

Über Fliegerbenzine und ihre Herstellung

Von Matthias Pier

(Auszug)

Der Vortrag verfolgte das Ziel, in großen Zügen zu zeigen, wie in Deutschland das Benzin für unsere Luftwaffe beschafft wird. Dabei wurde hauptsächlich auf technische Verfahren eingegangen. Die Ausführungen beschränkten sich auf Fliegerbenzine und Hochleistungskraftstoffe in engerem Sinne sowie ihre Herstellung, während Gasöl für Flugmotoren oder sonstige Spezialtreibstoffe nicht berücksichtigt wurden.

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

Seit neben den großen Mengen dieses Fliegerbenzins auch Hochleistungskraftstoffe benötigt wurden, ging die Entwicklung bei uns nicht nur in bezug auf Rohstoff und Herstellungsverfahren, sondern auch bezüglich der Art des Fertigproduktes ihre eigenen Wege. Außer Isoparaffinen wurden so die aromatischen Kohlenwasserstoffe ein heute unentbehrlicher Bestandteil unserer Hochleistungskraftstoffe.

Die Fliegerbenzine haben sich aus den Autobenzinen entwickelt. Sie unterscheiden sich von diesen vor allem durch den niedrigeren Siedepunkt bei kleinerem Dampfdruck und durch höhere Klopfestigkeit. Das heute auf der ganzen Welt gebräuchliche normale Fliegerbenzin mit höchstens 0,12% Bleizusatz hat die Oktanzahl (Motormethode) etwa 87 bis 92, wofür eine bestimmte Mindestoktanzahl des Grundbenzins und eine entsprechende Bleiempfindlichkeit Voraussetzung ist.

In den Ölländern wird das Fliegerbenzin aus ausgesuchten Rohölen herausdestilliert. Dies führt jedoch nur zu beschränkten Mengen, da nur ein kleiner Teil der Rohöle Benzine der Grundoktanzahl (ohne Blei) von mindestens 70 enthält. Aus 5,5 Millionen t rumänischen Rohöles lassen sich z. B. nur etwa 100 000 t Fliegerbenzin durch Destillation gewinnen.

Weitere Fliegerbenzinmengen können durch katalytisches Kracken, daneben aber auch durch katalytische Druckhydrierung erzeugt werden. Durch das katalytische Kracken von Erdölmittelöl wurden, bezogen auf Rohöl, etwa 10 bis 20% Fliegerbenzin mit guter Oktanzahl von 77 bis 80 und guter Bleiemphindlichkeit gewonnen. Die Ausnützung des Rohstoffes bleibt damit unter der bei der katalytischen Druckhydrierung, bei der auf Rohöl bezogen etwa 70% Fliegerbenzin anfallen.

Das älteste technisch angewandte katalytische Krackverfahren ist das Aluminiumchloridverfahren der Gulf Refining Co. Eine größere Verbreitung haben andere Verfahren mit Bleicherden als Kontakt gefunden. Außer in Amerika finden sich katalytische Krackanlagen in Italien und im unbesetzten Frankreich, vielleicht auch in England. In Deutschland wird das Verfahren teils als selbständiges Verfahren für die Ölindustrie, teils in Zusammenhang mit der Hydrierung, mit der es sich in günstiger Weise verbinden läßt, entwickelt. Unter anderem wurden von uns synthetische Katalysatoren ausgearbeitet, die eine höhere Aktivität als die bisher angewandten Bleicherden haben.

In Deutschland müssen die verschiedensten Rohstoffe vom wasserstoffreichen und wasserstoffarmen Erdöl über Erdöldestillations- und Krackrückstände, Schieferöle, Braunkohle und Braunkohlenteer, Steinkohle und Steinkohlenteer bis zum Pech in Fliegerbenzin übergeführt werden. Nur die katalytische Druckhydrierung ist geeignet, diese Rohstoffe mit hoher Ausbeute zu verarbeiten. Die für die Erzeugung von Autobenzin und Dieselöl gebauten Anlagen konnten sofort auf Fliegerbenzinproduktion umgestellt werden. Heute stammt das in Deutschland erzeugte Fliegerbenzin weitgehend aus den Hydrieranlagen.

