durch Hydrierung von Kohlen, Torf, Ölschiefer, Extrakten und Teeren daraus, sowie von Erdöldestillations- und Crackrückständen in der Sumpfphase hergestellt sind. In allen Fällen erhält man bei der spaltenden Hydrierung ohne weitere Raffination wasserhelle Benzine, deren Siedeverhalten den normalen Handelsbenzinen gleichkommt.

Je nach dem chemischen Aufbau der Ausgangsstoffe zeigen auch die daraus hergestellten Benzine Unterschiede, die sich in ihrem Klopfverhalten im Motor ausdrücken. In der folgenden Zahlentafel (4a) sind eine Reihe Benzine aus verschiedenen Rohstoffen zusammengestellt. Dies ist ersichtlich, dass man vom wasserstoffreichen Erdöl angefangen bis zu den wasserstoffärmeren Steinkohleprodukten wie z.B. dem Steinkohlenhochtemperaturteer Benzine erhält mit Oktanzahlen, die vom 64 bis auf 76 ansteigen.

Die aus Paraffin oder aus Produkten der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese erhaltenen Benzine haben dagegen Oktanzahlen, die zwischen 40 und 50 liegen und für sich allein im Motor kaum verwendbar sind. Die aufgeführten wasserstoffreichen Benzine haben naturgemäss ein niedrigeres spez.Gewicht und hohen Anilinpunkt.

(Kurve und Text Dr.Peters einfügen!)

Ebenso wie durch Auswahl der Rohstoffe die Benzinqualität bestimmt wird, lässt sich, und zwar in viel grösserer Mannigfaltigkeit, die Eigenschaft der Benzine variieren durch die Auswahl der Katalysatoren, wodurch die Spalt- und Hydrierreaktionen unabhängig voneinander beeinflusst und in gewünschter Richtung gelenkt werden. Natürlich ist es dafür notwendig, auch die Bedingungen der Temperatur und des Druckes auf die einzelnen Katalysatoren richtig abzustimmen, um sowohl hinsichtlich der Wirkung sowie auch hinsichtlich der Lebensdauer der Katalysatoren die günstigsten Ergebnisse zu erzielen.

Während nun in den Anfängen der Hydrierung für die verschiedenen Arbeitsweisen und Ausgangsstoffe im wesentlichen nur ein Betriebskatalysator benötigt wird, wurden im Lauf der

Zeit, vor allem für die Gasphase, eine Reihe weiterer Katalysatoren entwickelt, die alle auch der Grundforderung der Giftfestigkeit gerecht waren. Es stehen heute Katalysatoren zur Verfügung, die verhältnismässig stark hydrieren und für alle Ausgangsstoffe der Gasphase verwendbar sind. Da bei diesen Katalysatoren insbesondere bei wasserstoffarmen Ausgangsstoffen eine verhältnismässig hohe Wasserstoffanlagerung stattfindet, gleicht sich der Wasserstoffgehalt der verschiedenen Benzine weitgehend an. Weit bessere Oktanzahlen erhält man mit Katalysatoren, die schwächer hydrieren und gut spalten, was besonders für die Herstellung von Flugbenzinen sehr wichtig ist. Sie erfordern aber je nach Eigenschaften der Ausgangsstoffe verschieden hohe Drucke, um vollste Wirksamkeit zu erzielen. Wasserstoffreiche Öle können bei mittleren Drucken (150-300 Atm.) in Benzin übergeführt werden, während wasserstoffarme Mittelöle, die meist auch noch Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen enthalten, höhere Drucke erfordern oder falls diese nicht zur Verfügung stehen, einer geeigneten Vorbehandlung unterzogen werden müssen. Diese Vorbehandlung kann chemischer Natur sein oder mit hydrierenden Katalysatoren in einer sogenannten Vorhydrie-

rungsversuche vorgenommen werden.

In Zahlentafel 6a sind die Unterschiede in den Benzinqualitäten, die durch Auswahl der Katalysatoren bei verschiedenen Ausgangsstoffen erreicht werden können, aufgezeigt. Dabei ist wie bereits erwähnt in einigen Fällen mit einer Kombination von zwei Katalysatoren gearbeitet worden. Im Vergleich zum Katalysator A, der am stärksten hydriert, erhält man mit dem schwächer hydrierenden Katalysator B sowohl bei Erdölen wie bei Braunkohle-, wie bei Steinkohlemittelölen eine Erhöhung der Benzin-Oktanzahlen um 5-7 Einheiten. Die Anwendung von Katalysator C erhöht die Klopfwerte der Benzine noch um weitere 4-8 Oktanzahlen. Diese Klopfwertverbesserung ist neben einer stärkeren Isomerisierung auf die Erhöhung des Aromaten-und Naphthenengehaltes der Benzine zurückzuführen.

TITLE PAGE

7. Sumpfphase.
Sumpf phase.

Frame Nos. 70 - 84

Hochdruckversuche
WK/Lu.558

26. April 1938/E

Vortrag Rom.

12

I

70

Sumpfphase.

Bei der spaltenden Druckhydrierung von schweren asphalthaltigen Ölen bezw. Kohlen hat sich zur Erzielung hoher Durchsätze bisher noch das Arbeiten mit fein verteiltem Kontakt als das zweckmässigste erwiesen. Es hat sich nicht als richtig gezeigt, mit einer für relativ lange Zeit in etwas höherer Konzentration im Reaktions-Raum verbleibenden Menge an aktiverem Kontakt zu arbeiten, da man dann zur Aufrechterhaltung einer befriedigenden Kontaktaktivität Spaltung und Hydrierung so aufeinander abstimmen muss, dass der Durchsatz stark darunter leidet; vielmehr ergab sich zur Erzielung hoher Durchsätze als wirtschaftlich richtiger, nicht zur Erhaltung der vollen Kontaktaktivität mit gebremster Spaltung zu fahren, sondern geringe Polymerisationen zuzulassen und entsprechend geringe Mengen hochaktiven Kontaktes oder etwas grössere Mengen weniger aktiven Kontakts mit dem Rohstoff nur einmal durch das Hochdrucksystem hindurchzuführen, wobei die Einstellung der Kontaktkonzentration im Reaktionsraum im allgemeinen der Sedimentation zusammen mit

dem internen Ölkreislauf überlassen bleibt. Bei dieser Fahrweise ist die wesentlichste Aufgabe des Kontaktes die, den Asphaltabbau so zu katalysieren, dass keine Schwierigkeiten durch Asphaltausscheidungen auftreten. Da hierauf das Hauptaugenmerk gerichtet wird, ergibt sich, dass in den Spaltprodukten die Kontaktwirkung nicht sehr stark zum Ausdruck kommt, womit die Hydrierprodukte in ihrer Verteilung und in ihrer Qualität den Destillations- bezw. Schwelprodukten der entsprechenden Rohstoffe nahe kommen.

Ein Vergleich von Sumpfphasemittelölen als der Hauptprodukte der Sumfphasehydrierung und den entsprechenden Destillationsmittelölen bei einem gemischtbasischen Rohöl und zwei asphaltbasischen Rohölen(einem auf Sauerstoff und einem auf S-Basis) wird durch folgende Tabelle I gegeben, wobei als Rohstoffe für die Sumpfphasehydrierung die Rohölrückstände über 325°C dienten:

Tabelle I

Tabelle I.

	Gem.bas.Rohöl[1]		Asphaltbas. Rohöle auf O-Basis[5]		auf B-Basis[6]	
	Destillationsmittelöl[2]	Mittelöl[2] der Sumpfphasehydrierg d.get. Rohöle	Destillationsmittelöl	Mittelöl[3] der Sumpfphasehydrierung des get. Rohöls	Destillationsmittelöl	Mittelöl[4] d.Sumpfphasehydrierung d.get. Rohöls
spez.Gew./15°C	0,840	0,838	0,856	0,851	0,869	0,876 3
Anilinpunkt °C	61,2	57	50,2	50,5	44,0	40,5 6
Anilinpunkt d. Fraktion						
180-210	-	50,4	44,4	47,9	45,7	41,1 6
210-240	55,7	52,1	47,1	48,7	46,4	40,4 5
240-270	59,1	55,8	50,4	51,7	46,5	40,5 3
280-310	66,1	-	53,9	54,0	45,9	~~42,4~~ 40,7
%-250°	33,8	44,0	35,4	47,2	40,4	~~30,1~~ 40,7

1) Als Beispiel Elwerather

2) Nach ~~Berechnung~~ Bericht Ringer No.34641 vom 14.10.30 bezw. ~~Berechnung~~ Zus.stellung Krüllig No.66711 vom 28.7.33, Vers.455/1.

3) Nach Zus.stellung No.66721 vom 28.7.33 Vers.451/2

4) " " No.73801 vom 12.2.34 Vers.No.~~3~~ 5

5) Als Beispiel: Neuengörbo - Rohöl

6) " " : Altenmittsee Rohöl

Die Übereinstimmung der Sumpfphase- und Destillations-

mittelöle ist also vor allem im Hydrierwert (Anilinpunkt) ausgezeich-

net, woraus sich für die Qualität der Sumpfphasemittelöle aus Roh-

ölprodukten die Dominanz der Eigenschaften des Rohöls ergeben.

Man kann mithin ,wenn man bei einem Rohöl die Eigenschaften des

darin enthaltenen Mittelöls kennt, voraussagen, dass die Eigen-

schaften der Hydriermittelöle aus dem Rohölrückstand etwa die des

bekannten Mittelöles sein werden.

Ein Vergleich der Kohledestillationsmittelöle (180-325°)

(=Schwelteermittelöle) mit den Kohlehydriermittelölen wird durch

folgende Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

	Bitumenreiche Braunkohle		Sauerstoffreiche (junge) Braunkohle		Fettkohle	
	Dest.[2] Mittelöl	Sumpfphase[1] Mittelöl	Dest. Mittelöl	Sumpfphase[3] Mittelöl	Dest. Mittelöl	Sumpfphase[4] Mittelöl
Ges.Mittelöl						
spez.Gew./15°C	0,937	0,916	0,971	0,960	0,962	0,958
% Phenole	24,1	13,6	38,2	36,0	27,2	9,3
% -250°C	34,2	43,0	27,0	48,2	58,2	41,3
Mittelöl, entphenoliert						
spez.Gew./15°C	0,904	0,894	0,908	0,924	0,932	0,950
Anilinpunkt °C	24,5	31,0	24,8	+5,5	-2,5	-15
Anilinpunkt d. Fraktion						
180-210	-	-	-	+2,0	-14	-6,5
210-230	4,8	26,4	-	+3,5	-7	-13,5
240-270	15,0	29,1	11,3	-1,5	-3,5	-15,0
280-310	31,0	33,0	29,0	+11,5	+3,2	-14,0
spez.Gew.d. Fraktion						
180-210	-	-	-	0,864	0,862	0,868
210-230	0,886	0,847	-	0,880	0,894	0,900
240-270	0,899	0,878	0,908	0,918	0,940	0,938
280-310	0,912	0,906	0,916	0,946	0,976	0,972

Auch bei den Kohlen ist die Übereinstimmung zwischen den Schwel- und den Hydriermittelölen grundsätzlich vorhanden, wenn auch die Abweichungen etwas grösser sind als bei den Erdölen; vor allem bei der Steinkohle - die ja, da sie frei von Bitumen ist, wesentlich einheitlicher ist - ist die Übereinstimmung im H-Gehalt des entphenolierten Öles sehr befriedigend; im Phenolgehalt des

1) Als Beispiel Hermine Henriette Zus.Stellg.No.5098 v.11.3.32
2) " " P 1238 (Böhlener Teer)
3) " " Rhein.Braunk. Zus.Stellg.No.123181 v.20.10.37 Vers.A6.
4) " " Stinnes Kohle " " " 111001 v.24.9.36 " H10
(K1 170-325°).

-5-

Annäherung einsetzen, dass das entphenolierte Hydrier-mittelöl in seinen Eigenschaften ungefähr dem entphenolierten Schwelmittelöl entsprechen wird. Unnötig zu sagen, dass - bezogen auf die Kohle - das Hydriermittelöl mengenmässig eine Grössenordnung höher liegt als das Schwelmittelöl.

Wenn man an sich auch einen Rohstoff in der Sumpfphase durch Rückführung des Mittelöls vollständig in Benzin überführen könnte, so kommt dies praktisch doch nicht die Frage, da sich das Benzin hierbei mit einer mehr als 5 mal grösseren Vergasung bildet, als wenn man das Mittelöl über feinangeordneten Kontakt, d.h. mit hoher Kontakt-Konzentration in der Gasphase in Benzin überführt. Man begnügt sich daher in der Sumpfphase mit den Benzinmengen, die beim Fahren auf Mittelöl sowieso anfallen.

In folgender Tabelle III wird für einige Öle und Kohlen das Verhältnis wiedergegeben, in dem beim Fahren in Sumpfphase auf Mittelöl das Benzin zum Mittelöl anfällt.x)

---

x) Die Endpunkte des Benzins und die Siedegrenzen des Mittelöls wurden den jeweiligen Versuchszwecken angepasst, sodass der Vergleich unter den verschiedenen Rohstoffen gewissen Einschränkungen unterliegt.

-6-

Tabelle III

Öl bezw. Kohle	Hü. 325[01] aus gemischtbasischem Rohöl	Hü.325[02] aus asphaltbasischem Rohöl a. Sauerstbasis	Hü.325[03] aus asphaltbasischem Rohöl auf Schwefelbasis	Hü aus Krackg. von asphaltbag. Rohöl[4] auf O-Basis	asphaltbag. Rohöl[5] auf O-Basis	Bitumenreiche Braunkohle[6]	Sauerstoffreiche (junge) Braunkohle[7]	Kohle zwischen Braun- u. Steinkohle[8]	Gasflammkohle[9]	Fettkohle[10]
Benzin abgeschnitten b. °C	≠180	=	=	≠100	=	≠185	≠190	≠150	-170	=
Mittelöl von.. bis °C	180-325	=	=	200-350	=	185-325	180-325	150-325	170-325	=
% Benzin in Benzin+Mittelöl gesamt	22,4	32,2	21,5	25,5	13,4	-	-	-	-	-
% Benzin in neugebildetem Benzin+Mittelöl	25,6	36,6	22,8	36,2	18,4	19,7	23,3	13,8	18,6	21

1) s.Fussnote 1) u.2) S.2.
2) " " 3) S.2
3) " " 4) S.2
4) Als Beispiel: P 1314 (Krackrückstand aus Laguinillas Rohöl); Ofen 411 v.5.4.38.
5) " " : P 1290 (" " Aruba Gasöl); Ofen 411 v.7.9.37.
6) s.Fussnote 1) S.4.
7) " " 3) S.4.
8) Als Beispiel: Gardanne; Ofen 45[illegible] v.7.3.38.
9) Als Beispiel Gelsenberg; Ofen 451 v.27.3.38.
10) s.Fussnote 4) S.4.

Die Benzin-Anteile liegen demnach um 1/4 herum. Klare allgemeine Gesetzmäßigkeiten im Benzin-Mittelöl-Verhältnis in Abhängigkeit vom Rohstoff scheinen nicht zu bestehen, d.h. die Auswirkung der Konstitution überwiegt die Auswirkung des H-Gehaltes. Erkennbar aber ist eine Gesetzmäßigkeit bei den Rohstoffen (Krackrückständen), die die gleiche Konstitution als Grundlage haben: hier sieht man, dass der schärfer gekrackte, also aromatischere Gasölkrackrückstand, indem er weniger leicht spaltet, auch weniger Benzin-Anteile gibt als der Rohölkrackrückstand.

Über die Art der durch Sumpfphasehydrierung schwerer Öle erhaltenen Benzine seien in folgender Tabelle IV einige Beispiele[1] gegeben[x]:

Tabelle IV.

Rohmaterial	Rü > 325° aus gemischtbasischem Rohöl	Rü > 325° aus asphaltbasischem Rohöl auf O-Basis	Rü > 325° aus asphaltbasischem Rohöl auf S-Basis	Rohölkrackrückstand aus asphaltbasischem Rohöl auf O-Basis	Gasölkrackrückstd. aus asphaltbasischem Rohöl auf O-Basis
Abgeschnitten b. °C	180	-	-	200	-
spez.Gewicht	0,719	0,731	0,723	0,755	0,788
% - 70°	11,2	5,2	6,5	6,2	0,7
-100	36,5	26,1	26,9	20,8	13,0
-150	83,9	77,6	75,4	62,8	62,0
-170	90.5	88,7	90,3	83,0	82,0
-180	94,3	-	94,0	91,2	90,0
-200	-	-	-	97,0	98,0
Endpunkt °C/%	190/95,2	192/97	193/96,6	206/98,0	203/99,0
Anilinpunkt der Fraktion °C					
80-100	53,0	55,8	59,4	53,6	37,0
110-140	51,7	53	54,6	44,6	25,0
150-180	53,2	52,5	49,4	40,6	11,0
190-210	-	-	-	38,5	7,5
ges.	52,7	55,2	54,7	43,3	20,5
Zusammensetzung:					
% Paraffine	-	71	74	59	28,5
Naphthene	-	16	12	21	27
Aromaten	-	8,9	10,5	17,7	33
Ungesättigte	5,8	5	3,5	2,3	1,5
Oktanzahl	53	57	55	58,5	73

x) Die aufgeführten Bensine sind chemisch raffiniert worden; doch ist damit nicht gesagt, ob das die günstigste Methode ist; vielmehr muss von Fall zu Fall entschieden werden, ob nicht ein anderes Verfahren - beispielsweise die Druckraffination oder dehydrierende Druckraffination wirtschaftlicher und mit geringeren Verlusten zu schärfer raffinierten und vielleicht auch hochwertigeren Produkten führt. -9-

1) Entsprechend den Beispielen in Tabelle III mit Ausnahme vom Versuch mit Rohölkrackrückstand, wo die Untersuchung zu einem anderen Zeitpunkt (Ofen 411 v.1.11.37) genommen worden ist .

