

Über Hydrierbenzine. Einfluß von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise*)

Von Dr. M. PIER **)

I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen

Eingey. 13. Juni 1938

Allgemeines über die Hochdruckhydrierung.

Die Vorräte der Welt an Erdölen sind wesentlich kleiner als die Kohlevorräte. Außerdem entspricht das Verhältnis von Benzin zu höher siedenden Anteilen im natürlichen Erdöl nicht dem Mengenverhältnis, in dem die Technik diese Produkte benötigt. Auf der einen Seite erhöht man deshalb durch geeignete Verarbeitung der Rohöle die Benzinausbeuten, auf der anderen Seite zieht man in steigendem Maße auch feste fossile Brennstoffe zur Erzeugung flüssiger Motortreibstoffe heran. Neben den früher ausschließlich angewandten rein thermischen Verfahren zur Herstellung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe, dem Cracken von Erdöl und dem Verkoken bzw. 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 Crackgasen, das katalytische Cracken, die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen und insbes. die katalytische Druckhydrierung. Aus Kohle und anderen hochmolekularen Rohstoffen 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 Hydrierung von Kohle und Ölen unter Druck wurde schon 1913 von *Bergius* durchgeführt, aber erst durch die Einführung von giftfesten Katalysatoren durch die I. G. Farbenindustrie A.-G. hat das Verfahren praktische Bedeutung erlangt. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Kohleextrakte, Pech, Hoch- und Tief temperaturtere, Ölschiefer, Erdöle und ihre Destillations-, Extraktions- und Crackprodukte usw. sind geeignete Rohstoffe. Hochwertige Heizöle, Dieseleöle, Leuchttöle, Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die mit höchster Ausbeute gewonnen werden. Besonders zu betonen ist, daß auch die ständig steigenden Anforderungen an die Qualität der Produkte, besonders die der Benzine, durch die katalytische Hydrierung in jeder Hinsicht erfüllt werden.

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 aschhaltige Rohstoffe, wie Kohle und schwere Ölückstände, in der Sumpfphase mit fein verteilt Katalysator, wobei für gewöhnlich bei starker Spaltung nur kleine Kontaktmengen verwendet werden. Zum anderen führt man die Hydrierung mit fest angeord-

netem Katalysator durch, über den die Produkte, insbes. auch die in der Sumpfphase gewonnenen Mittel- und Schweröle, je nach ihrem Siedebereich und der angewandten Arbeitstemperatur in Dampfform oder zum Teil auch flüssig gemeinsam mit Wasserstoff geleitet werden.

Die Katalysatoren für die Verarbeitung hochmolekularer Rohstoffe in der Sumpfphase bewirken durch die charakteristische Reaktionsbeschleunigung in erster Linie einen stark erhöhten und geregelten Asphaltabbau. Dadurch wird eine Steigerung des Durchsatzes ermöglicht, thermische Nebenreaktionen und damit die Gasbildung werden zurückgedrängt. Der Charakter der Rohstoffe ist in den Sumpfphaseprodukten noch deutlich erkennbar, weil der Katalysator meist nur in geringer Menge angewandt werden kann.

Bei der Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator wird der Reaktionsablauf praktisch vollständig durch den Katalysator bestimmt, der hier in höchster Konzentration zur Anwendung gelangt. Die Katalysatorwirkung ist also viel stärker als in der Sumpfphase. Man sucht daher den Anwendungsbereich der fest angeordneten Katalysatoren soweit als möglich auszudehnen. Ein häufiges Auswechseln ist technisch nicht möglich; man verlangt heute von ihnen eine Lebensdauer von vielen Monaten oder sogar einigen Jahren. Sie sind also überall da verwendbar, wo ihre Lebensdauer nicht durch Abscheidung hochmolekularer, besonders asphaltartiger Stoffe beeinträchtigt wird. Das gilt für alle Öle mittleren Siedebereichs; es lassen sich aber auch bestimmte hochmolekulare, asphaltarme Ausgangsstoffe über fest angeordnetem Katalysator verarbeiten. So wird technisch Braunkohlenschwelte in einer Stufe direkt auf Paraffin, Schmieröl und Dieselsöl oder auf ein für eine anschließende Gasphasehydrierung geeignetes Mittelöl verarbeitet.