Bei Umstellung von einem Rohstoff auf den anderen bleiben Hochdruckkammern und Wasserstoffanlage unverändert; durch Einsatz von Öl statt Kehle steigt die erreichbare Produktion auf das Mehrfache, was von großer Bedeutung werden kann, wenn größere Mengen Rohöl verfügbar werden. Allerdings müssen Zusatzbetriebe, Destillationen, Tanklager usw. der erhöhten Treibstoffproduktion angepaßt werden.

Die festen bzw. hochsiedenden Rohstoffe werden zunächst in der Sumpfsphase mit feinverteiltem Katalysator verarbeitet, wobei Sumpfbenzin und Sumpfmittelöl allein oder daneben auch Heizöl hergestellt werden. Für die Fliegerbenzinherstellung werden anschließend die Mittelöle in der Gasphase mit Wasserstoff über festangeordnetem Katalysator verarbeitet. Neben dem Benzin entstehen gasförmige Kohlenwasserstoffe, und zwar neben etwa 80 Gewichtsprozenten Fliegerbenzin hauptsächlich Flüssiggas.

Die Eigenschaften der in der Gasphase gewonnenen Produkte werden durch die Wahl der Arbeitsbedingungen, unter anderem durch den Druck, der technisch bis zu 700 atm beträgt, durch den Wasserstoffpartialdruck, die Temperatur und insbesondere durch die Katalysatoren beeinflusst. Doch kommt in den Gasphaseprodukten bei gleichartiger Verarbeitung die Abhängigkeit vom Rohstoff zum Ausdruck; wasserstoffarme Rohstoffe, z. B. Steinkohle und Gasölcrackrückstand, geben kloppfestere Benzine als wasserstoffreiche, wenn auch praktisch alle in den Hydrieranlagen verarbeiteten Rohstoffe gute paraffinisch-naphthenische, aromatenarme Fliegerbenzine mit Oktanzahl über 87 (verbleit) geben. Sie zeichnen sich durch hohe Reinheit und gute Bleicmpfindlichkeit aus.

Durch zusätzliche Maßnahmen, z. B. Extraktion mit schwefliger Säure oder Zugabe von Isoparaffinen oder Aromaten, läßt sich die Qualität besonders der aus wasserstoffreichen Rohstoffen, wie Erdöl oder Braunkohlenteer, gewonnenen Fliegerbenzine noch steigern. In der Technik verbessert man den Kloppwert von Fliegerbenzinen heute allgemein durch Erniedrigung des Siedepunktes. Abbildung 1 zeigt z. B., welchen Siedepunkt die in gleicher Weise hergestellten Benzine aus den verschiedenen Rohstoffen haben müssen, damit Fliegerbenzine gleicher Oktanzahl erhalten werden.

Naturgemäß erfordert die ständige Entwicklung der Flugmotoren über die 87er Kraftstoffe hinaus kloppfestere Treibstoffe, die noch höhere Leistungen ergeben. Um dies zu erreichen, wird insbesondere der Weg verfolgt, durch Änderung der Arbeitsbedingungen und Anwendung neuer Katalysatoren die Druckhydrierung und das katalytische Cracken so zu leiten, daß Benzine mit höherem Isoparaffingehalt gewonnen werden. Zur weiteren Steigerung der Kloppfestigkeit der Fliegerbenzine kommen besonders kloppfeste Zusätze mit Oktanzahlen von etwa 100 in Betracht, wie stark verzweigte Isoparaffine und Aromaten.