Die Sumpfbenzine aus den schweren Ölen sind also [illegible] bei normalem oder sogar etwas erhöhtem Abschneiden durchweg etwas schwach in den Leichtsiedenden, was aber natürlich praktisch ohne Bedeutung ist, da es sich mit Leichtigkeit irgendwie ausgleichen lässt. Ein weiteres generelles Kennzeichen ist der recht hohe Gehalt an Paraffinen, was darauf hindeutet, dass bei der Spaltung in der Sumpfphase in erster Linie die paraffinischen Anteile der schweren Öle in das Siedebereich der Benzine hinein gespalten werden; dies ist gut darin erkennbar, dass bei den beiden asphaltbasischen Ölen de Gehalt an Paraffinen im Benzin über 70 % liegt. Dieser Spaltverlauf ist natürlich für die Qualität der Benzine nicht der günstigste; immerhin bewirkt die mit der Spaltung Hand in Hand gehende Isomerisierung trotz des hohen Gehalts an Paraffinen dass die O.Z. der S-Benzine aus den Rohölrückständen sich zwischen 50 und 60 halten. Bei dem Rohölkrackrückstand, bei dem durch das Kracken schon ein Teil der Paraffine weggespalten worden ist, macht sich bereits eine Erniedrigung des H-Gehaltes der S-Benzine bemerkbar, beim Gasöl-Krackrückstand, wo durch das schärfere Kracken die Paraffine viel weitergehend beseitigt worden sind, wird

ein klopffestes Sumpf-Benzin erhalten. Die Anilinpunkte der Fraktionen lassen erkennen, das im grossen Ganzen bei den aromatischeren Produkten der Abfall des Anilinpunktes mit steigendem Siedepunkt grösser ist als bei den wasserstoffreicheren Produkten, und dass aus den aromatischeren Kohlstoffen aromatischere Benzine erhalten werden.

Einige Beispiele[1] für die Eigenschaften der chemisch-raffinierten Sumpfbenzine aus Kohlen finden sich in folgender Tabelle V:

Kohle	Bitumenreiche Braunkohle	Sauerst.-reiche (junge) Braunkohle	Kohle zw. Braun- u. Steinkohle	Gasflamm-Kohle	Fett-Kohle
Benzin abgeschnitten bei °C	185	180	150	170	-
Rohbenzin % Phenole	4,0	5,0	2,9	6,3	2,8
iersles Raffinations-Benzin					
spez.Gew.	0,750	0,758	0,717	0,734	0,737
% - 70°C	6,7	3,0	28,0	22,3	2,8
-100	36,8	38,0	64,5	53,5	41,9
-150	86,0	88,0	94,8	88,0	90,8
-170	93,1	94,7	-	95,0	96,6
-180	96,6	98,0	-	98,0	-
Endpunkt °C/%	186/97,6	-	165/97,0	-	172/97,4
Anilinpunkt d. Fraktionen °C					
80-100	-	27,5	40,6	41,8	39
110-140	-	29,0	37,6	31,0	28
150-180	-	35,5	-	26,0	20
ges.	36,1	31,0	43,6	39,0	33,5
Zus.Setzung:					
% Paraffine	-	37	39,5	38	28
Naphthene	-	39	47	45	54
Aromaten	-	12,7	7	14	16
Unges.	-	11,3	6,5	3	2
Oktanzahl	-	67	69,5	69,5	69,5[2]

Da die Zusammensetzung - und damit die Konstitution - der hier aufgeführten Kohlen sehr verschieden ist, ist auch ein allgemeiner Vergleich der Sumpf-Benzin-Eigenschaften nicht möglich. Man kann lediglich als generelle Angaben die machen, dass - abweichend von

1) Entsprechend den Beispielen in Tabelle III, bei der Kohle zwischen Braun- u. Steinkohle Untersuchung vom 8.3.38. -12-

2) Von Versuch 10 F, da O.Z. bei 10 H wahrscheinlich falsch.

den Ölen - die Sumpfbenzine aus Kohlen reich an Leichtsiedenden sind, und dass die O.Z. der Kohle-Sumpfbenzine 10-15 O.Z. höher liegen als die der Rohölsumpfbenzine. Selbstverständlich enthalten abweichend von den Rohölsumpfbenzinen - die Kohlesumpfbenzine geringe Mengen Phenole, deren Beseitigung aber natürlich keinen Verlust bedeutet.- Bei beiden Kohlen gleicher Genesis (nämlich aus dem gleichen Revier) und also gleicher Konstitution zeigt sich, dass erwartungsgemäss die H-ärmere Kohle (die Fettkohle) das H-ärmere Benzin liefert als die H-reichere Kohle (die Gasflammkohle).

Die oben schon gestreifte Tatsache, dass die Veränderung der Anilinpunkte mit dem Siedepunkt (d.h. die Anilinpunktskurve) vom Charakter des Rohstoffes abhängt, kommt auch in den Klopfwerten zum Ausdruck, wie folgende Tabelle VI darlegt:

Tabelle VI.

Rohstoff	Rohöl-[1] krackrückstand			Gasöl-[2] krackrückstand			Gasflamm-[3] kohle		
	Siedegrenze °C	O.Z. R.	O.Z. M.	Siedegrenze °C	O.Z. R.	O.Z. M.	Siedegrenze °C	O.Z. R.	O.Z. M.
Fraktion I	-108	72	67,5	32-88	66,5	71,0	-98	78	70,5
II	108-147	61	55,0	88-116	64,0	63,5	98-136	73	63,0
III	147-176	56,5	51,5	116-145	68,0	62,5	136-179	72	61,0
IV	176-206	55,0	49,5	145-169	72,5	64,0	179-207	81	66,5
V	206-247	55,0	49,0	169-245	76,0	66,0	207-234	84	67

Die Zahlen zeigen, dass bei relativ H-reichen Rohstoffen die Klopfwerte mit steigendem Siedepunkt etwas abfallen aber lange nicht so stark wie die Naturbenzine, und erst recht nicht so stark wie das rein aliphatische Pechelbronnbenzin. Bei einem Rohstoff

1) P 1285; Ofen 411 v.16.9.37 -14-
2) P 1290; Ofen 411 v.2.9.37
3) K 1090; Ofen 451 v.16.9.37

83

vom H-Gehalt des Gasölkrackrückstandes sind wir in das Gebiet hineingekommen, wo die Klopfwerte ab ca. 130ø wieder ansteigen, und schliesslich ist bei der Steinkohle der Wiederanstieg sehr stark. Die Differenz zwischen O.Z.R. und O.Z.M. gestattet einen gewissen Einblick in die Konstitution der Fraktionen. Man erkennt, dass die einzelnen Fraktionen beim S-Benzin aus Rohölkrackrückstand sehr gleichmässig gebaut sind, und, dass beim Gasölkrackrückstand und in noch weit stärkerem Masse der aromatische Charakter mit steigendem Siedepunkt zunimmt. Als praktische Folgerung ergibt sich, dass S-Benzine aus H-reichen Rohstoffen zweckmässiger Weise relativ niedrig abgeschnitten werden, dagegen S-Benzine aus aromatischen Rohstoffen möglich hoch, wobei man diesen Vorteil noch ausweiten kann, wenn man die hochabgeschnittenen Benzine nicht chemisch sondern dehydrierend druckraffiniert, wobei überdies gegebenenfalls die Phenole mit zu aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert werden können.

-15-

Als ein Beispiel für die Beeinflussung des Anteiles Benzin in neugebildetem Benzin+Mittelöl durch Verminderung des Mittelöls im Anreiböl sei in Tabelle VI das nachfolgende für Gasflammkohle aufgeführt:

Tabelle VII.

% Mittelöl -325°C im Anreiböl	2,4[1]	57,7[2]
% Benzin -170° in neugebildetem Benzin+Mittelöl	18,6	25,8
Benzin-Verhältniszahlen	100	136
Vergasungsverhältniszahlen (bez. auf neugebildetes Benzin+Mittelöl+Vergasung)	100	132

Durch die Rückführung von Mittelöl im Anreiböl kann man - gemäss dem Massenwirkungsgesetz - die Benzin-Anteile im neugebildeten Benzin+Mittelöl ein gutes Stück erhöhen. In etwa gleichem Maße steigt aber auch die Vergasung, d.h. das Mehr an Benzin bildet sich wie schon oben angedeutet, mit etwa der fünffachen Vergasung, mit der man die Umwandlung in der Gasphase vornehmen könnte. Wie also schon oben betont, wird man - wenn nicht andere Gründe dafür sprechen - lediglich zum Zwecke der Vermehrung des S-Benzin-Anteils Massnahmen wie z.B. Mittelöl-Zugabe zum Anreiböl nicht ergreifen.

1) s.Fussnote 2) zu Tabelle III

2) Gelsenbergkohle Ofen 451 v.6.4.38.

TITLE PAGE

8. Hydrierbenzin. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.
Hydrogenation gasoline. Influence of crude material, catalyst and method of processing.

Frame Nos. 85 - 100

Über Kohlenchemie.

Einleitung von Kohlenöl, Kohlenteer und Arbeitsweise.

Allgemeines über die Arbeitsweise.

Die aus den gegebenen Mengen natürlichen Erdöls durch Destillation gewinnbaren Benzinmengen sind wesentlich geringer als der Bedarf. Benzin spielt aber unter den verschiedenen Mineralölprodukten die Hauptrolle. Man ist deshalb schon frühzeitig dazu übergegangen, durch geeignete Verarbeitung der Kohle die Benzinausbeuten zu erhöhen. Daneben hat man in steigendem Masse auch feste fossile Brennstoffe zur Erzeugung flüssiger Motortreibstoffe herangezogen. Neben dem früher ausschließlich angewandten rein thermischen Verfahren zur Herstellung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe, dem Kracken von Erdöl und dem Verkoken bezw. Schwelen von festen Brennstoffen, haben im Laufe der Zeit auch einige andere Verfahren Bedeutung erlangt, wie z.B. die Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus Erdgasen und Krackgasen, das katalytische Kracken, die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen, und insbesondere die katalytische Druckhydrierung. Aus Kohlen, Teeren und schweren Erdölprodukten sind wegen ihres geringen Wasserstoffgehaltes flüssige Treibstoffe durch rein thermische Verfahren mit anschließender Destillation und Raffination nur in verhältnismäßig geringer Ausbeute erhältlich. Die Umwandlung solcher Rohstoffe in flüssige Produkte mit nur geringen Verlusten gelingt aber durch Spaltung in Gegenwart von Katalysatoren und gleichzeitige Anlagerung von Wasserstoff unter hohem Druck.

86

Die katalytische Hochdruckhydrierung ist ein grosstechnisch erprobtes Verfahren zur Umwandlung kohlenstoffhaltiger Ausgangsmaterialien, wie fester und flüssiger Brennstoffe, in marktfähige Mineralölprodukte. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Hoch- und Tieftemperaturteere, Pech, Erdöle und ihre Destillations- und Krackrückstände, Ölschiefer, usw. sind z.B. geeignete Rohstoffe. Hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle, Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die mit höchster Ausbeute gewonnen werden.

Die Treibstoffindustrie verschiedener Länder steht heute nicht nur vor der Aufgabe, den steigenden Bedarf an Benzin an sich zu decken; mit der nicht nur quantitativ sondern auch qualitativ fortschreitenden Motorisierung sind auch die Anforderungen an die Eigenschaften der Benzine, insbesondere für Hochleistungsmaschinen, ausserordentlich gestiegen. Hier eröffnet sich der katalytischen Druckhydrierung ein besonderes Anwendungsgebiet, weil man heute in der Lage ist, das Verfahren nicht nur den verschiedenartigsten Rohstoffen anzupassen, sondern auch Fertigprodukte jeder gewünschten Art herzustellen, die den höchsten Anforderungen genügen. Das Mengenverhältnis der verschiedenen Erzeugnisse kann dabei in weiten Grenzen dem jeweiligen Bedarf angepasst werden.

Die gute Qualität und der hohe Raffinationsgrad der Fertigprodukte gestattet den Einsatz des Verfahrens auch für die Raffination von Benzol, Schwerbenzol, Schwelbenzin und schwefelreichen Erdölbenzine, darüber hinaus auch für die besonders wichtige Verarbeitung von Schwelteeren. In allen diesen Fällen entspricht die Ausbeute bei der Raffinierenden raffinierenden Hydrierung nahezu der theoretisch möglichen, weil weder durch Polymerisation noch durch Vergasung Substanz verloren geht und nur

-3-

Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff durch Reduktion entfernt worden.

Die Anpassung des Verfahrens an die verschiedenartigsten Rohstoffe und an die erwünschten Eigenschaften der Endprodukte wird durch die schon vor Jahren eingeführte Unterteilung der Hochdruckhydrierung in zwei verschiedene Arbeitsweisen erleichtert: Einmal verarbeitet man hochmolekulare oder asphaltreiche oder auch aschehaltige Rohstoffe in der Sumpfphase mit fein verteiltem, meist festem Katalysator, wobei für gewöhnlich bei starker Spaltung nur kleine Kontakt-Konzentrationen verwendet werden. Zum anderen führt man die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator, über den die Produkte je nach ihrem Siedebereich und der angewandten Arbeitstemperatur in Dampfform oder zum Teil auch flüssig gemeinsam mit Wasserstoff geleitet werden, durch. Bei bestimmten Ausgangsstoffen kann anstelle der Sumpfphasehydrierung eine direkte Verarbeitung hochsiedender Rohstoffe über fest angeordnetem Katalysator erfolgen. So wird Braunkohlenschwelteer in einer Stufe direkt auf Paraffin, Schmieröl und Dieselöl oder auf ein für eine anschliessende Gasphasehydrierung geeignetes Mittelöl verarbeitet.

Die Verarbeitung hochmolekularer Ausgangsstoffe zu Benzin erfolgt im allgemeinen in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird der von den leichtsiedenden Anteilen durch Destillation befreite Rohstoff in ein Zwischenprodukt wie Mittelöl oder Schweröl neben wenig Benzin umgewandelt, in der zweiten Stufe wird dieses Zwischenprodukt erneut mit den abdestillierten leichten Anteilen in der Gasphase mit fest angeordnetem Katalys-

sator in Benzin übergeführt. Die Sumpfphaseprodukte haben in ihrer Struktur noch eine charakteristische Ähnlichkeit mit den Rohstoffen. In der zweiten Stufe, der Gasphase, kann man dann den ganzen Spielraum von Reaktionsmöglichkeiten zur Erzielung bestimmter Benzineigenschaften voll ausnützen, der durch die grosse Mannigfaltigkeit der zur Verfügung stehenden Katalysatoren und Reaktionsbedingungen gegeben ist.

In den ersten Jahren der Hochdruckhydrierung wurden betriebsmässig sowohl für die Sumpfphase als auch für dieGasphase nur wenige Katalysatoren verwendet, die schon schwefelfest und vielseitig verwendbar waren. Die technische Forschungsarbeit der letzten Jahre hat unsere Kenntnis auf dem Gebiet dieser Katalysatoren wesentlich erweitert. Man verfügt heute über eine grosse Anzahl von spezifisch wirkenden Katalysatoren, bei denen das Verhältnis von Hydrier- und Spaltwirkung so gegeneinander abgestimmt ist, dass man unter gleichzeitiger Ausnutzung von Temperatur-und Druckeinflüssen die Reaktion jedem Ausgangsmaterial anpassen und in der jeweils gewünschten Richtung zu lenken vermag.

Die Katalysatoren für die Spaltung hochmolekularer Rohstoffe in der Sumpfphase verhindern im Wesentlichen nur die Abscheidung von Asphalten und Polymerisationsprodukten und ermöglichen so einen grundsätzlich ununterbrochenen Ablauf der Reaktion. Ihr Einfluss auf die Spaltungsgeschwindigkeit ist, auch in Abbetracht ihrer geringen Konzentration, nicht so gross wie in der Gasphase.

Die Hydrierung in der Gasphase ist eine überwiegend am Katalysator verlaufende Reaktion. Dementsprechend ist die Beeinflussbarkeit des Reaktionsablaufes durch den in hoher Konzentration wirkenden, fest im Reaktionsraum angeordneten Katalysator sehr gross

Es gibt einige ,mehr oder weniger deutlich voneinander abgrenzbare Katalysatorgruppen,von denen besonders eine bei schwacher Spaltwirkung stark hydrierende und eine andere nur wenig hydrierende, aber stark spaltende sich herausheben. In der Gasphase und im Allgemeinen bei Verwendung von festangeordnetem Katalysator werden gut raffinierte,stabile Endprodukte erhalten. Die grosse Beeinflussbarkeit des Reaktionsablaufes in der Gasphase zeigt sich auch darin,dass der Anteil unerwünschter Nebenreaktionen wie vor allem der Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe niedriger ist als bei der Sumpfphasehydrierung, bei der der Anteil der thermischen Spaltung grösser ist.

Von beherrschender Bedeutung auf den Reaktionsablauf ist auch der Einfluss der Temperatur:Mit steigender Temperatur steigt einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung und besonders der Spaltung an, ,andererseits verlagert sich das Gleichgewicht für die Anlagerung und Abspaltung von Wasserstoff immer mehr in Richtung der Dehydrierung. Schon bei 200°C werden Olefindoppelbindungen aufhydriert. Bei Temperaturen um etwa 300°C wird in erster Linie raffiniert; es werden also Reaktionen durchgeführt bei denen keine Spaltung der C-C-Bindung eintritt. Bei höherer Temperatur um 400°C wird je nach dem Katalysator schon stark zu Benzin gespalten, oder es wird mit hydrierenden Katalysatoren der Ausgangsstoff stark aufhydriert.So wird einerseits Benzin mit nur geringer Gasbildung hergestellt, andererseits werden gute Leuchtöle und Schmieröle erzeugt, oder Asphalt-haltige Urteere aufhydriert und raffiniert. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 450°C werden bei zunehmender Spaltung aus hochsiedenden Ölen

Hochdruck - Verl.

oder Kohle Mittelöle erhalten. Oberhalb 500°C gelingt es, mit geeigneten Katalysatoren ohne Hydrierung zu spalten, oder sogar zu dehydrieren und Benzine mit hohem Aromatengehalt herzustellen. Die Temperaturen bei denen diese Reaktionstypen verlaufen, können sich unter dem Einfluss von Katalysatore und Druck natürlich weitgehend überschneiden.

Erhöhter Wasserstoffdruck bewirkt im Allgemeinen stärkere Hydrierung. Er verhindert infolgedessen auch Abscheidungen wasserstoffarmer Produkte, sodass man die Möglichkeit hat, mit höheren Temperaturen zu arbeiten als bei niedrigerem Druck. Im Endergebnis können die unter solchen Umständen entstandenen Öle und Benzine sogar wasserstoffärmer sein als bei niedrigeren Wasserstoffdrucken. Man kommt durch Anwendung hoher Drucke zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und kann deshalb in dem gleichen Reaktionsraum mehr Rohstoff umsetzen. Als Beispiel für die Wirkung des Druckes in der Sumpfphase kann angeführt werden, dass eine Verarbeitung gewisser Steinkohlen oder hochmolekularer Asphalte, dabei 200 - 300 Atm. nur langsam vonstatten geht, bei wesentlich höheren Drucken, die auch bereits technisch angewandt werden, wie z.B. 700 Atm. und mehr, ohne Schwierigkeiten und mit einer für den Grossbetrieb befriedigenden Geschwindigkeit verläuft. Bei Verwendung festangeordneter Katalysatoren wird durch Anwendung verschiedener Wasserstoffdrucke die an sich schon gegebene spezifische Wirkung verschiedener Katalysatoren noch erweitert. Man hat z.B. die Möglichkeit, Hydrierwirkungen bei stark verminderter Spaltung zu erzielen oder mit wenig hydrierenden Spaltkatalysatore besondere Wirkungen, z.B. in Richtung klopffester Benzine zu erreichen.