Man verfügt heute über eine große Anzahl von spezifisch wirkenden giftfesten 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. Bei der Benzinherstellung z. B. kann man die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten zur Erzielung bestimmter Eigenschaften, weitgehend unabhängig vom Rohstoff, ausnützen. Die über fest angeordnetem Katalysator hergestellten Produkte sind gut raffiniert und stabilisiert. Ein weiterer Vorteil des Arbeitens mit hoher Kontaktkonzentration liegt darin, daß weniger gasförmige Kohlenwasserstoffe, besonders weniger Methan und Äthan, gebildet werden als bei der Sumpfphasehydrierung. Das ist von besonderer Bedeutung, weil bei der Bildung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe viel Wasserstoff verbraucht wird, die Kohlenwasserstoffe selbst jedoch einen geringeren Wert haben als Benzin, wenn sie auch als Flüssiggase dem Treibstoffmarkt zugute kommen.

Von beherrschender Bedeutung für den Reaktionsablauf ist der Einfluß der Temperatur: Mit steigender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung

*) Vorgetragen in der Fachgruppe Brennstoff- u. Mineralölchemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938.

**) Gemeinsam mit Mitarbeitern. Aus den Hochdruckversuchen der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen-Oppau.

und besonders der Spaltung an; außerdem verlagert sich das Gleichgewicht für die Anlagerung und Abspaltung von Wasserstoff immer mehr in Richtung der Dehydrierung. Schon bei 200° werden am Katalysator Olefindoppelbindungen hydriert. Bei Temperaturen um etwa 300° wird in erster Linie raffiniert; es werden also Reaktionen durchgeführt, bei denen keine Spaltung der C—C-Bindung eintritt. Bei höherer Temperatur um 400° wird je nach dem Katalysator schon stark zu Benzin gespalten, oder es wird mit hydrierenden Katalysatoren der Ausgangsstoff stark hydriert. So wird einerseits Benzin mit nur geringer Gasbildung hergestellt, andererseits werden gute Leuchtöle und Schmieröle erzeugt oder asphaltartige Tieftemperaturteere aufhydriert und raffiniert. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 450° werden bei zunehmender Spaltung aus hochsiedenden Ölen oder Kohle Mittelöle erhalten. Oberhalb 500° 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 i. allg. stärkere Hydrierung. Er verhindert infolgedessen auch Abscheidungen wasserstoffärmerer Produkte, so daß 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 $200-300$ at langsam vorstatten geht, bei wesentlich höheren Drucken, die auch bereits technisch angewandt werden, wie z. B. 700 at und mehr, ohne Schwierigkeiten und mit einer für den Großbetrieb befriedigenden Geschwindigkeit verläuft. Bei Verwendung fest angeordneter Katalysatoren wird durch höheren Wasserstoffdruck der Anwendungsbereich der verschiedenen Katalysatoren noch erweitert. Man hat z. B. die Möglichkeit, Hydrierwirkungen bei stark verminderter Spaltung zu erzielen, oder mit wenig hydrierenden Spaltkatalysatoren besondere Wirkungen, z. B. in Richtung klopffester Benzine, zu erreichen.

Von Bedeutung ist neben dem Gesamtdruck auch das Verhältnis von Oldampf- zu Wasserstoffpartialdruck. Durch Erhöhung des Oldampfpartialdruckes 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, sondern die nicht zum Endprodukt umgesetzten Anteile werden 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 nur Schweröl als Ölgeginn 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 ergibt, als wenn man das Mittelöl über fest angeordnetem Katalysator in Benzin überführt.

Auch in der Gasphase wird der Umsatz 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 unter besserer Ausnutzung des Reaktionsraumes eine höhere Benzinausbeute erzielt; außerdem läßt sich die Siedekurve des Benzins nach Wunsch einstellen.