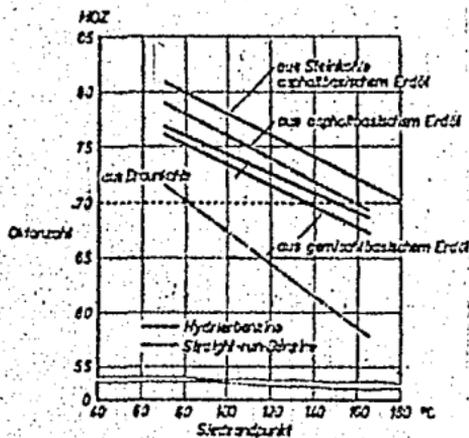


Abb. 1

Oktanzahl und Siedepunkte für einige Hydrier- und straight-run-Benzine

In den ölreichen Ländern wird das Isooktan aus den bei der Crackindustrie in großen Mengen anfallenden Crackgasen, in Deutschland aus den Hydrierabgasen oder auch aus Kohlenoxyd-Wasserstoff gewonnen. Die Synthese stark verzweigter Paraffine geschieht nach verschiedenen Verfahren. Das älteste ist die Polymerisation olefinischer Gase, vorzugsweise von Isobutylen, mittels Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu dem Dimeren, das nach Aufhydrierung fast reines Isooktan liefert. Soweit als Ausgangsstoff nur Butane vorliegen, wie bei den Hydrierabgasen, müssen sie durch Dehydrierung in Olefine umgewandelt werden, wofür wir ein katalytisches Verfahren ausgearbeitet haben, bei dem der Kontakt durch die Reaktionszone hindurchgeschleust und außerhalb des Ofens im Kreislauf regeneriert wird. Nach diesem Verfahren wird bereits in mehreren Anlagen Isooktan erzeugt.

Mit der Einführung des neueren Verfahrens, der Alkylierung, wird es möglich, aus den vorhandenen Butan-Dehydrieranlagen das Ausgangsmaterial für mehr als die doppelte Menge eines dem Isooktan fast gleichwertigen Produktes zu erhalten. Denn bei der Alkylierung braucht dadurch, daß 1 Teil eines olefinischen Kohlenwasserstoffs mit 1 Teil eines gesättigten isoparaffinischen Kohlenwasserstoffs, wie z. B. Butylen mit Isobutan, zusammengelagert wird, zur Gewinnung der gleichen Menge Isooktan wie durch Polymerisation nur die halbe Menge Kohlenwasser-

stoff dehydriert zu werden. Soweit die an sich schon stark isomerisierten Hydrierabgase in einzelnen Fällen nicht hinreichende Mengen Isobutan im Verhältnis zu *n*-Butan enthalten, wird das *n*-Butan mit Aluminiumchlorid bzw. aluminiumchloridhaltigen Kontakten isomerisiert. Bei der Alkylierung sind die Reaktionsprodukte gesättigt, so daß die Hydrierstufe in Fortfall kommt. Als Katalysator für die Alkylierung ist konzentrierte Schwefelsäure vorgesehen. Die Reaktion läßt sich aber auch mit anderen Katalysatoren, wie z. B. Fluorwasserstoff, ausführen.

Schon früher wurde mit der Erzeugung von Isooktan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff — mit Hilfe der aus der Methanolsynthese entwickelten Gewinnung von Isobutylalkohol und dessen Dehydratisierung zu Isobutylene — begonnen. Das Verfahren wird bereits technisch ausgeführt und demnächst noch in weiterem Umfang angewandt werden.

Das nach den verschiedenen Verfahren gewonnene Isooktan reicht jedoch derzeit nicht aus, um einen erheblichen Teil unserer Flugbenzinproduktion als Hochleistungskraftstoff zu liefern. Die in der deutschen Treibstoffindustrie und Forschung seit Jahren geleistete Arbeit zeigte aber, daß auch die Aromaten einen ausgezeichneten Bestandteil von Hochleistungskraftstoffen darstellen können, zumal die höheren Aromaten kältebeständiger sind als Benzol. Sie ließen sich schnell in großen Mengen in den vorhandenen Anlagen erzeugen und zur Verfügung stellen.