-7-

Von Bedeutung ist neben dem Gesamtdruck auch das Verhältnis von Öldampf- zu Wasserstoffpartialdruck. Durch Erhöhung des Öldampfpartialdruckes wird der Hydrierungsgrad meist vermindert.

Die Verweilzeit im Reaktionsraum hängt von der durchzuführenden Reaktion ab. Sie wird darüber hinaus entscheidend von der Aktivität des Katalysators bestimmt. Die jetzt entwickelten Katalysatoren sind so aktiv, dass in allen Fällen der Durchsatz so hoch gewählt werden kann, dass die Reaktionsöfen gut ausgenutzt sind.

Die Reaktionen der katalytischen Druckhydrierung werden ähnlich wie die meisten Kohlenwasserstoffumsetzungen abgebrochen, bevor eine vollständige Umsetzung zum Endprodukt erfolgt ist. Um aber die Umsetzung doch bis zur grösstmöglichen Ausbeute zu bringen werden die nicht zu Endprodukt umgesetzten Anteile zurückgeführt oder in einer besonderen Reaktionsstufe verarbeitet. So wird bei der Sumpfphasehydrierung von Kohle das entstandene Schweröl zurückgeführt, wenn man Mittelöl neben wenig Sumpfphasebenzin herstellen will. Wird das Mittelöl zurückgeführt und das gebildete Schweröl aus dem Verfahren herausgezogen, so erhält man aus Kohle als Ölgewinn nur Schweröl und daneben Sumpfphasebenzin. In ähnlicher Weise wie Kohle werden Kohleextrakte, Pechs oder Ölrückstände durch Sumpfphasehydrierung in Produkte von der gewünschten Siedelage übergeführt. Durch eine vollständige Rückführung des Mittelöles kann man einen Rohstoff schon in der Sumpfphase vollständig in Benzin umwandeln. Praktisch macht man aber von dieser Möglichkeit keinen Gebrauch, weil sich dann eine weitaus grössere Vergasung ergibt, als wenn man das Mittelöl über festangeordneten Katalysatoren in Benzin überführt.

-8-

In ähnlicher Weise wird in der Gasphase der Umsatz der Mittelöle zu Benzin meist nicht über etwa 50-80% gesteigert. Dadurch wird neben einer erhöhten Benzinbildungsgeschwindigkeit eine bessere Benzinausbeute erzielt.

So tiefgreifend auch die Veränderungen des Rohstoffes durch die katalytische Druckhydrierung sind, bleibt doch der Charakter des Ausgangsmaterials in dem Endprodukten erkennbar. Dies gilt besonders für die Produkte der Sumpfphasehydrierung.

Sumpfphasehydrierung.

Die Aufgabe der Sumpfphase ist es in erster Linie, aus hochmolekularen Ausgangsstoffen Zwischenprodukte herzustellen, die in der Gasphase zu Benzin verarbeitet werden. Ein besonderes Kennzeichen der Sumpfphaseverarbeitung ist, dass aus hochmolekularen Ausgangsstoffen Produkte entstehen, die dem Siedebereich von den gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu den schwersten Ölen mehr oder weniger gleichmässig ausfüllen. Die wesentlichste Aufgabe des Katalysators ist hier, den Asphaltabbau so zu beschleunigen, dass keine Schwierigkeiten durch Asphaltausscheidungen auftreten. Die Katalysatorwirkung kommt deshalb in den Eigenschaften der Spaltprodukte nur wenig zum Ausdruck, und die Sumpfphasehydrierprodukte sind dementsprechend in den Eigenschaften ihrer Fraktionen den Destillations- bezw. Schwelprodukten der entsprechenden Rohstoffe ähnlich.

Werden beispielsweise über 325°C siedende Destillationsrückstände aus einem asphaltbasischen und einem gemischtbasischen Rohöl in der Sumpfphase verarbeitet, so werden auch zum

Hochdruck-Öl

als Dieselöle gut verwendbare Mittelöle erhalten, die, wie die folgende Tabelle 1 zeigt, in ihren Eigenschaften mehr weitgehend mit den Destillationsmittelölen aus dem ursprünglichen Rohöl übereinstimmen.

Tabelle 1.

Destillations- und Sumpfphasenmittelöle aus verschiedenen Rohölen.

Mittelöl 180-325°C	Spez. Gewicht 15°C	Anilinpunkt °C	Anilinpunkt der Fraktionen 210-230	240-270	280-310
Aus gemischtbasischem Rohöl:					
Destillationsmittelöl	0,840	61	56	59	66
Sumpfphasenmittelöl	0,838	57	52	56	61
Aus asphaltbasischem Rohöl:					
Destillationsmittelöl	0,856	50	47	50	54
Sumpfphasenmittelöl	0,851	51	49	52	54

Man erkennt, dass vor allem die durch den Anilinpunkt gekennzeichneten Wasserstoffgehaltes der einander entsprechenden Fraktionen der Sumpfphase- und der Destillationsprodukte einander sehr ähnlich sind. Die hier an zwei Beispielen gezeigte Gesetzmässigkeit gilt so allgemein, dass man die Eigenschaften der Hydriermittelöle aus einem Rohölrückstand mit grosser Genauigkeit voraussagen kann, wenn man die Eigenschaften des im ursprünglichen Rohöl enthaltenen Mittelöls kennt.

-10-

Hochdruck - Verf.

Bei den Kohlenbestaht eine ähnliche Beziehung, wenn man die Hydriermittelöle mit den entsprechenden Schwelmittelölen vergleicht, nachdem man aus beiden die Phenole entfernt hat, wie aus den Zahlen der Tabelle XI hervorgeht.

Tabelle 2.

Destillations- und Sumpfphasemittelöle aus Kohlen.

	Gesamt-mittelöl 210-325° Phenole	Entphenolisiertem Mittelöl (210-325°C)					
		spez.Gewicht/15°C			Anilinpunkt °C		
		gesamt	der Fraktionen 210-270	280-310	gesamt	der Fraktionen 210-270	280-310
Aus Braunkohle:							
Destillations-mittelöl	24	0,904	0,899	0,912	24	15	31
Sumpfphase-mittelöl	14	0,894	0,878	0,906	32	29	33
Aus Steinkohle:							
Destillations-mittelöl	27	0,952	0,940	0,976	-2	-4	+5
Sumpfphase-mittelöl	9	0,950	0,938	0,972	-15	-15	-14

Man erkennt, dass die Übereinstimmung in den Wasserstoffwerten nicht so vollständig ist wie bei Erdölprodukten, was u.a. darauf zurückzuführen ist, dass die Schweröle nur einen relativ geringen Bruchteil der ursprünglichen Kohlesubstanz darstellen, während bei der Hydrierung praktisch die gesamte Kohlesubstanz als Öl erscheint. Der Phenolgehalt der Kohmittelöle ist bei der Schwelung der Kohlen grösser als bei der Sumpfphasehydrierung; absolut ist jedoch die Ausbeute an Phenolen auf die Kohle

bezogen bei der Hydrierung grösser. Der Charakter der Kohle spiegelt sich in den Sumpfphasemitteldlen auch noch in der Weise wieder, dass die sauerstoffärmere Kohle ein Mitteldl mit geringerem Phenolgehalt gibt. Dies gilt auch für die verschiedenen Steinkohlen, in dem z.B. die sauerstoffärmeren älteren Kohlen weniger Phenole geben als jüngere Kohlen.

Die Mitteldle sind das Hauptprodukt der Sumpfphasehydrierung, wenn man Benzin aus schweren Ölen oder Kohlen herstellen will. Neben Mitteldl wird in Mengen von etwa 20% Benzin gebildet. Trotz der geringen Menge kommt doch der allgemeine Charakter des Ausgangsmaterials in Sumpfphasebenzin, insbesondere in seinem motorischen Verhalten zum Ausdruck, wie Tabelle 3 am Beispiel von einigen Sumpfphasebenzinen aus Erdöl zeigt:

Tabelle 3.

Sumpfphasebenzine aus verschiedenen Rohölen.

Sumpfphasebenzin aus:	Rückstand aus gemischtbasischem Rohöl	Rückstand aus asphaltbasischem Rohöl	Gasölkrackrückstand aus asphaltbasischem Gasöl
Spez.Gewicht	0,719	0,731	0,788
% -100°C	36,5	26,1	13,0
% -170°C	90,5	88,7	82,0
Anilinpunkt der Fraktion °C			
80-100°C	53	56	37
110-140°C	52	53	25
150-180°C	53	52	11
190-210°C	-	-	7
Oktanzahl Research-Meth.	53	57	73

Der Wasserstoffgehalt der Sumpfbenzine aus den schweren Ölen fällt, wie man an spez.Gewicht erkennt, mit dem der Rohstoffe. Deshalb steigt die Oktanzahl des Sumpfphasebenzins vom gemischtbasischen über das asphaltbasische Rohöl zum aromatischen Krackrückstand an. Dieser gibt ein Sumpfphasebenzin mit Oktanzahl 73. Die Anilinpunkte der Fraktionen lassen erkennen, dass im Grossen und Ganzen bei den aromatischeren Produkten der Abfall des Anilinpunktes mit steigendem Siedepunkt grösser ist als bei den wasserstoffreicheren Produkten.

Das Benzin aus dem leicht spaltenden gemischtbasischen Rohöl ist reich an unter 100°C siedenden Anteilen, die wasserstoffärmeren Öle gaben Benzin mit einem geringeren Gehalt an leichten Anteilen.

Einige Beispiele für die Eigenschaften der chemisch raffinierten Sumpfphasebenzine aus Kohle finden sich in folgender Tabelle 4.

Tabelle 4.

Sumpfphasebenzine aus verschiedenen Kohlen.

Sumpfphasebenzin aus	Braunkohle (wasserstoffreich, jung)	Gasflamm-kohle	Fettkohle
% Phenole im Rohbenzin	5,0	6,3	2,8
Raffinierten Benzin:			
spez.Gewicht	0,758	0,734	0,737
% -100°C	38,0	53,5	41,5
Anilinpunkt der Fraktionen: °C			
80-100°C	27	42	39
110-140°C	29	31	26
150-180°C	35	26	20
Zusammensetzung:			
% Paraffine	37	38	28
% Naphthene	39	45	54
% Aromaten	13	14	16
% Ungesättigte	11	3	2
Oktanzahl (Res.Meth.)	67	69,5	69,5

Die Sumpfphasebenzine aus Kohle liegen in ihren Oktanzahlen höher als die aus Erdöl, und nahe bei der aus einem aromatischen Gasölrückstand. Fettkohle gibt erwartungsgemäss ein wasserstoffärmeres Benzin als die aus dem gleichen Revier stammende wasserstoffreichere Gasflammkohle.

Da zum Abbau der Kohle zu Öl eine starke Spaltung erforderlich ist, enthalten die Sumpfphasebenzine aus Kohle viel leichtsiedende Anteile.

Auch die einzelnen Fraktionen der Sumpfphasebenzine geben den Charakter der Ausgangsstoffe, wie die Abbildung 2 an ihren Oktanzahlen zeigt, deutlich wieder.

Mit Abbildung 2

Bei relativ wasserstoffreichen Rohstoffen fallen die Klopfwerte der Sumpfphasebenzine in den höheren Fraktionen ab, aber nicht so stark wie bei Naturbenzinen oder gar bei rein paraffinischen Benzinen. Bei Benzinen aus dem wasserstoffarmen Gasölkrackrückstand steigen die Klopfwerte der Fraktionen ab ca. 130°C wieder an; noch stärker ist der Anstieg beim Steinkohlebenzin, was mit dem Aromatenreichtum der höheren Fraktionen zusammenhängt. Es ist also zweckmäßig, Sumpfphasebenzine aus aromatischen Rohstoffen möglichst hoch, solche aus wasserstoffreichen niedriger abzuschneiden. Sumpfphasebenzine aus aromatischen Rohstoffen werden noch weiter verbessert, wenn man die Raffination nicht chemisch, sondern mit Wasserstoff unter Druck, aber unter dehydrierenden Bedingungen bewirkt, wobei überdies etwa vorhandene Phenole die aromatischen Kohlenwasserstoffe reduziert werden.

Hochdruck - Verl.

99

Technische Herstellung von Hydrierbenzinen.

Die Herstellung von Hydrierbenzin wird schon seit über einem Jahrzehnt grosstechnisch durchgeführt.

In Deutschland wird seit 1927 im Ammoniakwerk Merseburg das Leuna-Benzin hergestellt. Die weitaus grösste Menge davon stammt aus mitteldeutscher Braunkohle. Daneben werden weitweise auch andere verfügbare Rohstoffe: Braunkohlenurschwelteer, Steinkohlenteeröle, deutsches Rohöl auf Benzin verarbeitet. Weitere Hydrieranlagen in Mitteldeutschland arbeiten ebenfalls auf Grundlage der dortigen Braunkohle; jedoch wird diese nicht unmittelbar hydriert, sondern erst geschwelt und dann der Teer zu Benzin hydriert, da Grosskraftwerke den als Hauptprodukt der Schwelung anfallenden Koks günstig verwerten können. Auch die Steinkohlehydrierung wird seit 1936 grosstechnisch in Deutschland durchgeführt. Ausser der unmittelbaren Hydrierung der Steinkohle zu Benzin ist dabei auch der Weg über die Steinkohlenextraktion mit anschliessender Hydrierung des Extraktes beschritten worden.

Schon vorher hatte in England die Imperial Chemical Industries Limited eine Steinkohlehydrieranlage in Betrieb genommen, die Benzin erzeugt, das allen Anforderungen an Auto- und Flugmotorenbenzin entspricht.

Erdöl wird in den Vereinigten Staaten von Amerika seit 1928 bei der Standard Oil Co. in zwei Anlage mit einer Gesamtkapazität von 500 000 t/Jahr hydriert. Die Herstellung von Spezialbenzin, besonders von hochwertigem Flugmotorenbenzin ist dort z.Zt. das Hauptanwendungsgebiet der Hydrierung.

Hochdruck - Verf.

In Italien sind zwei Anlagen im Bau, in denen ursprünglich aus asphaltbasischem Rohöl grosstechnisch hochwertige Treibstoffe und Schmieröl gewonnen werden sollen. Von besonderer Bedeutung ist es, dass bei der katalytischen Druckhydrierung alle in Frage kommenden Rohstoffe, Kohlen und Torf, Teere, Schieferöle, Erdöle und deren Anteile in einer Hydrieranlage gleich gut verarbeitet werden können. Man kann eine solche Anlage von einem Rohstoff auf den anderen umstellen und je nach den Verhältnissen importierte oder einheimische Rohstoffe als Ausgangsmaterialien verwenden. Dabei bleiben die Hochdruckanlagen im Wesentlichen unverändert; nur die Betriebsteile zur Vorbereitung und der Rohstoffe und Aufarbeitung der Produkte müssen dem Ausgangsstoff angepasst werden. Wie bei den Rohstoffen, so hat man bei der katalytischen Hydrierung auch in der Wahl der Fertigprodukte die grösste Freiheit. Man kann statt oder neben Benzin je nach dem Ausgangsstoff und den Arbeitsbedingungen Dieselöl, Schmieröl, Paraffin, Heizöl und dergl. herstellen.

Welche Bedeutung das Verfahren erlangt hat, geht aus dem deutschen Beispiel hervor, wo im letzten Jahre schon 800 - 900000 t Benzin, d.h. 90% der einheimischen Benzinerzeugung aus eigenen Rohstoffen durch katalytische Druckhydrierung hergestellt wurden.

TITLE PAGE

9. Talk on hydrogenation delivered at Rom.

Frame Nos. 101 - 120

Vortrag R o m .: 5. Mai 1938 Fe/Fe

Einleitendes Kapitel.

Die aus natürlichem Erdöl durch Destillation gewinnbaren Benzinmengen sind wesentlich geringer als der Bedarf. Benzin spielt aber unter den verschiedenen Mineralölprodukten die Hauptrolle und man ist deshalb schon frühzeitig dazu übergegangen, durch geeignete Verarbeitung der Rohöle die Benzinausbeute zu erhöhen. Daneben ist man in steigendem Maß dazu übergegangen, auch feste, fossile Brennstoffe zur Erzeugung flüssiger Motorbrennstoffe heranzuziehen.

Neben dem früher ausschließlich angewandten rein thermischen Verfahren zur Herstellung verhältnismäßig niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe, dem Kracken von Erdöl und dem Verkoken bezw. Schwelen von festen Brennstoffen haben im Laufe der Zeit auch einige andere Verfahren Bedeutung erlangt, wie z. B. die Extraktion von Erdölprodukten, die Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus Erdgasen und Krackgasen und die katalytische Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd-wasserstoff-Gemischen. Aus Kohlen, Teeren und schweren Erdölprodukten sind flüssige Treibstoffe durch rein technische Verfahren mit anschließender Destillation und Raffination nur in geringer Ausbeute erhältlich. Die Umwandlung solcher Rumpfstoffe in flüssige Produkte gelingt aber mit geringen Verlusten durch Spaltung in Gegenwart von Katalysatoren und gleichzeitiger Anlagerung von Wasserstoff unter hohem Druck.

Die katalytische Hochdruckhydrierung ist ein großtechnisch erprobtes Verfahren zur Umwandlung kohlenstoffhaltiger Ausgangsmaterialien, wie fester und flüssiger fossiler Brennstoffe, in marktfähige Mineralölprodukte. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Hoch- und Tieftemperaturteere, Pech, Erdöle und ihre Destillations- und Krackrückstände, Ölschiefer usw sind z. B. geeignete Rohstoffe. Hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle, Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die in großer Reinheit und mit hoher und höchster Ausbeute gewonnen werden.

Die Treibstoffindustrie steht aber heute nicht nur vor der Aufgabe, sehr große Mengen Benzin herzustellen. Mit der fortschreitenden Motorisierung sind auch die Anforderungen an die Qualität der Benzine, insbesondere für Hochleistungsmaschinen, außerordentlich gestiegen. Hier eröffnen sich für die Anwendung der Hochdruckhydrierung ganz besondere Möglichkeiten, weil man heute in der Lage ist, das Verfahren nicht nur den verschiedenartigsten Rohstoffen anzupassen, sondernauch Fertigprodukte herzustellen, die den höchsten Anforderungen genügen.