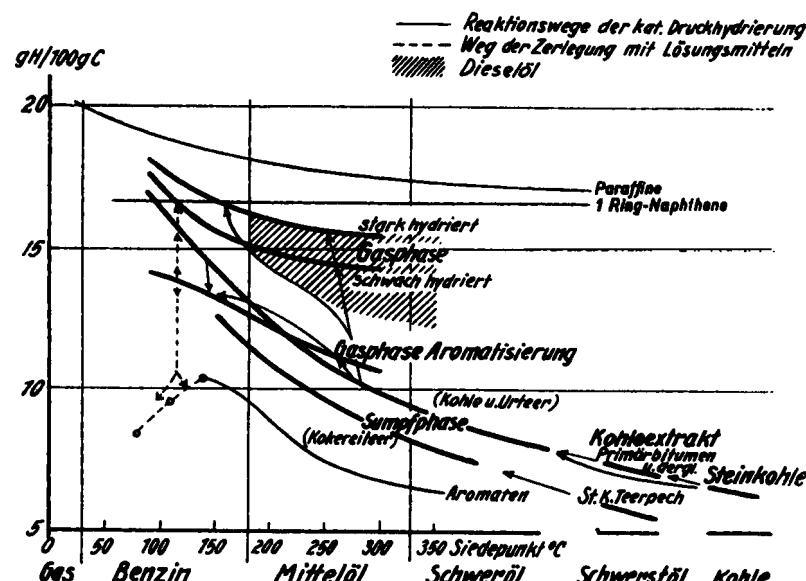


Abb. 1. Hydrierung von Steinkohle. Sumpf- und Gasphase.

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

Sumpfphasehydrierung.

Bei der Benzinherstellung ist es die Aufgabe der Sumpfphase, aus hochmolekularen Ausgangsstoffen Zwischenprodukte herzustellen. Diese füllen den ganzen Siedebereich von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu den schwersten Ölen mehr oder weniger gleichmäßig aus. Sie sind, wie erwähnt, in ihren Eigenschaften den Destillations- bzw. Schwellprodukten der entsprechenden Rohstoffe ähnlich.

Werden z. B. über 325° siedende Destillationsrückstände aus einem asphaltbasierten und einem gemischtbasierten Rohöl in der Sumpfphase verarbeitet, so werden Mittelöle

Tabelle 1.
Destillations- und Sumpfphasemittelöle aus verschiedenen Rohölen.

Mittelöl 180—325°	Spez. Ge- wicht 15°	Anilin- punkt °C	Anilinpunkt der Fraktionen		
			210—230	240—270	280—310
Aus gemischtbasi- schem Rohöl: Destillationsmittelöl .	0,840	61	56	59	66
Sumpfphasemittelöl .	0,838	57	52	56	61
Aus asphaltbasi- schem Rohöl: Destillationsmittelöl .	0,856	50	47	50	54
Sumpfphasemittelöl .	0,851	51	49	52	54

erhalten, die als Dieselöle gut verwendbar sind und, wie Tab. 1 zeigt, in ihren Eigenschaften sehr weitgehend mit den Destillationsmittelölen aus dem ursprünglichen Rohöl übereinstimmen.

Man erkennt, daß vor allem die durch den Anilinpunkt gekennzeichneten Wasserstoffgehalte der 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 Rohöl-Rückstand mit großer Genauigkeit voraussagen kann, wenn man die Eigenschaften des im ursprünglichen Rohöl enthaltenen Mittelöls kennt.

Bei den Kohlen besteht eine ähnliche, wenn auch nicht so nahe Beziehung, wenn man die Hydriermittelöle aus Kohle mit den entsprechenden Mittelölen aus Schmelzöl vergleicht, nachdem man aus beiden die Phenole entfernt hat (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2.
Teermittelöle und Sumpfphasemittelöle aus Kohlen.