Der Klopfwert dieser Aromaten liegt in etwa gleicher Höhe (Oktan-zahl um 100) wie derjenige der in Frage kommenden Isoparaffine. In Mischung mit anderen Kohlenwasserstoffen zeigen die einzelnen Aromaten recht verschiedenes Klopfverhalten.

Da die Oktanzahlbestimmung bei Hochleistungskraftstoffen sehr stark abhängig ist von der Konstruktion und auch von den gewählten Betriebsbedingungen des Motors, mußte man für ihre Beurteilung dazu übergehen, die Betriebsverhältnisse des Prüfmotors möglichst denen des Flugmotors in der Praxis anzupassen. Hochleistungskraftstoffe werden deshalb in der Weise geprüft, daß man bei verschiedenen Kraftstoff-luftverhältnissen den an der Klopfgrenze erreichbaren Ladedruck feststellt und so ein direktes Maß für die Leistung erhält.

Dieses für die Beurteilung der Aromaten zur Zeit unentbehrliche Meßverfahren wird auch bei aromatenfreien Benzin angewandt, wenn eine zuverlässigere Wertung als die Oktanzahl gefordert wird. Wir stellten z. B. durch Steinkohlhydrierung ein vorwiegend naphthenisches und

durch Hydrierung höherer Alkohole ein isoparaffinisches Leichtbenzin (Siedepunkt etwa 110°C) her, die die gleiche Grundoktanzahl 78 nach der Motormethode hatten. Das Steinkohlbenzin erschien nach der Motormethode sogar weniger bleiempfindlich. Seine Überladekurve jedoch liegt, wie die Abbildung 2 zeigt, über der des rein paraffinischen Benzins. Es kommt — allerdings bei etwas höherem Dampfdruck — nahe an die Qualität von ausländischen Hochleistungskraftstoffen Typ Oktanzahl 100 heran.

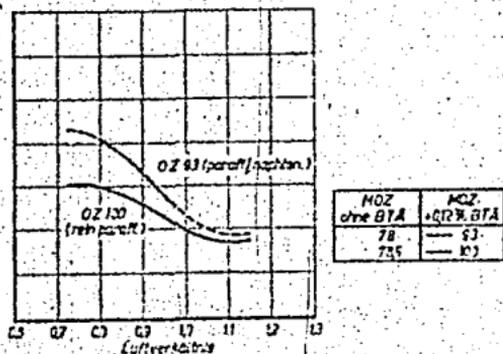


Abb. 2

Überladefähigkeit von Leichtbenzinen

Höhere, wasserstoffreichere Aromaten zeigen im allgemeinen eine bessere Überladekurve als Benzol. Symmetrie der Substitution sowie Verzweigung und bis zu einem gewissen Grade Länge der Seitenketten wirken sich günstig aus, so daß z. B. p- und m-Xylol sowie Toluol besser, dagegen o-Xylol schlechter als Benzol bewertet werden. In schwächerem Maß steigt auch der Mischwert der Oktanzahl bei den höhersiedenden Aromaten an, er beträgt (in Mischung 50 : 50 mit Benzin Oktanzahl 42) bei Benzol 96, Toluol 99, p-Xylol 101 und Mesitylen 109. Mit den Aromaten erreicht man bei Brennstoffüberschuß wesentlich höhere Motorleistungen als mit Isooktan. Auch bei Luftüberschuß liegen die Überladekurven der meisten höheren Aromaten über dem Isooktan, während Benzol etwas darunter liegt. Die Überladekurven der Aromaten, die in den technisch hergestellten Aromatisierungsbenzinen enthalten sind, liegen nahe so wie die des Toluols.