Das Mengenverhältnis der verschiedenen Erzeugnisse kann dabei in weiten Grenzen dem jeweiligen Bedarf angepasst werden und z. B. ebensogut auf die Herstellung von Dieselöl von hoher Qualität als Haupterzeugnis neben wenig Benzin eingestellt werden, wie auf die vollständige Umwandlung des gegebenen Rohstoffes in Benzin von bestimmtem Siedebereich.

-3-

Die hohe Qualität und der ausgezeichnete Raffinationsgrad der Fertigprodukte gestattet den Einfluß des Verfahrens auch für die Raffination von Benzol, Schwerbenzol, Braunkohlenschwelbenzin und schwefelreichen Erdölbenzinen, ebenso wie für die Verarbeitung von Schwelteeren. In allen diesen Fällen ist die Ausbeute, bezogen auf den Rohstoff, außerordentlich hoch, bei der raffinierenden Hydrierung sogar nahezu quantitativ, weil hierbei weder durch Polymerisation noch durch Vergasung nennenswerte Mengen Substanz verloren gehen.

Die große Anpassungsfähigkeit des Verfahrens an die verschiedenartigsten Rohstoffe und an die erwünschten Eigenschaften ist in erster Linie durch die schon vor Jahren eingeführte Unterteilung in zwei ihrem Wesen nach verschiedene Arbeitsweisen gegeben: Das Arbeiten in Sumpfphase mit fein verteiltem Katalysator für die Verarbeitung von hochmolekularen oder asphaltreichen oder auch aschehaltigen Rohstoffen, wobei nur kleine Kontakt- onsentrationen verwendet werden, und das Arbeiten mit fest angeordnetem Katalysator, über den die Produkte je nach ihrem Siedebereich und der angewandten Arbeitstemperatur in Dampfform oder zum Teil auch flüssig gemeinsam mit Wasserstoff geleitet werden.

Die restlose Verarbeitung des hochmolekularen Produktes auf Benzin in der Sumpfphase kommt praktisch nicht in Frage, weil sie nur mit einer gleichzeitig stattfindenden starken Vergasung möglich

wäre. Die Sumpfphasenverarbeitung ist aber für die Herstellung von Benzinen von besonderer Bedeutung, weil in ihr Produkte von Mittel- und Schwerölcharakter hergestellt werden, die noch charakteristische Ähnlichkeit mit den Rohstoffen zeigen und ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Benzinherstellung über fest angeordneten Katalysator darstellen. In dieser zweiten Stufe hat man dann die Möglichkeit, den ganzen Spielraum von Reaktionsmöglichkeiten voll auszunutzen, der durch die grosse Mannigfaltigkeit der zur Verfügung stehenden Katalysatoren gegeben ist.

In den ersten Jahren der Hochdruckhydrierung wurden betriebsmäßig sowohl für die Sumpfphase als auch für die Gasphase nur ganz wenige Katalysatoren verwendet, die schon die Eigenschaft der Schwefelfestigkeit besaßen und für alle Reaktionen brauchbar waren. Die technische Forschungsarbeit der letzten Jahre hat unsere Kenntnis auf dem Gebiet dieser Katalysatoren wesentlich erweitert und zur Zeit befindet sich das Gebiet noch in lebhafter Entwicklung. Man verfügt heute über eine grosse Anzahl von spezifisch wirkenden Katalysatoren, bei denen das Verhältnis von Hydrier- und Spaltwirkung so gegeneinander abgestimmt ist, dass man unter gleichzeitiger Ausnutzung der Temperaturen und Drucke in der Lage ist, die Reaktion jedem Ausgangsmaterial anzupassen und sie in der jeweils gewünschten Richtung zu lenken.

Erhöhter Wasserstoffdruck hat zunächst ganz allgemein erhöhte Hydrierwirkungen zur Folge. Er verhindert aber auch dadurch Abscheidungen wasserstoffarmer Produkte, sodaß man die Möglichkeit hat, ohne Störung des Reaktionsablaufs mit höheren Temperaturen zu arbeiten, sodass im Endergebnis unter Umständen die entstandenen Öle und Benzine sogar wasserstoffärmer sein können als bei niedrigeren Wasserstoffdrucken. Man kommt infolgedessen durch Anwendung hoher Drucke zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und kann bei gleicher Grösse einer Anlage entsprechend mehr Rohstoffe umsetzen. Als Beispiel für die Wirkung des Druckes in der Sumpfphase kann angeführt werden, dass eine Verarbeitung gewisser Steinkohlen oder hochmolekularer Asphalte, die bei 200-300 Atm. nur langsam vonstatten geht, bei wesentlich höheren Drucken, z. B. 700 Atm., glatt und mit technisch befriedigender Geschwindigkeit verläuft. Bei Gebrauch fest angeordneter Katalysatoren kann durch Anwendung verschiedener Wasserstoffdrucke die an sich schon gegebene spezifische Wirkung noch erweitert werden. Man hat z. B. die Möglichkeit, reine Hydrierwirkungen ohne Spaltung schon bei tieferen Temperaturen zu erzielen oder umgekehrt, man mit Spaltkatalysatoren in höheren Temperaturgebieten zu arbeiten.

Ein besonderes Kennzeichen der Sumpfphase ist, dass bei der Verarbeitung der hochmolekularen Asphalte neben einem festen organischen Rückstand Substanzen entstehen, die den gesamten

Siedebereich von den gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu den schwersten Ölen mehr oder weniger gleichmäßig auffüllen.
Die wesentlichste Aufgabe des Katalysators ist, den Asphaltabbau zu katalysieren, sodass keine Schwierigkeiten durch Asphaltausscheidungen auftreten. Die Kontaktwirkung kommt deshalb in den Eigenschaften der Spaltprodukte nur wenig zum Ausdruck und die Sumpfphasehydrierprodukte sind dementsprechend in ihrer Verteilung und in ihren Eigenschaften den Destillations- bezw. Schwelprodukten der entsprechenden Rohstoffe ähnlich. Da die angewandte Kontakt-Konzentration dabei nur gering sein kann ist das Mengenverhältnis der verschiedenen hochsiedenden Produkte auch nur in engen Grenzenzu beeinflussen. Ebenso wie die Siedekurve des gesamten Sumpfphaseproduktes ist auch die Siedekurve des Benzins vom Rohstoff abhängig. Die Reaktion wird in der Sumpfphase in der Regel so geleitet, daß Produkte mit Mittel- und Schwerölcharakter hergestellt werden und man fertigt in dieser Arbeitsstufe nur soviel sog. " Sumpfbenzin " an, als zwangsläufig mitanfällt. Mittel- und Schweröle der Sumpfphasehydrierung werden als solche verwendet oder der Behandlung über fest angeordneten Katalysator als zweite Arbeitsstufe zugeführt. Die hö siedenden Anteile können auch nach Abtrennung von Asche und besonders hochmolekularer, fester, organischer Stoffe erneut in die Sumpfphaseverarbeitung zurückgeführt werden. Werden auch die

Mittelöle in die Sumpfphase zurückgeführt, so wird die Siedekurve der Produkte nach der Seite der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe verschoben. Durch eine solche Rückführung des Mittelöles besteht an sich die Möglichkeit, einen Rohstoff in Sumpfphase vollständig in Benzin überzuführen. Praktisch kommt dies jedoch nicht in Frage, weil sich dann Benzin dabei mit einer mehr als fünfmal so grossen Vergasung bildet, als wenn man das Mittelöl über fest angeordneten Katalysator d. h. mit hoher Kontakt-/Konzentration in der Gasphase in Benzine überführt. Die Eigenschaften der Sumpfphaseprodukte sind in starkem Maße abhängig von den Eigenschaften der Rohstoffe. Bei der Verarbeitung von Erdölrückständen werden Sumpfphasemittelöle erhalten, die weitgehende Ähnlichkeit mit Fraktionen desselben Siedebereichs in der Rohöldestillation haben.

Analog entsprechen die Sumpfphaseprodukte der Kohlehydrierung ungefähr den Schwerölen aus den gleichen Kohlen, abgesehen davon, dass sie weniger Phenole enthalten. Die Menge der Sumpfphasebenzine beträgt etwa 1/4 der Gesamtausbeute.

Der Charakter des Ausgangsmaterials kommt im motorischen Verhalten der Sumpfphasebenzine zu einem gewissen Grad noch zum Ausdruck. Ihre Oktanzahl liegt bei der Verarbeitung von Rohölrückständen oberhalb etwa 53, steigt bei der Verarbeitung von Krackrückständen bis 73 und darüber und beträgt bei der Kohlehydrierung et-

etwa 67 bis 70 und darüber. Diese Benzine sind noch phenol- und schwefelhaltig und bedürfen vor ihrer Verwendung einer Raffination durch eines der üblichen Verfahren, die am besten aber durch Hydrier-ung über festen Katalysator erfolgt. Solche Sumpfphasebenzine können ausser durch eine mit einem gewissen Ausbeuteverlust verknüpften aromatisierenden Behandlung auch, besonders bei Steinkohleprodukten, z. B. durch Nachbehandlung mit dehydrierend wirkenden Katalysatoren unter Wasserstoffdruck mit guter Ausbeute in Benzine von hoher Klopffestigkeit umgewandelt werden.

Das für die Benzinherstellung typische Verfahren ist die Verarbeitung von Mittelölen über fest angeordnetem Katalysator. Als Rohstoff für diese Gasphase werden direkte Mittelöle und die in der Sumpfphase aus hochmolekularen Rohstoffen hergestellten Sumpfphasemittelöle verwendet. Auch hierbei besteht zwischen dem Benzin und dem Ausgangsstoff noch ein deutlich erkennbarer Zusammenhang, wennauch durch die hohe Kontakt-Konzentration und die Vielseitigkeit der anwendbaren Katalysatoren und die Ausnutzung der damit gegebenen Temperatur- und Druckeinflüsse eine unendliche Vielseitigkeit der Beeinflussung der Reaktion besteht. Mit ein- und demselben Katalysator entstehen in der Gasphase unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen aus wasserstoffarmen Ölen auch verhältnismässig

wasserstoffarme Benzine und aus wasserstoffreichen Ölen entsprechend wasserstoffreiche Benzine. Aus paraffinischen Rohstoffen entstehen Benzine mit relativ hohem Gehalt an paraffinischen Kohlenwasserstoffen und aus Ausgangsstoffen mit cyklischer Struktur werden Benzine mit hohem Aromaten- und Naphthenen-Gehalt gebildet. Man hat infolgedessen die Möglichkeit, aus Ölen, die eine Mischung von paraffinisch-naphthenischen Bestandteilen darstellen, durch Zerlegung z. B. mit selektiven Lösungsmitteln wasserstoffreiche Anteile abzutrennen, die beispielsweise als Dieselöl besonders geeignet sind, und die wasserstoffarmen Anteile in der Gasphase auf hochklopffeste Benzine zu verarbeiten. Die Herstellung solcher Benzine ist aber auch aus wasserstoffreichen Mittelölen, durch Anwendung schwächer hydrierender Katalysatoren und gegebenenfalls höherer Temperatur- und Druckbedingungen erreichbar. Bei niedrigeren Temperaturen um 350° C hat man im wesentlichen eine Raffinationswirkung; die spaltende Druckhydrierung wird bei Temperaturen von über 400° C durchgeführt, während man noch höhere Temperaturen von 450 - 500° C zur Herstellung von besonders klopffesten, aromatenreichen Benzinen verwendet.

Darüber hinaus aber besteht noch die Möglichkeit, wasserstoffreiche, wenig klopffeste Benzine durch eine dehydrierende Nachbehandlung bei relativ niedrigen Drucken ebenfalls in Benzine

von hoher Oktanzahl umzuwandeln. Dies gilt naturgemäss nicht nur für Hydrierbenzine, sondern auch für Erdöle und Krackbenzine.

Während die hydrierende Spaltung hochmolekularer Stoffe in Benzin und Mittelöle in der Sumpfphase von einer Gasbildung in der Grössenordnung von 1/3 des Ausgangsmaterials begleitet ist, erhält man in der Gasphase aus Mittelölen das Benzin mit einer Ausbeute von mindestens 90 Gewichts-%. Man kanndie Siedekurve und den Siede-Endpunkt der Gasphasebenzine ganz nach Wunsch einstellen, sodass sie allen Anforderungen für Auto- und Flugmotoren entsprechen. Die Benzine sind wasserhell, praktisch schwefelfrei, zeigen keine Harzabscheidungen und übertreffen, ohne eine weitere Raffination zu erfordern, die reinsten Handelsprodukte.

In manchen Fällen ist es möglich, anstelle des zweistufigen Sumpfphase- und Gasphaseverfahrens eine direkte Verarbeitung hochsiedender Rohstoffe über fest angeordneten Katalysator vorzunehmen. So lässt sich beispielsweise Braunkohlenschwelteer in einer Stufe direkt auf Paraffin, Schmieröl und Dieselöl verarbeiten, durch Anwendung hoher Drucke lässt sich der Anwendungsbereich des Verfahrens auch auf Produkte mit etwas höherem Asphaltgehalt ausdehnen. Auch hierbei werdendie Produkte in hoher Ausbeute und grosser Reinheit erhalten.

Im folgenden wird über einzelne Fortschritte bei der katalytischen Hochdruckhydrierung berichtet. Zunächst über die Sumpfphase, die neben den Sumpfphasebenzinen das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gasphasehydrierung liefert. Anschliessend wird an typischen Beispielen aus der neueren Entwicklung des Verfahrens die Gasphase als Grundlage der Benzinherstellung behandelt.

II. Text Pk

2.Mai 1938. 112

Auszug Vortrag R o m .

Die katalytische Hochdruckhydrierung ist ein grosstechnisch erprobtes Verfahren zur Umwandlung kohlenstoffhaltiger Ausgangsmaterialien, wie fester und flüssiger fossiler Brennstoffe, in marktfähige Produkte. Steinkohle, Braunkohle, Hoch- und Tieftemperaturteere, Pech, Erdöle und ihre Destillations- und Krackrückstände, Ölschiefer u.s.w. sind z.B. geeignete Rohstoffe. Hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle, Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die mit hoher Ausbeute gewonnen werden. Das Mengenverhältnis dieser verschiedenen Produkte kann in weiten Grenzen dem jeweiligen Bedarf angepasst werden und z.B. auch vollständig auf die Herstellung von Benzinen eingestellt werden. Die spaltende Hydrierung unter hohem Druck erlaubt aber auch, den hohen Anforderungen gerecht zu werden, die heute, insbesondere für Hochleistungsmaschinen, an die Qualität der Benzine gestellt werden.

Die Anpassungsfähigkeit des Verfahren an die verschiedenartigsten Rohstoffe und an die erwünschten Eigenschaften der Endprodukte ist in erster Linie durch die schon vor Jahren durchgeführte Unterteilung des Verfahrens in zwei Stufen gegeben, das Arbeiten in Sumpfphase mit fein verteiltem Katalysator für asphaltreiche und hochmolekulare sowie aschehaltige Materialien und das Arbeiten mit fest angeordnetem Katalysator, wobei hoch siedende und auch

asphaltarme Öle in z.T. flüssiger Phase und asphaltfreie Öle von mittlerem Siedebereich in Dampfphase verarbeitet werden.

In der Sumpfphase wird die Reaktion in der Regel so geleitet, dass haiptsächlich Produkte von Mittelöl- und Schweröl-Charakter entstehen, und man stellt in dieser Arbeitsstufe nur soviel sogenanntes Sumpfphasebenzin her,als zwangsläufig mit entsteht. Die Mittelöle werden als solche verwendet oder der Behandlung über fest angeordneten Katalysator als zweite Arbeitsstufe zugeführt. Die höher siedenden Anteile werden nach Abtrennung von Asche und besonders hochmolekularen festen organischen Stoffen erneut in die Sumpfphaseverarbeitung zurück geführt. Die Eigenschaften der Sumpfphaseprodukte sind in starkem Maße abhängig von den Eigenschaften der Rohstoffe. Bei der Verarbeitung von Erdölrückständen werden Sumpfphasemittelöle erhalten,die weitgehende Ähnlichkeit mit Fraktionen desselben Siedebereiches aus der Rohöldestillation haben. Analog entsprechen die Sumpfphaseprodukte der Kohlehydrierung ungefähr den entphenolierten Schwelölen aus den gleichen Kohlen. Die Menge der Sumpfbenzine beträgt etwa 1/4 der Gesamtausbeute und ihr Wasserstoffgehalt ist beim wasserstoffreichen Ausgangsmaterial entsprechend grösser als bei wasserstoffarmen. Ihre Oktanzahl liegt bei der Verarbeitung von Rohölrückständen oberhalb etwa 53,steigt bei der Verarbeitung von Krackrückständen bis 73 und darüber und beträgt bei der Kohlehydrierung etwa 67 bis 70 und darüber. Durch Nachbehandlung z.B. mit dehydrierend wirkenden Katalysatoren unter Wasserstoff-

druck kann die Klopffestigkeit dieser Sumpfbenzine noch wesentlich verbessert werden. Änderungen der Versuchsbedingungen, wie der Temperatur, des Katalysators und des Druckes bewirken in der Sumpfphase in erster Linie eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, sodass beispielsweise eine Verarbeitung hochmolekularer Asphalte oder gewisser Steinkohlen, die bei 200-300 Atm. nur langsam, bei höheren Drucken, z.B. 700 Atm. glatt und mit technisch befriedigender Geschwindigkeit verläuft.

Auch beim Arbeiten mit fest angeordnetem Katalysator in der Dampfphase ist noch ein deutlicher Zusammenhang zwischen Rohstoff und Fertigprodukt zu erkennen. Auch hier geben wasserstoffarme Öle verhältnismässig wasserstoffarme Benzine und wasserstoffreiche Öle entsprechend wasserstoffreichere Benzine. Aus paraffinischen Rohstoffen entstehen Benzine mit einem relativ hohen Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen und aus Ausgangsstoffen mit cyklischem Struktur werden Benzine mit hohem Aromaten- und Naphtengehalt gebildet.

Die in der Dampfphase verarbeiteten Mittelöle sind beim zweistufigen Verfahren primär in der Sumpfphase aus hochmolekularen Rohstoffen entstanden und zeigen noch ähnliche Strukturelemente, und dementsprechend ist ein Zusammenhang zwischen ursprünglichem Rohstoff und Gasphasebenzinen unter der Voraussetzung noch deutlich erkennbar, dass sie unter gleichen Arbeitsbedingungen hergestellt sind. Die hohe

Katalysatorkonzentration im Reaktionsraum bei Verwendung festangeordneter stückiger Katalysatoren lässt aber - im Gegensatz zur Arbeitsweise in Sumpfphase - einen weiten Spielraum in der Wahl dieser Arbeitsbedingungen.