	Gesamt- mittelöl 180—325°	Entphenoliertes Mittelöl (180—325°)			
		% Phenole	Spez. Gew./15° der Fraktionen 240—270 280—310	Anilinpunkt °C der Fraktionen 240—270 280—310	
Aus Braunkohle:					
Schmelzöl- mittelöl	24	0,899	0,912	15	31
Sumpfphase- mittelöl	14	0,878	0,906	24	33
Aus Steinkohle:					
Urteermittelöl .	27	0,940	0,980	—6	—10
Sumpfphase- mittelöl	9	0,938	0,972	—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 Schmelzöle nur einen relativ geringen Bruchteil der ursprünglichen Kohlesubstanz darstellen, während bei der Hydrierung praktisch die gesamte Kohlesubstanz als Öl erscheint. Der Phenolgehalt der Rohmittelöle ist bei der Schmelzung der Kohlen größer als bei der Sumpfphasenhydrierung; absolut ist jedoch die Ausbeute an Phenolen, auf die Kohle bezogen, bei der Hydrierung größer.

Auch die Ausbeute an Paraffin ist bei der direkten Hydrierung von Braunkohle wesentlich größer als die Paraffinmenge, die bei der Verschmelzung der gleichen Menge Braunkohle aus dem Schmelzöl gewinnbar ist.

Bei der Herstellung von Benzin aus schweren Ölen oder aus Kohlen sind die Mittelöle das Hauptprodukt der Sumpfphasenhydrierung. Daneben fällt etwa 20% Benzin an. Auch an diesem Benzin ist noch der Charakter des Ausgangsmaterials erkennbar, wie Tab. 3 am Beispiel von einigen Sumpfphasenbenzinen aus Erdölen zeigt.

Tabelle 3.
Sumpfphasenbenzine aus verschiedenen Rohölern.

Sumpfphasenbenzin aus:	Rückstand aus gemischt-basischem Erdöl	Rückstand aus asphalt-basischem Erdöl	Crackrückstand aus asphalt-basischem Gasöl
Spez. Gewicht	0,719	0,731	0,788
% bis 100°	36,5	26,1	13,0
% bis 170°	90,5	88,7	82,0
Anilinpunkt der Fraktionen:			
80—100°	53	56	37
110—140°	52	53	25
150—180°	53	52	11
190—210°	—	—	7
Oktanzahl (Research-Methode)	53	57	73

Die Oktanzahl der Sumpfphasenbenzine steigt vom gemischtbasischen über das asphaltbasische Rohöl zum aromatischen Crackrückstand an. Dieser gibt ein Sumpfphasenbenzin mit Oktanzahl 73. Die Anilinpunkte der Fraktionen lassen erkennen, daß bei den aromatenreicherem Produkten der Abfall des Anilinpunktes mit steigendem Siedepunkt größer ist als bei den wasserstoffreicherem. Das Benzin aus dem leicht spaltenden gemischtbasischen Rohöl ist reich an unter 100° siedenden Anteilen, die wasserstoffärmeren Öle geben Benzin mit einem geringeren Gehalt an Niedrigsiedenden.

Ein Beispiel für die Eigenschaften der chemisch raffinierten Sumpfphasenbenzine aus Kohle findet sich in Tab. 4.

Tabelle 4.
Sumpfphasenbenzine aus verschiedenen Kohlen.

Sumpfphasenbenzin aus:	Braunkohle		Steinkohle		
	jung bi- tumen- reich	bl- tumen- arm	alt	Gas- flamm- kohle	Fett- kohle
% Phenole im Rohbenzin Raffiniertes Benzin:	6,0	5,0	5,5	6,3	2,8
spez. Gewicht	0,738	0,758	0,739	0,734	0,737
% bis 100°	36	38	49	47	43
Zusammensetzung:					
% Paraffine	50	37	40	38	28
% Naphthene	28	39	44	45	54
% Aromaten	18	13	12	14	16
% Ungeättigte	4	11	5	3	2
Oktanzahl (Research-Methode)	62	67	69	69	70

Die Oktanzahlen der Sumpfphasenbenzine aus Kohle sind höher als die aus Rohöl und erreichen bei bitumenreichen Kohlen nahezu Werte wie bei der Verarbeitung aromatischer Gasöl-Rückstände. Fettkohle gibt erwartungsgemäß ein wasserstoffärmeres Benzin als die aus dem gleichen Revier stammende wasserstoffreichere Gasflammkohle. Ganz allgemein enthalten die Sumpfphasenbenzine aus Kohle viel leichtsiedende Anteile, da sie unter starker Spaltung gewonnen werden.