Damit steht im Zusammenhang, daß mit Aromatenkraftstoffen eine wesentliche Erhöhung der Leistung im Flugmotor erzielbar ist, falls es

durch die Konstruktion der Flugmotoren gelingt, die Ladelufttemperatur sowie Zylinder- und Kolbentemperatur zu senken und damit der größeren Temperaturempfindlichkeit der Aromaten Rechnung zu tragen.

Daß man besonders sorgfältig gereinigtes Motorenbenzol, sogenanntes Fliegerbenzol, in kleiner Menge den Fliegerbenzinen zusetzen kann, ist schon lange bekannt. Auch noch höhere Fraktionen des Rohbenzols, die bei der Raffination mit Schwefelsäure größere Verluste geben, lassen sich nach Behandlung durch raffinierende Druckhydrierung als Mischkomponenten für Aromatentreibstoffe verwenden. Im Dauerbetrieb verhalten sich die höheren Aromaten in größeren Konzentrationen günstiger als Fliegerbenzol, dessen Verwendung zu frühzeitigem Ringstecken führen kann.

Große Mengen an Aromaten lassen sich mittels der katalytischen Druckhydrierung erzeugen. So kann man durch geringfügige Änderungen in Steinkohleanlagen die Benzinierung bei 300 atm auf die sogenannte Aromatisierung umstellen. Auch die Aromatisierung von Pechmittelöl bei 700 atm Druck wird in technischem Maßstab betrieben und liefert aromatische Hochleistungskraftstoffe in noch besserer Qualität.

Durch Aromatisierung verarbeitet man zweckmäßig Mittelöle, die wie die Steinkohleöle verhältnismäßig wasserstoffarm sind oder die durch Abtrennung der wasserstoffreichen Anteile mittels Extraktion auf niedrigen Wasserstoffgehalt gebracht wurden. Die Ausbeute an Benzin bei der Aromatisierung ist etwas niedriger als bei der normalen Benzinierung. Außerdem enthalten die als Nebenprodukte gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe weniger Butan und insbesondere weniger Isobutan, so daß auch die aus den Abgasen gewinnbaren Mengen an Alkyloktan gegenüber Steinkohleflugbenzin der Oktanzahl 87 auf etwa die Hälfte zusammenschrumpfen. Bei der 700 atm-Aromatisierung ist der Abfall weniger stark.

Die Herstellung von aromatenreichen Benzinen ohne Rückgang der Alkyloktanerzeugung wird durch Anwendung eines Verfahrens ermöglicht, bei dem man durch Dehydrierung aus naphthenischen und paraffinischen Benzinen, also auch Erdölbenzinen, Aromaten erhalten kann. Diese Arbeitsweise erlaubt im Gegensatz zur Aromatisierung auch die Verarbeitung wasserstoffreicherer Rohstoffe. Außerdem ist der nicht-aromatische Teil dieses Benzins klopfester als der des Aromatisierungsbenzins aus gleichem Rohstoff.

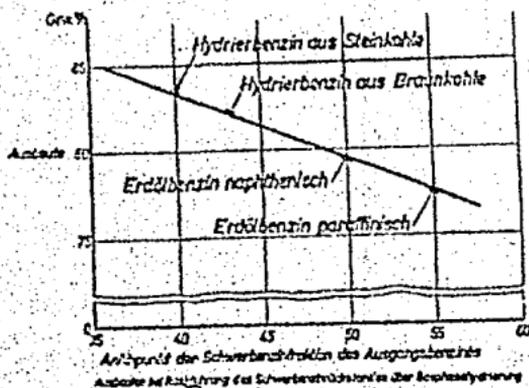


Abb. 3

Dehydrier-Benzin-Ausbeute und Ausgangsmaterial

Diese Dehydrierung wird bei einem Druck von etwa 50 atm oder auch wesentlich niedrigerem Druck im Anschluß an die übliche Gasphasenbenziniierung durchgeführt.