Die Eigenschaften des Hydrierbenzins können infolgedessen weitgehend durch den Wasserstoffdruck, den Partialdruck der Öldämpfe im Reaktionsraum, die Temperatur und vor allen Dingen durch die Zusammensetzung und Herstellung der Katalysatoren beeinflusst werden. Ein Vergleich der Benzinierung mit einem stark hydrierenden, einem schwächer hydrierenden und einem wenig hydrierenden Katalysator zeigt z.B., dass bei der Verarbeitung eines Mittelöles aus deutschem Erdöl die Oktanzahlen der Gasphasebenzine 54, 64 und 72 betragen und entsprechend bei der Verarbeitung von Steinkohleprodukten 67, 74 und 78. Die Ausbeuten betragen dabei ca. 90 Gewichtsprozent an Fertigbenzin vom verarbeiteten Mittelöl. Arbeitet man bei höheren Temperaturen mit geeigneten Katalysatoren und nimmt eine etwas grössere Gasbildung in Kauf, so erhält man aromatenreiche Benzine, deren Oktanzahlen noch einige Einheiten höher liegen. Bei der Benzinherstellung aus Mittelöl wird meistens so gearbeitet, dass nur etwa die Hälfte bis zwei Drittel bei einmaligem Durchgang zu Benzin verarbeitet wird. Das nach Abdestillieren des Benzins bis zum gewünschten Endpunkt verbleibende Öl wird dann, gemischt mit Frischöl, erneut über den Katalysator geleitet. Man hat so es in der Hand, den Siedebereich des Benzins beliebig zu wählen.

Naturgemäss sind Benzine mit niedrigem Siedeendpunkt auch entsprechend klopffester, die Oktanzahlen liegen zwischen 71 und 79. Alle Hydrierbenzine zeichnen sich durch eine gute Bleiempfindlichkeit aus. durch Zugabe von 0,09 Vol.% Blei werden die Oktanzahlen der zuletzt genannten Benzine z.B. auf 87-92 erhöht.

asphaltarme Öle in s.T. flüssiger Phase und asphaltfreie Öle von mittlerem Siedebereich in Dampfphase verarbeitet werden.

In der Sumpfphase wird die Reaktion in der Regel so geleitet, dass hauptsächlich Produkte von Mittelöl- und Schweröl-Charakter entstehen, und man stellt in dieser Arbeitsstufe nur soviel sogenanntes Sumpfphasebenzin her, als zwangsläufig mit entsteht. Die Mittelöle werden als solche verwendet oder der Behandlung über fest angeordnetem Katalysator als zweite Arbeitsstufe zugeführt. Die höher siedenden Anteile werden nach Abtrennung von Asche und besonders hochmolekularen festen organischen Stoffen erneut in die Sumpfphaseverarbeitung zurück geführt. Die Eigenschaften der Sumpfphaseprodukte sind in starkem Maße abhängig von den Eigenschaften der Rohstoffe. Bei der Verarbeitung von Erdölrückständen werden Sumpfphasemittelöle erhalten, die weitgehende Ähnlichkeit mit Fraktionen desselben Siedebereiches aus der Rohöldestillation haben. Analog entsprechen die Sumpfphaseprodukte der Kohlehydrierung ungefähr den entphenolierten Schwerölen aus den gleichen Kohlen. Die Menge der Sumpfbenzine beträgt etwa 1/4 der Gesamtausbeute und ihr Wasserstoffgehalt ist beim wasserstoffreichen Ausgangsmaterial entsprechend grösser als bei wasserstoffarmen. Ihre Oktanzahl liegt bei der Verarbeitung von Rohölrückständen oberhalb etwa 53, steigt bei der Verarbeitung von Kracksrückständen bis 73 und darüber und beträgt bei der Kohlehydrierung etwa 67 bis 70 und darüber. Durch Nachbehandlung z.B. mit dehydrierend wirkenden Katalysatoren unter Wasserstoff-

druck kann die Klopffestigkeit dieser Sumpfbenzine noch wesentlich verbessert werden. Änderungen der Versuchsbedingungen, wie der Temperatur, des Katalysators und des Druckes bewirken in der Sumpfphase in erster Linie eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, sodass beispielsweise eine Verarbeitung hochmolekularer Asphalte oder gewisser Steinkohlen, die bei 200-300 Atm. nur langsam, bei höheren Drucken, z.B. 700 Atm. glatt und mit technisch befriedigender Geschwindigkeit verläuft.

Auch beim Arbeiten mit fest angeordnetem Katalysator in der Dampfphase ist noch ein deutlicher Zusammenhang zwischen Rohstoff und Fertigprodukt zu erkennen. Auch hier geben wasserstoffarme Öle verhältnismässig wasserstoffarme Benzine und wasserstoffreiche Öle entsprechend wasserstoffreichere Benzine. Aus paraffinischen Rohstoffen entstehen Benzine mit einem relativ hohen Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen und aus Ausgangsstoffen mit cyklischem Struktur werden Benzine mit hohem Aromaten- und Naphtengehalt gebildet.

Die in der Dampfphase verarbeiteten Mittelöle sind beim zweistufigen Verfahren primär in der Sumpfphase aus hochmolekularen Rohstoffen entstanden und zeigen noch ähnliche Strukturelemente, und dementsprechend ist ein Zusammenhang zwischen ursprünglichem Rohstoff und Gasphasebenzinen unter der Voraussetzung noch deutlich erkennbar, dass sie unter gleichen Arbeitsbedingungen hergestellt sind. Die hohe

119

Katalysatorkonzentration im Reaktionsraum bei Verwendung festangeordneter stückiger Katalysatoren lässt aber - im Gegensatz zur Arbeitsweise in Sumpfphase - einen weiten Spielraum in der Wahl dieser Arbeitsbedingungen.

Die Eigenschaften des Hydrierbenzins können infolgedessen weitgehend durch den Wasserstoffdruck, den Partialdruck der Öldämpfe im Reaktionsraum, die Temperatur und vor allen Dingen durch die Zusammensetzung und ~~Herstellung~~ der Katalysatoren beeinflusst werden. Ein Vergleich der Benzinierung mit einem stark hydrierenden, einem schwächer hydrierenden und einem wenig hydrierenden Katalysator zeigt z.B., dass bei der Vorarbeitung eines Mittelöles aus deutschem Erdöl die Oktanzahlen der Gasphasebenzine 54, 64 und 72 betragen und entsprechend bei der Verarbeitung von Steinkohleprodukten 67, 74 und 78. Die Ausbeuten betragen dabei ca. 90 Gewichtsprozent an Fertigbenzin vom verarbeiteten Mittelöl. Arbeitet man bei höheren Temperaturen mit geeigneten Katalysatoren und nimmt eine etwas grössere Gasbildung in Kauf, so erhält man aromatenreiche Benzine, deren Oktanzahlen noch einige Einheiten höher liegen. Bei der Benzinherstellung aus Mittelöl wird meistens so gearbeitet, dass nur etwa die Hälfte bis zwei Drittel bei einmaligem Durchgang zu Benzin verarbeitet wird. Das nach Abdestillieren des Benzins bis zum gewünschten Endpunkt verbleibende Öl wird dann gemischt mit Frischöl, erneut über den Katalysator geleitet. Man hat es so in der Hand, den Siedebereich des Benzins beliebig zu wählen.

120

Naturgemäss sind Benzine mit niedrigem Siedeendpunkt auch entsprechend klopffester,die Oktanzahlen liegen zwischen 71 und 79. Alle Hydrierbenzine zeichnen sich durch eine gute Bleiempfindlichkeit aus.durch Zugabe von 0,09 Vol.% Blei werden die Oktanzahlen der zuletzt genannten Benzine z.B. auf 87-92 erhöht.

TITLE PAGE

10. Hydrierbenzin. Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.
Hydrogenation gasoline. Influence of crude material, catalyst and method of processing.

Frame Nos. 121 - 129

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

I Text R

28. 4. 1938 Pe/Fe
121

Über Hydrierbenzine,
Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.

Kohlenstoffhaltige Ausgangsstoffe, die nach den herkömmlichen Arbeitsmethoden, wie Destillation, Schwelen, Verkoken, Kracken usw nicht oder nur mit schlechten Ausbeuten auf Benzine zu verarbeiten sind, können durch Hochdruckhydrierung mit hohen Ausbeuten in Benzine umgewandelt werden. Ausser den Benzinmengen, die auf diese Weise aus Steinkohlen, Braunkohlen, Erdölen, Erdöldestillations- und Krackrückständen, Ölschiefern usw gewinnbar sind, spielen die Eigenschaften dieser Benzine eine entscheidende Rolle.

Die Anforderungen an die Qualität der Benzine sind in den letzten Jahren, insbesondere im Hinblick auf ihre Verwendung bei Hochleistungsmaschinen ausserordentlich gestiegen. In dem Vortrag wird gezeigt, auf welche Weise es gelingt, bei der Hpchdruckhydrierung diesen Anforderungen gerecht zu werden. Die Anpassungsfähigkeit des Verfahrens andie verschiedenartigsten Rohstoffe und an die erwünschten Eigenschaften der Endprodukte ist in erster Linie gegeben durch die schon vor Jahren durchgeführte ~~Entwicklung~~ Aufteilung des Verfahrens in 2 Stufen, das Arbeiten in Sumpfphase mit fein verteiltem Katalysator in relativ kleinen Konzentrationen und das Arbeiten mit fest angeordnetem Katalysator, über den das Produkt entweder in Dampfphase oder flüssig geleitet wird, wobei ~~eine~~ die hohe Kontakt-Konzentration in erster Linie das wesentlichste Merkmal ist. In Sumpfphase werden nur hochmolekulare

Ausgangsstoffe verarbeitet und man leitet in der Regel die Reaktion so, dass Öle von mittlerem Siedebereich (etwa zwischen 200 - 350°C) als Hauptprodukt gewonnen werden und stellt in dieser Arbeitsstufe nur soviel sog. Sumpfphasebenzin her, als zwangsläufig mit entsteht. Die Eigenschaften der Sumpfphaseprodukte sind in starkem Masse abhängig von den Eigenschaften der Rohstoffe. So werden bei der Verarbeitung von Erdölrückständen Sumpfphase-Mittelöle erhalten, die weitgehende Ähnlichkeit mit Fraktionen desselben Siedebereiches aus der Rohöldestillation haben. Analog entsprechen die Sumpfphaseprodukte der Kohlehydrierung ungefähr den entphenolierten Schwelölen. Die Menge der Sumpfbenzine beträgt etwa 1/4 der Gesamtausbeute und ihr Wasserstoffgehalt ist beim wasserstoffreichen Ausgangsmaterial entsprechend grösder als bei wasserstoffarmem Ausgangsmaterial. Ihre Oktanzahl liegt bei der Verarbeitung von Rohölrückständen zwischen 50 und 60, bei der Verarbeitung von Kohlen zwischen 67 und 69,5, sie können aber durch entsprechende Nachbehandlung noch wesentlich verbessert werden. Änderungen der Versuchsbedingungen, wie der Temperatur, des Katalysators und des Druckes bewirken in der Sumpfphase in erster Linie eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, sodass beispielsweise eine Verarbeitung hochmolekularer Asphalte oder gewisser Steinkohlen, die bei 200-300 Atm. technisch unbefriedigend verläuft, bei 700 Atm. oder höher glatt vonstatten geht.

Auch beim Arbeiten mit fest angeordnetem Katalysator in der Dampfphase besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen Rohstoff und Fertigprodukt. Auch hier geben wasserstoffarme Öle verhältnismässig wasserstoffarme Benzine und wasserstoffreiche Öle entsprechend wasserstoffreichere Benzine. Wenn das in der Gasphase verarbeitete Mittelöl in der Sumpfphase aus ~~dem~~ einem hochmolekularen Rohstoff hergestellt ist, kommt dementsprechend die Konstitution dieses Rohstoffs in den Eigenschaften des Benzins noch zum Ausdruck.

Im Gegensatz zu der Arbeitsweise in Sumpfphase können jedoch beim Arbeiten in der Dampfphase die Eigenschaften des Hydrierbenzins sehr weitgehend durch den Wasserstoffdruck, den Partialdruck der Öldämpfe im Reaktionsraum, die Temperatur und vor allen Dingen durch den Katalysator beeinflusst werden. Ein Vergleich der spaltenden Hydrierung mit einem stark hydrierenden, einem schwächer hydrierenden und einem wenig hydrierenden Katalysator zeigt z. B., dass bei der Verarbeitung eines Mittelöles aus deutschem Erdöl die Oktanzahlen des Gasphasebenzins ~~auf diese Weise von~~ 54, ~~auf~~ 64 und ~~schliesslich auf~~ 72 ~~erhöht werden kann~~ betragen und entsprechend bei der Verarbeitung von Steinkohleprodukten ~~von~~ 67, ~~über~~ 74 ~~auf~~ sind 78. Hierbei werden Ausbeuten von ca. 40 Gewichts-% an Fertigbenzin, bezogen auf verarbeitetes Mittelöl, erzielt. Arbeitet man bei höheren Temperaturen mit geeigne-

ten Katalysatoren und nimmt eine etwas grössere Gasbildung in Kauf, so erhält man aromatenreiche Benzine, deren Oktanzahl noch einige Einheiten höher liegen. Bei der Benzinherstellung aus Mittelöl wird meistens so gearbeitet, dass nur etwa die Hälfte bis 2/3 bei einmaligem Durchgang zu Benzin verarbeitet wird. Der nach Abdestillieren des Benzins verbleibende Ölrückstand wird dann, gemischt mit frisch Öl, weiter verarbeitet. Man hat es so in der Hand, den Siedebereich des Benzins beliebig zu wählen. Naturgemäss sind Benzine mit niedrigem Endpunkt auch entsprechend klopffester, die Oktanzahlen liegen zwischen 71 - 79. Alle Hydrierbenzine zeichnen sich durch eine gute Bleiempfindlichkeit aus, durch Zugabe von 0,09 % Blei werden die Oktanzahlen der zuletzt genannten Benzine z. B. auf 87 bis 92 erhöht.

Pier

22.4.1938. Koh.

Disposition Rom.

125

Über Hydrierbenzine

Einfluss von Rohstoff, Katalysator u. Arbeitsweise.

Haupterdölprodukt ist Benzin. Auch bei der Verarbeitung von anderen C-haltigen Rohstoffen, Kohle und dergleichen, ist das erste Hauptziel die Benzinherstellung. Mengen,mässig liefert die Natur zu wenig Benzin. Es muss durch geeignete Verarbeitung der Rohstoffe der Bedarf an Benzin gedeckt werden.

Mit fortschreitender Motorisierung sind auch die Anforderungen an die Qualität des Benzins gestiegen insbesondere bei Hochleistungsmaschinen, bei Auto- und Flugzeugmotoren (wegen Gewichtsersparnis). Die Qualität spielt daher ausser der Menge eine entscheidende Rolle.

An Verfahren zur Benzinherstellung existieren bei Erdöl Destillation, Extraktion, Kracken, die Hydrierung und neuerdings auch Polymerisation, wobei bisher der Destillation und dem Kracken die Hauptbedeutung zukommt. Aus Kohle und Teeren gewinnt man Treibstoffe durch Verkoken mit anschliessender Raffination und der leichten Kokereiprodukte Destillation oder Schwelen mit anschliessender Destillation, evtl. auch Kracken der erhaltenen Teere und Teeröle(wohlfeilste Ausbeute). Dagegen erhält man hohe Ausbeuten bei der Hydrierung, die in Deutschland und England in grossem Maßstabe angewandt wird. Für Kohle-und Teerölverarbeitung kommt ausserdem die Oxosynthese in Betracht.

-2-

Bekanntlich wird durch katalytische Druckhydrierung der gesamte gebundene Sauerstoff aus dem Rohstoff entfernt. Das Ziel des Verfahrens besteht darin, diese am Kohlenstoff unter Druck an hochmolekulare Stoffe in der Gasphase an leichter siedende Stoffe an der Gasphase anzulagern; manchmal lässt sich auch das Gesamtprodukt über festen Katalysator hydrieren.

Beim Arbeiten mit Wasserstoff unter Druck kann der Druck in weiten Grenzen variiert werden. Üblicherweise arbeitet man in Anschluss an ammoniakalische Methanolsynthese im Allgemeinen bei 200, neuerdings bei 700 atm. Man kann mit dem Druck auch höher gehen wenn es erforderlich ist.

Die angewandten Temperaturen hängen von dem beabsichtigten Erfolg ab. Niedere Temperaturen von 250-400°C verwendet man zur Anlagerung und reinen Hydrierung. Höhere Temperaturen von 350-450°C zur gemischten Hydrierung; höhere Temperaturen über 500°C zur Aromatisierung.

Katalysatoren in grosser Mannigfaltigkeit; die sich an ein verteilter grosporiger oder fein aufgeschlossener poröser Trägerkörper wie Kieselgur, Bimsstein, Aktivkohle, Tonerde, Magnesia, Zinkoxyd, Chromoxyd, Molybdänoxyd, Wolframoxyd, Uranoxyd, Vanadinoxyd, Titanoxyd, Zirkonoxyd, Thoriumoxyd, Ceroxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd, Aluminiumoxyd, Zinnoxyd, Bleioxyd, Wismutoxyd, Antimonoxyd, Arsenoxyd, Phosphoroxyd, Schwefeloxyd, Selenoxyd, Telluro

127

Ausser dem Gesamtdruck sind auch Partialdruck der Produkte und Verteilung des Wasserstoffs von nicht geringer Bedeutung auf den Ablauf der Reaktion.

Die Sumpfphase dient im Allgemeinen dazu, schwere und asphalthaltige Öle in leichtere zu spalten, wobei aber normalerweise nur ein Teil der Anfallprodukte Benzin ist. Die Hauptbenzingewinnung liegt in der Gasphase, da man dort, infolge der hohen Katalysator-Konzentration die Reaktion weit unabhängiger vom Rohstoff gestalten kann. Ausserdem sind die Produkte in der Sumpfphase analog den Destillationsprodukten des Rohstoffes bezw. den Krackdestillationsprodukten von Kohlen und Teeren. Sie sind soweit raffinationsbedürftig als dies der Natur des Ausgangsstoffes entspricht, während die durch der Gasphasehydrierung mit fast ungeordnetem Katalysator höchstens einer Wäsche bedürfen. Auch sonst ist der Charakter des Rohstoffes in den Sumpfphasebenzinen weitgehend erhalten geblieben. Normalerweise ist die Zusammensetzung der Sumpfphaseprodukte ähnlich der der Destillations- und Krackprodukte. Ebenso besteht ein bestimmtes Mengenverhältnis zwischen Benzin, Mittelöl und Schweröl. Die Konzentration an Benzin kann selbstverständlich durch höhere Temperaturen, stärker spaltende Katalysatoren und Rückführung von Mittelöl erhöht werden. Soweit geht das im Allgemeinen nur in gewissen Grenzen

In der beigefügten Tafel werden die Siedepunkte, Wasserstoffgehalte der Produkte aufgetragen, wie sie in der Sumpfphase erhalten werden

Tafel

Die Sumpfphase-Anfallprodukte müssen chemisch/oder in der Gasphase raffiniert werden.