Bei relativ wasserstoffreichen Rohstoffen fallen die Klopfwerte der Sumpfphasenbenzine in den höheren Fraktionen ab, aber nicht so stark wie bei Naturbenzinen oder gar bei rein paraffinischen Benzinen. Bei Benzinen aus wasserstoffarmen Gasöl-Rückständen steigen die Klopfwerte der Fraktionen oberhalb etwa 130° wieder an; noch stärker ist der Anstieg bei Steinkohlebenzin, was mit dem Aromatenreichtum der höheren Fraktionen zusammenhängt. Es ist also zweckmäßig, Sumpfphasenbenzine aus aromatischen Rohstoffen möglichst hoch, solche aus wasserstoffreichen niedriger abzuschneiden. Sumpfphasenbenzine 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 gleichzeitig etwa vorhandene Phenole zu aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator.

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

Eine wichtige Anwendung der ohne Spaltung verlaufenden Druckhydrierung ist die Raffination von Ben-

zinen und Benzol, wie sie beim Cracken, Schwelen, Verkoken oder bei der Sumpfphasehydrierung erhalten werden.

Rohbenzol aus der Steinkohleverkokung wird katalytisch schon bei etwa 40 at Druck in ein stabiles, kaum wasserstoffreiches Produkt umgewandelt. Man kann durch Anwendung der Hydrierung mehr Motorenbenzol herstellen, nicht nur weil die bisher bei der Benzolraffination entstehenden 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 at völlig abgesättigt, ohne daß ein wesentlicher Oktanzahlverlust eintritt. Tab. 5 zeigt z. B. an der Jodzahl einer von 140—180° 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 und das Produkt bis auf 0,006% vom Schwefel befreit.

Tabelle 5. Hydrierung von Mittelbenzol.

Mittelbenzol	Roh	Hydriert
Spez. Gewicht	0,883	0,865
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 Schwerbenzine aus Stein- und Braunkohle raffiniert, die bei 200 at wasserhelle, stabile, fast schwefelfreie Benzine geben.

Als weiteres Beispiel ist in Tab. 6 die Raffination von Sumpfphaseprodukten angeführt, und zwar für ein Sumpfphasebenzin mit Siedeendpunkt 215° aus einer jüngeren Steinkohle.

Tabelle 6. Hydrierung von Steinkohlesumpfphasebenzin.

Steinkohlesumpfphasebenzin	Chemisch raffiniert	Durch Druckhydrierung raffiniert	Autobenzin	
			a	b
Spez. Gewicht	0,794	0,790	0,785	
% bis 100°	33	35	43	
% bis 170°	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	77	

Dieses Benzin erleidet bei der Raffination mit Lauge und Schwefelsäure größere Verluste infolge seines Olefin- und Phenolgehaltes und gibt dabei einen Treibstoff mit einer Oktanzahl von 72 nach der Research-Methode bei einem Aromatengehalt von 32%. Mittels der Druckraffination unter Verwendung eines gut hydrierenden Katalysators bei 200 at und 300° erhält man ohne Verluste ein Benzin, das in Oktanzahl und Aromatengehalt etwa dem chemisch raffinierten entspricht. Durch Anwendung besonderer Katalysatoren und dehydrierender Bedingungen in Gegenwart von Wasserstoff wird sogar in einem Zuge mit der Raffination eine beträchtliche Verbesserung der motorischen Eigenschaften des Benzins erzielt. Es hat dann Oktanzahl 85 (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 Naphthene, ohne daß ein Verlust durch Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen eintritt.

Die druckraffinierten Benzine sind farb- und geruchlos und lichtbeständig und entsprechen in Testen und Siedeverhalten den besten Handelsbenzinen. Der Gehalt an Un gesättigten liegt bei 1—1,5%, der Gunigehalt weit unter 10 mg je 100 cm³, der Schwefelgehalt unter 0,01%.