Die Ausbeute beim Dehydrierverfahren hängt vom Rohstoff auf der einen Seite, vom geforderten Aromatengehalt des Benzins auf der anderen Seite ab. Eine besonders hohe Ausbeute liefert, wie Abbildung 3 zeigt, das wasserstoffarme naphthenische Steinkohlenbenzin.

Vom Ausgangsbenzin hängt nicht allein die Ausbeute sondern auch die Qualität des Dehydrierbenzins ab. Je klopfester das Ausgangsmaterial ist, um so höher liegt die Leistung des Dehydrierbenzins gleichen Aromatengehalts im Überlademotor.

Kraftstoffe mit besonders hohem Aromatengehalt, z. B. zum Verschneiden, erhält man, wenn Aromatisierungsbenzin dehydriert wird. Ein derartiger Kraftstoff mit z. B. 83% Aromaten hat Grundoktanzahl 92, nach Zusatz von 0,12 Volumprozent Bleitetraäthyl 100.

Eine Erhöhung des Siedepunktes bewirkt bei den Aromatenbenzinen im Gegensatz zu den straight-run- und den normalen Hydrierbenzinen keine Erniedrigung der Oktanzahl; vielmehr sind hier die höheren Fraktionen sehr klopfest. Mit Rücksicht auf die Klopfestigkeit könnte also der Siedepunkt in den meisten Fällen noch höher gelegt werden.

Ein Vergleich der im Ausland gebräuchlichen isoparaffinischen Fliegerbenzine vom Typ Oktanzahl 100 ergibt, daß sich die Aromatenkraftstoffe

im Luftüberschußgebiet zum Teil wesentlich günstiger verhalten. Im Brennstoffüberschußgebiet werden mit den Aromatenbenzinen durchweg höhere Leistungen erzielt.

Die Untersuchung von Benzin aus in diesem Jahr abgeschossenen englischen Bombenflugzeugen zeigt, daß in diesen auch jetzt noch ein isoparaffinischer Kraftstoff mit einem Zusatz von etwa 50% Isooktan (einschließlich Isopentan) verwendet wird.

In den vorstehenden Ausführungen wurde gezeigt, daß sich in den deutschen Hydrieranlagen große Mengen Flugmotorenbenzin vom Typ Oktanzahl 87 gewinnen lassen. Weiter wurde gezeigt, daß man durch einfaches Umstellen der vorhandenen Hydrieranlagen und Errichtung von Zusatzanlagen im Bedarfsfall auch schnell große Mengen Hochleistungskraftstoff erzeugen kann.

Die beschriebenen Verfahren ermöglichen es, den Isoparaffingehalt des Benzins in gewissen Grenzen dadurch zu erhöhen, daß man stark isomerisierte Hydrierbenzine verwendet oder den Gehalt von Isooktan oder ähnlichen Stoffen vergrößert. Im Anschluß an die bestehenden Hydrieranlagen war es leichter und schneller möglich, die Aromatenkonzentration der Benzine zu erhöhen, indem man Aromatisierung, Dehydrierung und Cyclisierung anwendet. Isoparaffine, Aromaten und Bleitetraäthyl können sich in ihrer Wirkung auf die Verbesserung der motorischen Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade gegenseitig ersetzen, so daß man z. B. durch geringe Erhöhung des Isooktan- oder Aromatengehaltes den erforderlichen Bleizusatz erniedrigen kann.

Zur Zeit sind unsere aromateureicheren Hochleistungskraftstoffe mindestens so gut wie die ausländischen, teilweise sind sie ihnen sogar überlegen. Ob und wie sich die Zusammensetzung der Hochleistungskraftstoffe aus ihren Komponenten noch ändern wird, läßt sich im einzelnen nicht vorausbestimmen. Die Verfahren zur Treibstoffherstellung haben sich jedoch bisher als so anpassungsfähig erwiesen, daß man damit rechnen kann, auch weiterhin allen Anforderungen folgen zu können.