Zusammenstellung der Klopfwerte von Sumpfphaseprodukten.;
Ansteigen der Oktanzahlen von paraffinischen Rohstoffen über Braunkohle und Steinkohle;
Einfügen der Krackprodukte aus Erdölen;
Sonstige Charakterisierung der Sumpfphase-Produkte.

Weit vielseitiger sind die Reaktionen in der Gasphase. Sie kann zunächst zur Raffination der Sumpfphaseprodukte bei niedrigen Temperaturen, aber auch zu ihrer Dehydrierung angewandt werden.

Ergebnisse der Hydrierung.

dann behandeln:

entweder Kontakte 3510, 5058, verdünnter Katalysator; neuer Katalysator, Eisenkatalysator

um die aus verschiedenen Ausgangsstoffen erhaltenen Produkte und niedrig abgeschnittene Benzine.
Kurven über Wasserstoffgehalt und Siedeverlauf

oder

nach Rohstoffen ordnen.

TITLE PAGE

11. The treatment of shale oil by hydrogenation.

Frame Nos. 130 - 156

M PIER

The Treatment of Shale Oil by Hydrogenation

Summary

The experiments described indicate that it is possible by catalytic hydrogenation under pressure to produce marketable products of high purity with exceptionally high yield from shale oil and from the oils obtained by low temperature carbonisation of shale.

Paraffin wax, lubricating oil and diesel oil can be obtained from Scottish and similar paraffinic shale oils with almost 100 % yield by weight. The properties of the lubricating oils correspond to those of Pennsylvanian machine oil. Paraffinic and asphaltic shale oils such as Estonian shale oil can be converted with 85 % yield by weight into diesel oil with cetane number 60-75 together with a small quantity of petrol.

All types of shale oil can be converted into motor-petrols with approximately 80 % yield by weight, i.e. over 100 vol % yield, which have octane numbers between 65 and 67 and possess a high lead sensitivity. Petrols of higher knock-rating may be produced by reduction of the end-point and in particular by means of aromatisation.

Treatment of shale oil by hydrogenation.

By M. PIER[x])

Bituminous and brown-coal play an important part in the production of mineral oil products in countries which are indigent in petroleum oils. In other countries oil shales possess a similar importance. If one is dependent on a purely thermal process, i.e. high and low temperature carbonisation, for the production of oil from coal and shale, the yield and the properties of the final products are confined within fairly narrow limits according to the nature of the raw material. Oil shales are similar both to coal and petroleum oils, and therefore similar methods are required for their processing. This holds true not only for thermal processes but also in particular for high pressure hydrogenation, which in addition to other advantages possesses an almost unlimited adaptability to the nature of the raw materials and the properties of the marketable finished products.

Catalytic high pressure hydrogenation is already employed on a large scale with great success for the production of mineral oil products from coal and tars. In the present meeting, devoted to the discussion of oil shale processing, it may be of interest to investigate the possibilities which the application of hydrogenation to oil shales and shale oils

---

x) Department "Hochdruckversuche" of the I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen-Oppau, together with co-workers

offers, and how far this process may with advantage be used in conjunction with other processes.

Oil shales shale oils coal and petroleum oils

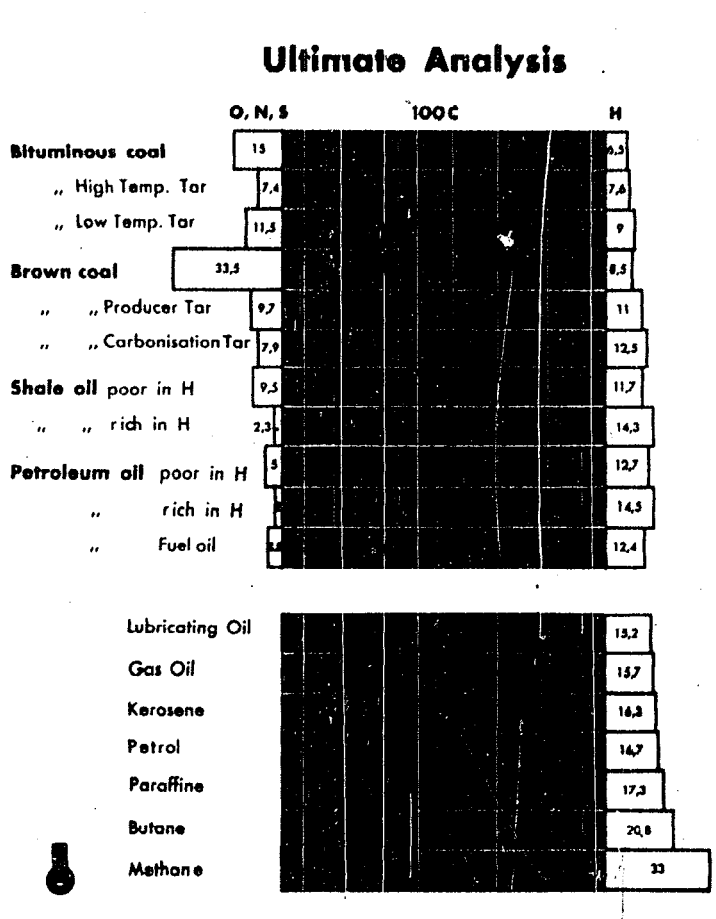
As in the case of coal oil shales contain inorganic material. In general as with bituminous coal the water content of oil shales does not exceed 20 % whereas up to 60 % moisture may be present in brown-coal. Shales usually contain more ash than coal. The ash content of shales varies between 20 and 75 % or more, while in the case of bituminous coal it varies between 4 to 12 % and in the case of brown-coal between 5 to 15 %. With bituminous coal a considerable reduction in inorganic content may be achieved by purely mechanical means, since a large part of the ash consists of gangue. As a large portion of the ash in brown-coal is present in chemical combination with organic material, chemical methods of concentrating the organic matter must be applied as for example treatment with mineral acids. Mechanical separation is impossible in the case of shale and chemical separation has also little hope of success.

The C:H-ratio in the organic material in shale about 11-14 H/100 C, corresponds more closely to that of petroleum oils with about 12-14 H/100 C than to that of coal, since brown-coal for example contains 7-9 H/100 C. Moreover in some shale deposits the organic material contains as much oxygen as coal. Oil shales resemble bituminous coal in that the organic material cannot be extracted under normal circumstances with ordinary organic solvents, while from brown-coal a portion of the organic

matter, especially bitumen and resinous material, may be extracted at atmospheric pressure. As in the case of coal by extraction at high temperature and pressure a large portion of the organic material in the oil shale can be brought into solution with slight depolymerisation. Both coal and shale when subjected to heat treatment yield low temperature carbonization products by decomposition of the organic material. Based on the organic matter the yields obtained from shale are higher than from coal so that shale in this respect takes up an intermediate position between coal and petroleum oil.

Oils obtained by the destructive distillation of shale resemble partly petroleum oil and partly coal tars, as the following two tables and the graph show:

Graph 1:



Paraffinic shale oil and mixed-base petroleum oil

	paraffinic shale oil	mixed-base petroleum oil
Total oil:		
specific gravity/15°C	0.882	0.906
% asphalt	0.35	0.31
% paraffin	9.3	3.7
Middle-oil[1] 180-325°C:		
% of total oil	42.2	23.8
specific gravity/15°C	0.840	0.840
Residue above 325°C:		
% of total oil	53.6	71
specific gravity/50°C	0.895	0.913
% residue above 325°C at 12 mm	20.2	41.8
Ultimate analysis of the total oil		
% C	85.81	86.08
% H	12.29	12.26
% O	0.26	0.87
% N	1.32	0.25
% S	0.32	0.60
H/100 C	14.3	14.2
H disp	13.9	13.96

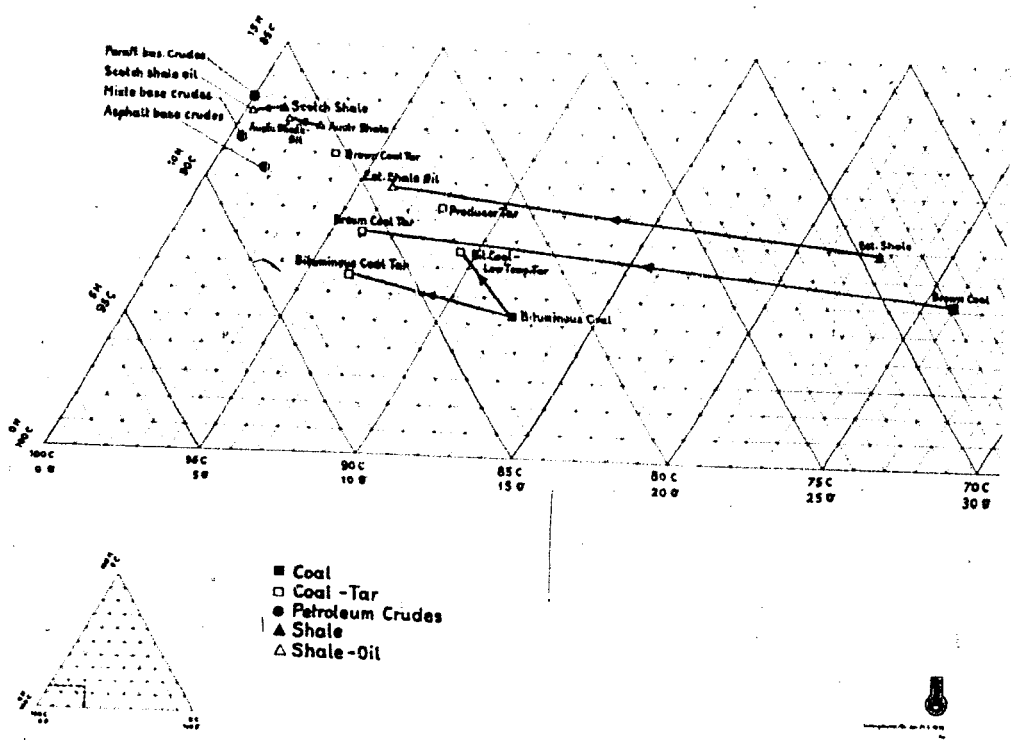
5

1) The small quantities of petrol contained in the oils are omitted in this and the following table as they were considered to be unimportant

As a typical example of paraffinic shale oil Scottish shale oil was chosen for the table, which resembles very closely the oils from Australian Pushun shale etc and mixed-base crude oil. This is particularly evident from the asphalt content and the properties of the various fractions. As shale oil is obtained by destructive distillation, it contains less vacuum-residue and more middle oil than crude oil. The great similarity of the oils compared is also clearly evident from the ultimate analysis.

A similar good agreement between asphalt-base petroleum oil and asphaltic shale oil does not exist. On the other hand asphaltic shale oils such as those for example obtained from Estonian shales resemble closely in their properties certain coal tars (cf Fig 2 graph)

Fig. 2.



Mixed

6

Asphaltic shale oil, brown-coal tars and asphalt-base petroleum oils.

	asphaltic shale oil (Estonian)	tar from browncoal rich in bitumen	tar from browncoal rich in oxygen	asphalt-base petroleum oil
Total oil:				
specific gravity at 15°C	1.006	0.951	1.033	0.910
% asphalt	6.7	1.2	8.2	2.1
% paraffin	0.01	11	9.5	0
Middle-oil 150-325°C:				
% of total oil	28.6	40.1	28.6	24.2
% phenols	19	21.8	24.4	0.28
Middle-oil, de-phenolated:				
specific gravity at 15°C	0.883	0.908	0.930	0.856
aniline point °C	13.8	15.5	16.6	50.8
Residue above 325°C				
% of total oil	69.0	59.8	71.4	73.9
specific gravity at 50°C	1.031	0.948	1.025	0.980
% residue above 325°C at 12 mm	34	11.8	ca 35	70
Ultimate analysis of the total oil:				
% C	82.45	83.42	82.60	84.72
% H	9.62	10.55	9.24	11.71
% O	6.00	4.09	7.64	1.88
% N	1.07	0.17	0.29	0.21
% S	0.86	1.75	0.23	1.48
H/100 C	11.68	12.67	11.19	13.83
H disp.	10.43	11.80	9.92	13.39

Examination of the analytical data shows that the above mentioned Estonian shale oil takes up an intermediate position between low temperature tar from brown-coal rich in bitumen and high temperature tar from brown-coal rich in oxygen. Particularly striking is the good agreement in the ultimate analyses. A certain deviation is evident in the case of the dephenolated middle-oil, the density of which is lower than in the case of brown-coal-tar-middle-oil. The absence of paraffin in asphaltic shale oils does not correspond to brown-coal-tar, but shows a resemblance to bituminous coal low temperature tar which seldom contains more than 0,05 % paraffin. It may be mentioned that bituminous coal low temperature tars have not been brought into the comparison, as the hydrogen content is considerably lower than that of shale oils. From these observations we may deduce the basic principles for the processing of shales and shale oils.

Processing of shale oils.

For the recovery of oil shale the organic material must be separated from the ash as far as possible. Up to the present this has been carried out exclusively by low temperature carbonisation. The properties of the products obtained and the yields are dependent both on the carbonisation process and on the nature of the shale. For example oil yields of only about 5-6 % by weight are obtained from rock with low oil content, such as are found in Germany, Sweden and Italy. Fushun shale, which is technically processed, gives also a similar small oil yield. Scotch oil shales yield about about 8-10 % oil. Estonian

shale up to 30 % and Australian up to 45 %. In general the oil yields obtained by carbonisation on a technical scale do not greatly exceed 2/3 of the organic material contained in the shale Carbonization of the same shales in the laboratory gives a somewhat higher yield. The endeavours of the shale oil industry naturally aim at an increase in the yield by improvement of the carbonisation methods for example by different types of carbonisation with carrier-gas and by alteration in the construction of the retorts

It is also necessary to investigate whether apart from carbonisation other processes are suitable for the recovery of the oil contained in shale. Up to the present no success has been obtained in the dissolving of shale by the methods used for coal for example application of the ewin-birk-process or acid treatment. There remains however the possibility of separating the ash from the organic matter by extraction with organic solvents. Extraction at atmospheric pressure results in only a very small amount of the organic matter being brought into solution. It is easy however to extract more oil from shale by the application of pressure high temperature and suitable solvents than can be obtained by carbonisation. For example a sample of Estonian shale which gave on carbonisation in a Fischer aluminium retort 53 % oil on the organic matter yielded by extraction with a bituminous coal tar oil at 21 ato pressure and at the relatively low temperature of 410°C 67 % of extract on the organic matter. As a result of the low extraction temperature the original high-molecular constituents of the organic matter in the shale are only slightly split up and the extract consists of a high boiling product containing about 15 % asphalt

-9-

The extraction can also be carried out with other solvents as for example with those which have been successfully employed for the extraction of coal. In order to convert the ashfree highmolecular extract into marketable products with high yield, it must be further treated by hydrogenation as in the case of highmolecular petroleum-oil or coal extract.

Instead of employing extraction followed by hydrogenation higher oil yields than those obtained by carbonisation may be achieved by the direct hydrogenation of oil shale. A practically complete conversion of the organic material present in the oil shale may be obtained by hydrogenation, which is the normal method employed to convert coal ~~almost~~ completely into petrol and diesel-oil. In some cases carbonisation followed by hydrogenation of the tar is chosen when in addition to ~~the~~ high tar yield there exists an economic outlet for the coke which frequently in quality and value is the chief product. In the case of oil shale hydrogenation the conditions are somewhat different in that the oil shale gives in general a higher yield on the organic material than coal on carbonisation and the value of the residue is of less importance due to the high ash content.

Hydrogenation of oil shale may be carried out in the same way as coal, the shale being pasted with heavy oil and subjected to hydrogenation under the same conditions of temperature, pressure and catalysis. In the first stage, the so-called liquid phase, a practically complete conversion of the organic matter was obtained in preliminary experiments with Australian and Estonian shales. It is possible in the first stage to produce

heavy oil, middle-oil and petrol, but it is also possible to carry out the reaction in such a manner that only middle-oil and petrol are produced Compared with coal hydrogenation ~~this process~~ shale oil possesses the disadvantage that large quantities of ash must be conducted through the high pressure reaction space and subsequently separated from the oil On the other hand the comparatively low consumption of hydrogen is a decided advantage.

In order to form a picture of the type of product obtained from shale some preliminary experiments were carried out in which shale was hydrogenated without pasting oil As was to be expected from corresponding experiences in the hydrogenation of coal a product was obtained with practically the same properties as a carbonisation product from the same shale, the only difference being that the latter was somewhat lower in oxygen content.

The process for the direct recovery of oil from shale by hydrogenation or extraction would only be further developed technically if it proved to possess advantages compared with carbonisation

Shale oil hydrogenation

As shale oils are not basically d fferent from coal tars and heavy petroleum oil products the process of high pressure hydrogenation which has already been fully developed and successfully used on a large scale, can be employed without alteration. Catalytic high pressure hydrogenation presents the most suitable method of treatment, with regard to economisation in raw materials and with respect to the properties of the final

products. This process can be employed alone or in conjunction with distillation, cracking or separation with selective solvents. The adaptability of hydrogenation to a very wide range of raw materials and the control of the properties of the desired final products is made possible by the fact, that pressures up to 700 Atm. or more can be employed on a large scale and the reaction can be influenced to a large extent by suitable catalysts, temperatures and other conditions.

The present method of working up oil shale products by distillation and refining produces marketable mineral oil products, but only in quantities which correspond to those present in the crude product, as in the case of brown-coal and bituminous coal tars. Cracking also results in lower yields than hydrogenation especially in the case of oxygen-containing shale oils. In particular it must be pointed out that the losses in cracking, which are often very considerable, may be avoided by the use of hydrogenation and the latter process may be employed with success where other methods of refining have up to now failed, as for example with oils of very high sulphur content.

Liquid phase hydrogenation.