Das wichtigste Anwendungsgebiet der Gasphase ist die spaltende Hydrierung von Mittelölen zu Benzin. 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 Tab. 7 sind spezifisches Gewicht und Oktanzahl einiger unter vergleichbaren Bedingungen aus verschiedenen Rohstoffen hergestellter Benzine zusammengestellt. Mit abnehmendem Wasserstoffgehalt der Mittelöle steigt die Oktanzahl der Benzine. Sie liegt für Autobenzin bei den wasserstoffärmeren Ausgangsstoffen, wie Braunkohle, asphaltbasiischen Erdölen, Crackrückständen und Steinkohle, bei etwa 67—75. Stellt man Benzine mit tieferem Endpunkt her, so erhöhen sich diese Oktanzahlen. Sehr wasserstoffarme aromatische Mittelöle können auch aus wasserstoffreichem Mittelöl durch Lösungsmittelextraktion erhalten werden. Ein Weg, um auch aus sehr wasserstoffreichen Mittelölen, wie sie z. B. bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese anfallen, gute Benzine in hoher Ausbeute zu gewinnen, besteht darin, daß man sie gemeinsam mit wasserstoffarmen Mittelölen hydriert.

Tabelle 7. Autobenzine aus verschiedenen Rohstoffen.

Ausgangsmittelöl aus:	Autobenzin	
	spez. Gewicht	Oktanzahl (Motor-Methode)
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
Erdölcrackrückstand	0,745	74
Steinkohlenverflüssigung und Extrakt	0,745	74
Steinkohlenhochtemperaturteer	0,748	75

Wieweit sich die Benzinqualität bei gleichem Rohstoff durch Katalysatoren und Arbeitsbedingungen beeinflussen läßt, zeigt Tab. 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 Schwerbenzine aus den gleichen Rohstoffen. Tab. 8 zeigt unter A ein so erhaltenes Benzin aus Steinkohlemittelöl.

Tabelle 8. Autobenzin aus Steinkohlemittelöl, hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,735	0,745	0,770	0,830
Oktanzahl				
Research-Methode...	67	75	78	95
Motor-Methode	66,5	74	75	83

Weit bessere Oktanzahlen bei gleich hoher Benzin- ausbeute 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 Erdölmittelölen. 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 sog. Vorhydrierungsstufe vorgenommen wird. In manchen Fällen ist die Anwendung höherer Drucke, z. B. 600 at und mehr, von Vorteil. Es gelingt dann auch die Verarbeitung unreiner Produkte, und außerdem hat man die Möglichkeit, auch mit sehr schwach hydrierenden Katalysatoren dieser Gruppe zu arbeiten.

Alle Hydrierbenzine, die mit diesen beiden Katalysatorgruppen erhalten wurden, haben einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Naphthenen und Isoparaffinen und zeichnen sich durch eine gute Bleiempfindlichkeit ihrer Oktanzahl aus.

Eine dritte Gruppe von Katalysatoren (D) ermöglicht die Herstellung besonders aromatenreicher, wasserstoffärmer Benzine. Man arbeitet dann bei höheren Temperaturen um 500°. Die Ausbeute an Autobenzin, die bei den bisher genannten Arbeitsweisen über 90 Gew.-% beträgt, liegt hier unterhalb 90 Gew.-%. Sie wird kleiner, wenn man auf einen größeren Aromatengehalt der Benzine hinarbeitet und wenn das verwendete Mittelöl paraffinischer ist. Tab. 8 zeigt unter D ein solches aus Steinkohlemittelöl erhaltenes Benzin, das bei einer Oktanzahl von 95 (Research-Methode) einen Aromatengehalt über 50% aufweist.

Tabelle 9.
Autobenzin aus gemischtbaschem Erdölmittelöl, hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,716	0,722	0,730	0,787
Oktanzahl.....	57	64	72	80
Research-Methode...	58	64	70	74

Auch bei der Benzinierung eines gemischtbasischen Erdölmittelöles unterscheiden sich die mit den geschilderten

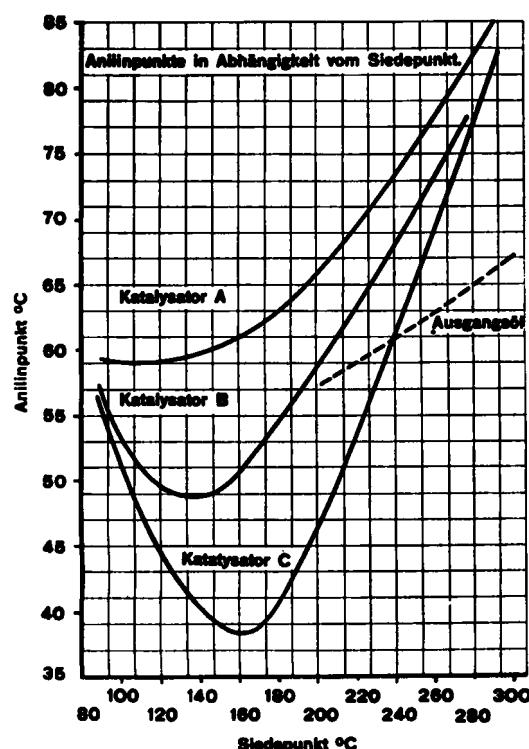


Abb. 2. Benzinierung von gemischtbaschem Erdölmittelöl.

Katalysatorgruppen erhaltenen Benzine, wie Tab. 9 zeigt, in ähnlicher Weise. Durch Verwendung von Katalysatoren der Gruppe D läßt sich ein Benzin mit Oktanzahl 80 (Research-Methode) herstellen, das über 30% Aromaten enthält. Wasserstoffärmeres Mittelöl aus Erdöl, z. B. gecrackte oder asphaltbasierte Mittelöle, geben noch bessere Oktanzahlen. Die Unterschiede der mit verschiedenen Katalysatoren erzeugten Benzine werden auch durch die in Abb. 2 aufgetragenen Anilinpunktskurven der Benzin- und Mittelölfraktionen verdeutlicht. Der von Katalysator A nach C abnehmende Wasserstoffgehalt ist klar zu erkennen.

Tabelle 10.
Autobenzin aus Braunkohlenteermittelöl verschiedener Herstellung.

Herstellung des Mittelöles	Mit fein verteilter Katalysator	Mit fest angeordnetem Katalysator
Autobenzin: Spez. Gewicht	0,734	0,730
Oktanzahl (Motor-Methode) ...	65	69

Einfluß auf die Benzinqualität hat auch die Art der Herstellung bzw. Vorbehandlung eines Mittelöles. Tab. 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 vorher abgetrennt und für sich gewonnen. Bei etwa gleicher Siedekurve, spezifischem Gewicht und Aromatengehalt hat das zweite Benzin eine wesentlich bessere Oktanzahl.

Tabelle 11.
Hydrierbenzine für Flugmotoren aus Erdölmittelölen.

Hydrierbenzin aus:	Gemischtbaschem Erdölmittelöl	Asphaltbaschem Erdölmittelöl
Spez. Gewicht	0,718	0,725
% bis 100°	57	72
Endpunkt °C	145	135
Dampfdruck nach Reid 38°	0,48	0,49
Oktanzahl (Motor-Methode)	72	77
Motor-Methode + 0,09 Vol.-% Bleitetraäthyl	90	91,5
Motor-Methode + 0,27 Vol.-% Bleitetraäthyl	98	100