In the case of heavy oils catalytic hydrogenation is applied in the liquid phase, while for light oils the vapour phase is used. For this purpose the oils must first be fractionated by distillation. Oil of high asphalt content or distillation residues are generally converted into middle oils in the presence of finely devided catalysts. In the vapour phase in which middle-oil may be converted into petrol, the reaction is

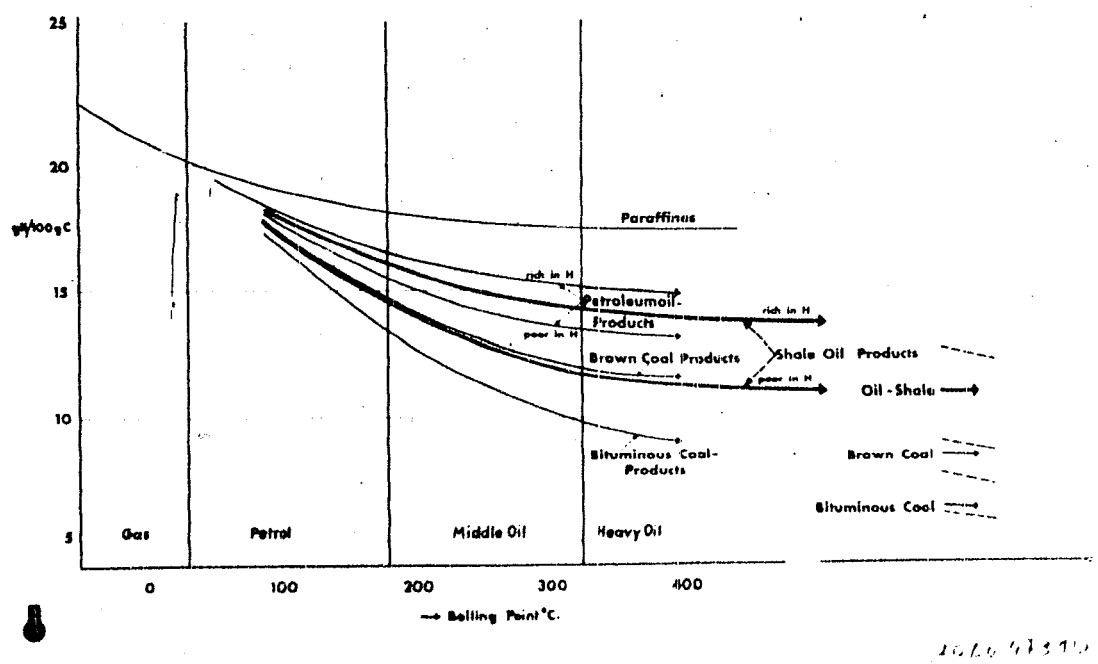
carried out over fixed catalysts. In hydrogenation with finely divided catalyst the concentration of catalyst is in general not high. The products may contain varying amounts of oxygen-, nitrogen-, sulfur- and also possibly unsaturated compounds according to the nature of the feed. It is possible to change to a large extent the boiling range and asphalt content of the final products by suitable alteration of the reaction conditions, but the remaining properties can only be influenced to a comparatively slight degree.

Figure 3 shows the alteration of the hydrogen content when high boiling products are converted into those of low boiling range.

Fig. 3

Liquid-Phase Hydrogenation

Hydrogen Content and Boiling Range.



In the above diagram the hydrogen content and boiling range of various liquid phase products are given together with two types of shale oil. It can be seen that the hydrogenation of low hydrogen content paraffinic shale oil yields products which resemble oils from mixed-base petroleum oils while the products obtained from low hydrogen content asphalt basic shale oils resemble those from brown-coal with respect to hydrogen content.

Continuous experiments have shown that ~~on the~~ hydrogenation of heavy oil from shale oil in the liquid phase with finely divided catalyst a satisfactory conversion into middle oil and of asphalts to oil is obtained. In the following table some data are given which were obtained by the hydrogenation of distillation residue from paraffinic and asphaltic shale oil

Hydrogenation of shale oil residues in the liquid phase with finely divided catalyst.

Distillation residue above 350°C from shale oil	paraffinic (rich in H)	asphaltic (poor in H)
specific gravity/15°C	0,919	1,060
% asphalt	0,55	16,5
% paraffin	17,4	0,02
ultimate analysis:		
% C	85,9	83,8
% H	11,8	9,1
% O	0,8	5,8
% N	1,2	0,6
% S	0,3	0,7
yield in liquid phase hydrogenation:		
Weight % yield (middle oil and petrol) on the distillation residue	91	88
Vol.% yield (middle oil and petrol) on the distillation residue	99	105
% petrol in the product	11,0	19,6

With regard to hydrogen and asphalt content the distillation residues differ widely but on hydrogenation in the liquid phase they give practically the same high yields by weight of middle oil and petrol; in addition gaseous hydrocarbons and some water, hydrogen sulphide and ammonia are formed. The difference in the two raw materials is shown up chiefly in the properties of the products. As the following table indicates, the specific gravity of the middle oil from the paraffinic oil shale is lower than that from the asphaltic oil shale. The aniline point and the cetene number ~~is~~ correspondingly higher and the content of unsaturateds lower

Distillation- and liquid-phase middle oils

from shale oils

middle oil from shale oil / method of production	paraffinic (rich in hydrogen)		asphaltic (poor in hydrogen)	
	distillation	hydrogenation in liquid phase	distillation	hydrogenation in liquid phase
middle-oil:				
specific gravity	0 840	0 858	0 938	0 914
% phenol	1 2	-	19 0	13 8
middle-oil free of phenol:				
specific gravity	0 833	0 858	0 907	0 894
aniline point °C	54	61	8	20
I B P °C	195	220	201	196
% -200°C	1 4	-	-	-
% -225°C	22	2 9	10 1	11 1
% -250°C	42 6	20 4	27 2	28 0
% -300°C	86 6	58 2	62 2	61 1
% -325°C	96 6	79 0	78 0	78 5
% -350°C	330	97 0	89 4	90 2
cetene number	57 0	57 0	39 5	41 5
pour point °C			-38	-31
% olefines	13 0	11 0	35	22

In addition the table supplies a comparison between the middle oils obtained by liquid-phase hydrogenation of the residue with that obtained by distillation of the crude shale oil. It shows that the liquid phase middle oils contain less unsaturateds and phenols. Liquid phase middle oil from asphaltic shale oil has a higher hydrogen content than the middle oil obtained by distillation. In the case of paraffinic shale oil this difference is not so marked. The middle oil from paraffinic shale oil can be employed without further treatment as diesel oil, while with asphaltic shale removal of phenols is advisable. Phenol removal may be carried out with advantage by hydrogenation over fixed catalyst, since by this means an improvement in the cetene number and saturation of the olefines which are present in a comparatively high concentration is achieved.

Vapour-phase hydrogenation.

Oils of medium boiling range obtained from distillation of the crude oil or liquid phase products (E.P. about 325-350°C) are treated over fixed catalyst in the so called vapour-phase. The reaction can be so controlled that the middle-oils are subjected to a refining hydrogenation without substantial splitting or they may at the same time be split to petrol.

In refining hydrogenation the phenols are reduced, the unsaturated compounds saturated and the sulphur and nitrogen removed. As splitting of hydrocarbon compounds takes place only to a slight degree practically no formation of gaseous hydrocarbons results. Losses in weight are caused merely by the formation of water, hydrogen sulphide and ammonia. The middle oils in the product are

waterwhite light stable oils which can be utilized as diesel oils or if required as kerosene. The character of the raw material is still recognisable to a certain extent but becomes more and more indistinct as the degree of hydrogenation is increased.

When middle oil is split gaseous hydrocarbons are formed in addition to petrol. In order to reduce their quantity as far as possible the conversion to middle oil is not carried out completely in one stage unconverted middle oil being again conducted together with fresh feed over the catalyst. The petrol distilled off from the product is stabilised and apart from a slight caustic wash requires no further refining. These petrols thus obtained correspond in their boiling characteristics and degree of purity to the usual market specifications. With regard to their performance in motors i.e. octane numbers differences arise according to the raw materials employed. By use of various catalysts and hydrogenation conditions the petrols can be made to comply with all present requirements. Without basic change in operating conditions motor spirit and low cold point petrol can be produced, the latter suitable for aero engines.

For the production of petrol and diesel fuel in the vapour-phase both the middle oil obtained by distillation of crude shale oil as well as the middle-oil from the hydrogenation of the higher boiling fractions in the liquid phase can be used.

17-

In the following table the properties of a mixture of middle-oils obtained by distillation and hydrogenation are shown for asphaltic and paraffinic shale oils respectively

Middle oils obtained by distillation and hydrogenation of shale oil

Feed stock [1]	asphaltic shale oil poor in hydrogen	paraffinic shale oil rich in H
Specific gravity	0.923	0.847
Aniline point °C	14 (dephenolated)	56
% phenols	16	0.8
Boiling range: I.B.P. °C	196	195
% -200°C	2	1
% -225°C	11	16
% -250°C	28	32
% -300°C	61	78
% -325°C	78	91
% -350°C	90	
E.P. °C	358	345
Hydrogenation products:	with mildly hydrogenating catalyst	with strongly hydrogenating catalyst	with mildly hydrogenating catalyst
Specific gravity	0.856	0.830	0.804
Aniline point °C	53	69	75
% Phenols	0.1	0.03	0.02
Boiling range: I.B.P. °C	201	200	198
% -200°C	0	0	0
% -225°C	19	19	19
% -250°C	45	49	50
% -300°C	84	91	90
% -325°C	93	96	97
E.P. °C	348	330	330
Cetene number	55	70	76
Pour point °C	-32	-38	13
% Olefin	1	0	0

1) Mixture of distillation- and liquid phase middle-oil

The properties of two types of middle oil are given in the table, one being obtained from asphaltic the other from paraffinic shale oil Apart from the hydrogen content the two oils differ widely in phenol content

When these middle-oils are refined by hydrogenation nearly 15-20 % by weight boiling below 200°C and 80-85 % middle-oils are formed the properties of these oils being given in the same table. Even with a mildly ~~splitting~~ hydrogenating catalyst a middle oil poor in hydrogen for example Estonian shale oil yields a good diesel-oil which is practically free from phenols and has a cetene number of 55. As is to be expected from the low paraffin content of the shale oils the pour point is exceptionally good (-52°C) Under the same conditions a diesel-oil may be produced from middle oil of high hydrogen content for example Scottish shale oil which possesses the very high cetene number of 75 diesel-oils with approx the same satisfactory ignition characteristics may also be produced from low hydrogen content middle-oil by the use of strongly hydrogenating catalysts Compared with diesel-oil from paraffinic middle-oil such oils possess the advantage of a lower pour point

Petrols obtained by treatment of shale oil middle oil under conditions of destructive hydrogenation comply with the tests and boiling range characteristics of the best market products They contain about 1-1 5 % unsaturated compounds and their gum content is only 2-3 mg/100 ccm petrol The sulphur content lies below 0 01%

It may be seen from the following table that the differences in the raw materials show up in the properties of the petrols, although to less extent than in the case of diesel-oils.

Petrols obtained by hydrogenation of shale oils.

P e t r o l from	Estonian shale oil	Scottish shale oil
specific gravity	0.732	0 712
Aniline point °C	50	59
% -70°C	18	16
% -100°C	42	42 5
% -150°C	81	81 5
E P. °C	185	187
% paraffins	58 5	75 5
% naphthenes	31 5	18 5
% aromatics	9	5
% unsaturateds	1	1 0
octane number (CFR-motor-method)	66	65
+ 0,09 vol % lead-tetra-ethyl	83	84

Paraffinic shale oil yields a petrol with a high content of paraffinic hydrocarbons which are partly present in the form of isoparaffins. On the other hand the petrol produced from shale oil of low hydrogen content contains less paraffin and correspondingly more naphthenic and aromatic components. These differences are less evident in the knockrating behaviour, while the lead sensitivity is as in the case of all hydrogenation petrols good.

If the petrols are cut to a low endpoint the knockrating characteristics are substantially improved For example it is possible to produce from a high hydrogen content shale oil a petrol endpoint 150°C and 58 % 100°C which possesses an octane number of 69 5 and a vapour pressure of 0 49 at 38°C and which has an octane number of 88 5 after the addition of 0 09 % of lead-tetraethyl.

Moreover it is possible by choice of catalysts temperature, oil partial pressure and total pressure to influence the properties of the petrol In the following table based on experiments carried out at Ludwigshafen is indicated how by change of catalyst at the same ~~working~~ operating temperature the properties of the petrol, in particular the knockrating may be varied

Petrols obtained from Scottish shale oil with different catalysts.

Catalyst	A	B	C
Petrol:			
Specific gravity	0 712	0 712	0 722
Aniline point °C	58 5	59	57
% -70°C	17	18	17
% -100°C	40 5	42 5	40
% -150°C	69 8	81 5	82
F P °C	168	187	187
octane number (CFR-motor method)	54	65	67
+0 09 vol. % tetraethyl lead	75	8-	84 5

By use of the strongly hydrogenating catalyst A a petrol is obtained from low hydrogen content shale oil which possesses an octane number of 54 By use of the mildly hydrogenating cata-

lyste B and C the octane number can be increased to 65 and finally to 67 without loss in yield. Under these conditions the petrol could be cut to an even higher endpoint which would naturally lead to an increase in yield. In the cases considered the yields are 91-92 weight % or 107-108 vol.% on the middle oil converted. For the production of these petrols two catalysts are employed, the one serving for nonsplitting and the other for splitting hydrogenation.

By use of higher working temperatures and catalysts suitable for aromatisation-conditions it is possible to produce petrols with even higher octane numbers. From middle oil corresponding in chemical behaviour to the middle oils obtained from asphaltic shale oils, a petrol with octane number 77 (CFR-motor-method) was produced by aromatisation with a yield of approx. 80 vol.%.

Hydrogenation of total shale oil over fixed catalyst.

It has been shown above how shale oils may be converted into marketable diesel-oils or petrol by hydrogenation in two stages, in the liquid phase with finely divided catalyst and in the vapour-phase with fixed catalyst. It has further been pointed out that petrol and middle oil may be refined or hydrogenated over fixed catalyst at low temperatures with little or no splitting. In the same manner low temperature carbonisation tars from coal are converted over fixed catalyst without substantial alteration in the boiling range and practically no gas formation. In our experiments ~~carried out in Lethbridge (Scottish)~~ shale oil was treated under these conditions and a high quality gas oil was obtained together with spindle oil, machine oil and paraffin

As examples some data are given in the following table which show the mainly hydrogenation and saturation course.

Direct hydrogenation of whole oil over fixed catalyst

	Paraffinic whale oil	
	Feed	Hydrogenation product
Specific gravity /15°C	0 891	0 857
% Asphalt	0 35	0
Colour	dark	light yellow
Boiling range:		
weight % 180°C	0	0 6
180 325°C	30 2	34 8
above 325°C	69 8	64 6

The almost complete absence of splitting can be observed from the slight alteration in the boiling range, while at the same time the specific gravity is considerably lowered and the asphaltes completely reduced. The hydrogenation product obtained in a yield of 97% by weight was distilled and the high boiling fractions ~~of the raffinate~~ delivered. The chief product was gas oil with a yield of 65.4 % by weight and in addition to this 1% by weight of machine oil, 1% by weight of paraffin and 0.6% by weight of petrol were obtained. The total gas oil (I) was fractionated into a low boiling gas oil (II) and a spindle oil.

153

The analyses of the gas oils are contained in the following table:

Gasoil	I	II	Market oil for comparison
Specific gravity	0,856	0,838	0,848
Aniline point °C	72,5	70,5	71
Boiling range:			
I.B.P. °C	190		215
% -250°C	8,2	20,7	16,0
% -300°C	29,8	61,6	59,7
% -325°C	45,8	82,9	78,3
% -350°C	62,6	93,3	91,2
End point °C/%	360/70,9	360/96,3	360/97,0
Cetene number	68	67	60,5
Pour point °C	-11	-18	-24
% Sulphur	0,04	0,03	0,26
Viscosity °E/20°C	1,58	1,21	1,20

With regard to specific gravity and boiling range the gas oils correspond to ~~other~~ normal market oils, but are superior to them in respect to the exceptionally good cetene number of 67 to 68. The extraordinarily low sulphur content of the hydrogenation gas oil is worthy of mention. The pour point of hydrogenation gas oils can be improved by lower cutting or by dewaxing.

When the gas oil II was distilled from the total gas oil I, a residual spindle oil remained the properties of which are given in the following table. The spindle oil obtained from shale oil is at least equal if not superior to good market oil, since it possesses a better viscosity index, a higher flash point and a lower iodine number.

Spindle oil	From shale oil	Market oil for comparison
Specific gravity/15°C	0.874	0.897
Viscosity °E/20°C	6.2	4.7
°E/50°C	1.85	1.79
Pour point °C	-11	-10
Flash point °C	186	154
Iodine number	14	34

The fraction of the hydrogenation product boiling above the spindle oil fraction provides a machine oil the properties of which are shown in the following table:

Machine oil	From shale oil	Market oil for comparison (Pennsylvanian)
Specific gravity	0.897	0.877
Viscosity °E/38°C	7.5	8.5
°E/50°C	4.4	4.9
°E/99°C	1.6	1.65
Viscosity index	98	98
Pour point °C	-11	-2
Flash point °C	235	220
Iodine number	17	20
Conradson test	0.11	0.30

With regard to viscosity index the machine oil obtained from shale oil is equal to Pennsylvanian oil and with respect to pour point, flash point and Conradson test it is even somewhat superior. The paraffin wax resulting from the dewaxing of the hydrogenation product consists of 1/3 hard and 2/3 soft paraffin

The melting points being approx. 53° and 55°C respectively. Both paraffins still contain oil and in the case of the soft paraffin a considerable increase in melting point could be achieved by means of a sweating or similar process.

The gas oil produced by hydrogenation over fixed catalyst is suitable for the production of petrol by treatment with strongly splitting catalyst. In this manner the petrol given in the first column of the following table was obtained with a weight yield of 92,5 % having satisfactory gum data and a high lead sensitivity.

Petrol production from gas oil produced by hydrogenation of shale oil over fixed catalyst

Petrol with 1 %	185°C	152°C
Specific gravity	0 725	0 721
Boiling range:		
% -70°C	15 0	14 5
% -100°C	41 0	52 2
% -150°C	86 0	96 5
Vapour pressure at 38°C	0 62	0 47
Octane number (CFR-motor-method)	67	73
+ 0,09 vol % lead-tetra-ethyl	84	81 5
Gum mgs/100 ccm	3 0	2 0
% Olefines	1 0	1 0
% Aromatics	7 0	5 5

If the petrol is cut to an endpoint of 152°C it possesses an octane number of 71 which can be increased by addition of 0,09 vol % lead tetra ethyl to 81 5.

Summary

The experiments described indicate that it is possible by catalytic hydrogenation under pressure to produce synthetic products of high purity [illegible] exceptionally high yields from shale oil and from the oils obtained by low temperature carbonization of shale.

Lubricating oil and diesel oil can be obtained from neutral and acidic paraffin base shale oils in almost 100 % yield by weight. The properties of the lubricating oils correspond to those of Pennsylvania base oils. Naphthenic and asphaltic shale oils such as Scottish shale oil can be converted with 99 % yield by weight into diesel oil. The others mentioned fall together within small limits of error.

All types of shale oil can be converted into motor-petrol with values of about 95 % by weight. The petrol will yield anti-knock values between 65 and 67 and possess a high lead sensitivity. Later, or at the same time, petrol may be produced by reduction of the acid oils to petroleum by means of hydrogenation.

TITLE PAGE

12. Entwurf für den Schieferölvortrag, usw.
Draft for the talk on shale oil.

Frame Nos. 157 - 162

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lz 558

12. April 1938 Fe

157

Entwurf

einer Disposition für den Schieferöl - Vortrag.

1) Der heutige Stand der Hochdruckhydriertechnik gibt die Möglichkeit, innerhalb sehr weiten Grenzen das Verfahren anzuwenden

a) für die Verarbeitung der verschiedenartigsten Ausgangsmaterialien

b) für die Herstellung der verschiedenartigsten Fertigprodukte.

Zu a) Holz, Torf, Braunkohlen, junge und alte Steinkohlen, Tieftemperaturteere, Hochtemperaturteerem Extrakte, Pech, Erdöle, Erdöldestillations-Rückstände, Erdölkrackrückstände, Asphalte und schließlich Ölschiefer und Schieferöle.

Zu b) Autobenzäpe, Fliegerbenzine, Aromaten, Dieselöle, Leuchtöle, Heizöle, Schmieröle, Paraffine.

2) Die Massnahmen zur Anpassung der Arbeitsweise an die jeweiligen Eigenschaften des Ausgangsmaterials und an die Art und Eigenschaften der gewünschten Endprodukte sind gegeben durch die Möglichkeiten des grosstechnischen Arbeitens

a) in Sumpfphase und Gasphase,

b) bei Drucken zwischen 50 bis 700 atü,

c) bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C,

d) mit verschiedenartigen Katalysatoren.

Kurve Wasserstoffgehalt -Siedebereich.

3) Natürlicher Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der Art der Endprodukte (Wasserstoffgehalt, -Aromaten, Naphtene, Paraffine, Phenole) Grenzen der Variationsmöglichkeiten und ihre Erweiterung durch Kombination des Hydrierverfahrens mit Trennverfahren wie Entaschung, Destillation, Filtration und Extraktion angewandt auf Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Endprodukte (Beispiele von Steinkohle, Braunkohle, TTH., Aromatisieren usw).

4) Für Ölschiefer ergeben sich daraus folgende Möglichkeiten:

a) Trocken hydrieren (Beispiel 600 stü Versuche, Hinweis auf die Erfahrungen und Schwierigkeiten beim kontinuierlichen Hydrieren trockener Kohle)

b) Hydrieren von Ölschiefer in Sumpfphase. (Eigenes Rh-Öl als Anreiböl vermutlich unzureichend, Fahrweise mit zusätzlichem Schieferöl zum Anreiben unzweckmäßig.)

c) Extraktion und anschliessend Hydrieren.
(Beispiel Tetralin- und Anthracenöl-Extraktion).

d) Schwelen und anschliessend Hydrieren : Zunächst der einzige Weg, der sofort grosstechnisch eingeschlagen werden könnte.

5) Schieferölhydrierung.

a) Charakter der verschiedenen Schieferöle ist gegeben durch das Schwelverfahren und durch die Natur des Bitumens im Schiefer. Gegenüberstellung der Analysendaten mit denen von Produkten aus Kohlen und Erdölen. Analogieschlüsse

b) Versuchsergebnisse

I. Sumpfphase Estn. Schieferöl mit fein verteiltem Katalysator 700 Atm. anschliessend Gasphase auf Bi und Dieselöl.

II. TTH. bei schottischem Schieferöl auf Paraffin, Schmieröl, Dieselöl und Benzin

III. Vorhydrierung über fest angeordneten Katalysator, anschliessend Benzinierung.
Produkt gutes Benzin.

IV. Kombiniertes Verfahren. Zuerst TTH, dann Entparaffinierung, dann Benzinierung. Produkte Paraffin und klopffestes Benzin.

6) Zusammenfassend.

a) höhere Ausbeuten als bei anderen Verfahren.

b) Reinere Produkte als bei anderen Verfahren.

c) Durch Variation der Arbeitsweise Mannigfaltigkeit der Endprodukte, von denen besonders hervorzuheben sind: Gute Benzine, Gute Paraffine und Schmieröle, je nach Ausgangsöl.

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

13. April 1938 Pe/Pe

Material für den Schieferöl-Vortrag.

1) Zusammenstellung über Untersuchung von Schieferöl, Dr. Simon 9.2.38

2) Verschwelung von estnischem und australischem Schiefer; Untersuchung der Schwelöle und Vergleich mit den betreffenden Schieferölen. Dr. Boente vom 13. 4. 38

3) Hydrierversuche mit schottischem Schieferöl: Sumpfphase

a) 300 Atm., Benzinierung 5058, Bericht Dr. Donath vom 8.12.34

4) Schmieröl ausschottischem Schieferöl TTH, Dr. Simon 31.3.38

4a) alte Versuche Donath

5) Schottisches Schieferöl, Vorhydrierung und Benzinierung des entparaffinierten TTH-Produktes. (Ergebnisse 13.4.38 abends) Dr. Simon

5a) alter Bericht australisches Öl 13.11.37

6) A-Mittelöl aus schottischem Schieferöl, Vorhydrierung über Eisen- und Benzinierung über 6434-Kontakt (Benzin -O.Z. 65 M.M.) Dr. Simon v. 13.4.38

7) Verarbeitung von schottischem Schieferöl über fest angeordneten Kontakt (Eisen-Wolfram-Kontakt) und anschliessend Benzinierung über 6434. Dr. Simon 11. 4. 38

8) Estnischer Schieferteer TTH Dr. Simon 11. 4. 38

9) Estnischer Schieferteer : Sumpfphase 600 Atm Dr. Donath 18. u. 24.3.38

10) a + s - Mittelöl + Sumpfbenzin von 9.)

Vorhydrierung über Eisen- und Benzinierung über 6434-

Kontakt Dr. Simon bis 13. 4. 38 abends

11) Extraktion von australischem Schiefer mit Tetralin,

B-Bombe Dr. Simon/Dr. Grassl (~~Resultate nach Ostern~~)

12) Extraktion von estnischem Schiefer mit Tetralin

(sieht gut aus, Resultate sofort nach Ostern)

Dr. Simon, Dr. Grassl.

13) Hydrieren von estnischem und australischem Schiefer

mit aufgetränktem Eisen-Sulfat ohne Anreibung bei 600 Atm

(sieht gut aus, Resultate bis 14. 4. 38 abends)

Dr. Simon, Dr. Grassl.

TITLE PAGE

13. Verarbeitung von schottischem Schieferöl.
Working of Scotch shale oil.

Frame Nos. 163 - 165

HOCHDRUCKVERSUCHE
Kr/Lm 558

14. April 1938.Ob.

Hochdruck

Verarbeitung von schottischem Schieferöl
(Ergebnisse der Gasphasenversuche)

	Sumpfphase mit anschließender 5058-Benzinierung	Vorhydrierung über festen Kontakt (Fe-W) Benzinierung über 6434	Sumpfphase mit anschließender Vorhydrierung über Fe-Kont. und Benzinierung über 6434		TTR mit anschließender Benzinierung des entparaffinierten Produktes
I. Stufe:	Sumpfphase mit coli.Kontakt	Vorhydrierung über Fe-W-Kontakt	S - Phase		TTR-Bedingungen:
Druck Atm.	250	250			450
Temp. °C	470°	433°			356 - 380°
Durchs. kg/Ltr.Kat. u.Std.	0,85	0,9			0,4
Benzinleistung -350°	0,43	0,31			17% Schmieröl VI.98 Jodzahl 17,5
Vergasung %	6	2			17% Paraffin Gasöl n.O.Z.66
II.Stufe:	5 0 5 8	6 4 3 4	Fe-Kat. 6434	Terrana	6434 - 6434 3)
Druck Atm.	250	250	200	600	200
Temp. KV	415-425°	425 - 435°	425° 380°	402°	410°
Durchs.	1,5	1,0	1,0 2,0	0,8	2,0
Benzinleistung	0,56	0,40	- 1,1		-
Vergasung %	10	5	ca.2 8	ca.5	ca.8
			1)		
Benzineigenschaften:					
Spez.Gewicht	0,712	0,720	0,712	0,719	0,726
% - 100°	40	42	42,5	42,5	41
Endpunkt	168	166	187	198	185
Klopfwert Research	54	60	- 2)		
Motor	55	60	65 (66)	64	67
Mot.M.+0,03 Pb			76	-	-
" +0,09 Pb			84 (86)	82	84

1) Das Mittelöl war ein gutes Dieselöl mit Cetenz. 76, Stockp.-13° Visk.1.10 ; Siedegrenzen 200-300°
2) abgeschnitten bei 150°
3) Der Schmierölvorlauf und das Gasöl des Anfalls wurde im Vakuum abgetrennt und mit Dichloräthan entparaffiniert.

Mehr

Hochdruck - Verf.

HOCHDRUCKVERSUCHE
Rte/Ta 558

13. April 1938.ob.

164

Ölschiefer

Vergleich zwischen Estnischem und Australischem Ölschiefer und deren Schwelteeren.

letztere hergestellt unter gleichen Schwelbedingungen (Labor-versuch).

Kurze Zusammenfassung.

1) Ölschiefer: Diese weisen in der chemischen Zusammensetzung starke Unterschiede auf.

z.B. Estnischer Ölschiefer
Sauerstoff-Gehalt 22,3% } bez.auf Wasser- u.aschefreies Produkt.
Austral.Ölschiefer " 0,9% }

2) Schwelteere: Diese unter gleichen Bedingungen hergestellten Teere unterscheiden sich ebenfalls sehr stark in ihrer Zusammensetzung.

	Schwelteer aus Estnischem Ölschiefer	Schwelteer aus Australischem Ölschiefer
z.B. Gesamtöl		
spez.Gewicht	0,967/20°	0,878/20°
Asphaltgehalt	6,0%	1,0%
z.B. Mittelöl (ca.26-28%)		
spez.Gew.	0,911/20°	0,833/20°
Anilinpunkt	+ 8,7	+ 50,0
Phenole	ca.22-25%	ca.4-6%

das Estnische Schieferöl ist stark sauerstoffhaltig
" Australische " " " paraffinisch.

Im Übrigen stimmen die Untersuchungsergebnisse dieser im Labor unter gleichen Schwelbedingungen gewonnenen Schieferöle (siehe Tabelle Seite 2) gut überein mit den Untersuchungs-Ergebnissen der techn. gewonnenen Schieferöle.

Der große Unterschied zwischen dem Estnischen und Australischem Schieferöl liegt also vor allem begründet in der verschiedenen Zusammensetzung der Ölschiefer.

Hochdruck - Verf.

165

Untersuchungsergebnisse.

A Ölschiefer.

	Estnischer	Australischer	
H_2O	1,06 %	0,10 %	
Asche	30,40 "	30,09 "	bez.a.Trocken-Probe.
	31,26	30,19	
Elementar-Analyse			
C	67,73 "	86,21 %	bez.auf
H	7,72 "	10,74 "	wasser und
O	22,24 "	0,86 "	anhaftende
N	0,53 "	1,42 "	Substanz
S ges.	1,74 "	0,77 "	
org. Substanz:	61,74	69,81	
Schwel-Analyse (Opgun)			
Teer	53,3 %	68,4 %	bez.auf
Koks	30,0 "	21,1 "	wasser und
Zersetzgs-H_2O	4,4 "	1,5 "	anhaftende
Gas + Verlust	12,3 "	9,0 "	Substanz

B Schwelteer (Schieferöle)

Es wurde unter gleichen Bedingungen geschwelt in der Fischer-Retorte (200 g Apparat)

		Schwelteers: Estnischer	Australischer
Gesamtöl			
spez.Gewicht		0,967/20°	0,878/20°
Asphaltgehalt		6,0 %	1,0 %
Paraffin(Holde)			
Elementar-Analyse	C	82,37 %	85,84 %
	H	9,85 "	11,92 "
	O		
	N	42,22	33,76
	S		
Kol.Vorlegung in:			
% Bi - 180°		10,3	9,7
% Mi 180-325°		26,5	28,1
% Rückstand 325°		51,8	61,1
Benzin -180°			
spez.Gew.		0,778/20°	0,743/20°
A.P.		+ 16°	+ 57°
Mittelöl 180-325°			
spez.Gew.		0,911/20°	0,833/20°
A.P.		+ 87°	+300°
Phenole		ca.22-25 %	ca.4-6%
Rückstand über 325°			
spez.Gew.		1,040/80°	0,894/80°

ges. Koente

TITLE PAGE

14. Druckhydrierungsversuche mit schottischem Schieferöl.
Pressure hydrogenation experiments with Scotch shale oil.

Frame Nos. 166 - 178

Das entphenolierte Mittelöl hat folgende Eigenschaften:

D: 0,833; Anilinpunkt: 54,0; Unges.: 13%.

Der Rückstand > 325° hat folgende Eigenschaften:

D_{20}: 0,999; Anilinpkt.: 75,5; Asphalt: 0,55%;
Holde-Paraffin: 17,4% (Erst.P.: 45°)

Elem.Analyse:	% C	% H	% O	% N	% S	B/100°g	U.Calor.
	85,92	11,02	0,37	1,54	0,35	13,77	13,21

II. Die Verarbeitungsmöglichkeiten:

Für die Druckhydrierung eines solchen Öles gibt es grundsätzlich verschiedene Wege:

1) Das Öl wird im Vakuum destilliert; das Vakuum-Destillat wird in Benzin oder getrennt nach Leichtöl und Rückstand > 325° über fest angeordneten Kontakt direkt oder auf dem Wege über Mittelöl zu Benzin hydriert. Der Vakuum-Destillat-Rückstand wird auf Koks aufgearbeitet (eventuell zusammen mit dem Rückstand selbst), das Destillat zusammen mit Frischöl der oben erwähnten Vakuum-Destillation unterworfen.

2) Verarbeitung nach 1) unter Anwendung von Propan als Trennmittel für Öle und Peche an Stelle der Vakuum-Destillation.

3) Destillieren des Öles in Mittelöl (-325° oder auch -350°) und Rückstand. Hydrierung des Rückstandes mit gemäß Benzin fein verteilten Kontakten in "gerader Durchgang" auf Benzin und Mittelöl. Gemeinsame Hydrierung dieser Kontaktgeordneten Kontakt des Anfalls (a)- und Dampfphase (b-)-Mittelöls zu Benzin.

Im folgenden soll zunächst von der Möglichkeit 3), die Verarbeitung in Dampfphase betrachtet werden.-

III. Die Reinigung des Kupfers im Verfahren "Norddeutsche" mit feinverteiltem Kontakt.

A) Versuchsanordnung:

a) Reaktion

Das Cl_2 + Kontakt wird durch 2 zusammenlaufende Absaugpumpen auf 250 at komprimiert, worauf sich mit dem H_2 von 250 at und geht durch einen Vorheizer (Schlange im Bleibad; Strömung abwärts) in den Reaktionsraum (2 Öfen von je 1 m Länge hintereinander, Strömung aufwärts). Reaktionsvolumen 10,6 Ltr.). Von hier gelangen die Reaktionsteilnehmer in den mit an Kühlmantelgefäßen gekühlten Reaktionsabscheider, wo die Trennung in Chlorwasserstoff (+ Kontakt) einerseits, Dämpfe und Nebenprodukte andererseits stattfindet. Die Dämpfe und Gase werden auf Kühlschlangen kondensiert und gelangen in einen elektrischen Abscheider, wo die Trennung in Produkt (+ Kontakt) einerseits, Gase andererseits stattfindet.

Von dem aufgefangenen Produkt wird ein Teil (zur Kontrolle) zwecks Entfernung des Kontaktes destilliert, der Rest in den Vorlagen wieder eingepumpt, um Austrocknen mit Sicherheit zu vermeiden. Bei der Trockentechnik wurde hierbei unter Druck Luft eingepumpt, wobei, bei dem vorliegenden System zur "Umpumpen"-Luft stets vorgesehen, da auf diese Weise eine genaue Einhaltung der anfallenden Abschlamm-Menge möglich ist.

Der Gasdurchgang durch den Ofen wird durch Entspannen von Gas am Abtreiber eingestellt; in der Trockenstrecke würde hier Gasdrosselung Platz greifen.

Für die Berechnung [illegible] folgendes ermittelt: Menge und Zusammensetzung der ein- und ausgehenden Gase, ein- und ausgehende Produktmengen, ein- und ausgehende Kontaktmengen (Frischgut einerseits, Abgang mit Produkt andererseits), sowie deren Zusammensetzung.

a)

b) Hochdruck:

Für die Versuche wurde das erhaltene Öl in (a)-Mittelöl und Rückstand destilliert, wobei zunächst etwa die 325°-Grenze, dann etwa die 350°-Grenze eingehalten wurde. Diese Änderung wurde deshalb vorgenommen, weil sich im Laufe der Versuche die Möglichkeit ergab, 350°-Mittelöl in Gasphase zu verarbeiten. Die Verlegung von je 1-2t Chargen ergab beim Destillieren auf die 325°-Grenze im Mittel 44,4% Mittelöl und 54,9% Schweröl, bei der 350°-Grenze 51,2% Mittelöl und 46,2% Schweröl. Die herausdestillierten Mittelölmengen sind also grösser als nach der oben durchgeführten Angler-Hydekurve x).

Das am Hochdruckofen anfallende Abstreifer-Produkt wurde nach Abtrennung des Wassers destilliert in Benzin -160°, Mittelöl (zunächst bis 325°, dann bis 350°) und Schweröl. Proben des Benzins wurden chemisch raffiniert und untersucht, Proben des (a-)-Mittelöls zusammen mit dem oben erwähnten a-Mittelöl in Gasphase über fest-angeordnetem Kontakt zu Benzin hydriert, während das Abstreifer-Schweröl, etwa im Anfall-Verhältnis mit gewonnenem Frischprodukt gemischt, in den Gasofen zurückging. Das Destillieren des Abstreifer-produkts geschah in Chargen von 1,5-2,0 kg. Bei der anfänglichen Destillieren auf etwa 325° wurden erhalten: 6,8% Benzin, 31,0% Mittelöl, 53,9% Schweröl; bei dem späteren Destillieren auf etwa 350° wurden erhalten: 5,1% Benzin, 44,2% Mittelöl, 40,3% Schweröl.

Der herausgezogene Schlamm wurde, abgesehen von untersuchten Proben, nicht verarbeitet.

---

x) Den Verarbeitungsschema waren wohl die Texte der grösseren Destillation zugrunde zu legen.