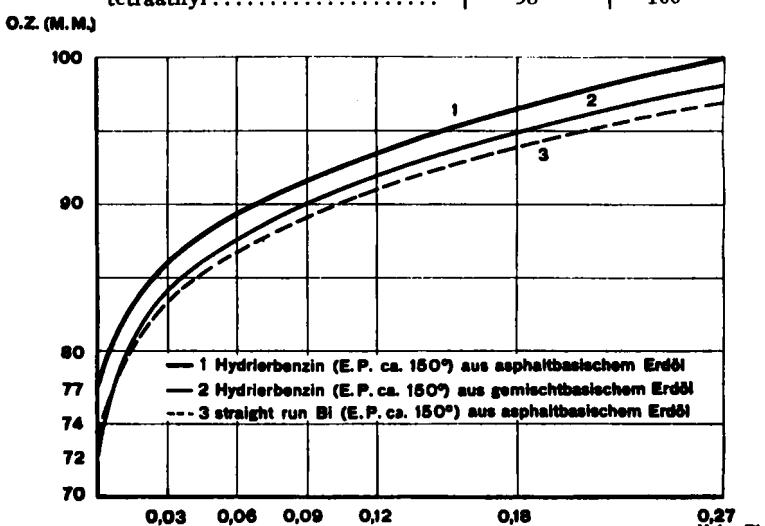


Abb. 3. Steigerung der Oktanzahl (C.F.R.-Motor-Methode) durch Zusatz von Bleitetraäthyl.

Entsprechend der hohen Stabilität der Hydrierbenzine, ihrer guten Klopffestigkeit und Bleiempfindlichkeit sind sie zur Verwendung in Flugmotoren hervorragend geeignet¹⁾. Die Eigenschaften von zwei derartigen aus Erdölmittelölen gewonnenen Benzinen gibt Tab. 11 wieder.

Tab. 11 zeigt die hohe Oktanzahl der durch Hydrierung hergestellten Flugmotorenbenzine und insbes. deren hohe Bleiempfindlichkeit. Das Benzin aus asphaltbasischem Öl hat die Oktanzahl 77 (Motor-Methode); es erreicht mit 0,09 Vol.-% Bleitetraäthyl die Oktanzahl 91,5, mit 0,27 Vol.-% hat es die Oktanzahl 100. Wie Abb. 3 zeigt, ist die Bleiempfindlichkeit der Hydrierbenzine trotz hohen Klopfwertes des nicht mit Bleitetraäthyl versetzten Benzins noch sehr gut und bei gleicher Anfangsoktanzahl ist sie bei Hydrierbenzinen besser als bei Destillationsbenzinen aus Erdölen.

Technische Anwendung der Hydrierung.

An charakteristischen Beispielen wurden einige Fortschritte der katalytischen Hydrierung auf chemischem und physikalisch-chemischem Gebiet gezeigt. Für die großtechnische Anwendung des Verfahrens war es daneben aber entscheidend, daß die Hochdrucktechnik mit dieser Entwicklung Schritt gehalten hat. Die Größe der Aufgabe, die hier gemeinsam mit der Stahlindustrie zu lösen war, ist daran zu ermessen, daß man heute in Reaktionsöfen von mehr als 10 m³ Inhalt bei 500° und 700 at Druck mit Wasserstoff betriebsicher schwefelhaltiges Material verarbeiten kann²⁾.

Im Ammoniakwerk Merseburg wird seit 1927 das „Leuna-Benzin“ hergestellt. Die weitaus größte Menge davon stammt aus mitteldeutscher Braunkohle. Daneben werden zeitweise auch andere verfügbare Rohstoffe: Braunkohlenwelteer, Steinkohlenteeröle, deutsches Rohöl, auf Benzin verarbeitet. Weitere Hydrieranlagen in Mitteleuropa 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 groß-

technisch 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 der Hydrierung von Steinkohlenteerpech beschritten worden³⁾.

Auch in anderen Ländern wird das Verfahren technisch durchgeführt, in U. S. A. für die Ölverarbeitung, in England für die Steinkohlehydrierung und in verschiedenen Ländern zur Isooctanherstellung. In Italien sind zwei Anlagen in Bau, in denen aus asphaltbasischem Rohöl großtechnisch hochwertige Benzine und Schmieröle gewonnen werden sollen. Auch andere Rohstoffe können dort verarbeitet werden.

Das Verfahren hat sich technisch bewährt. Die neueren Anlagen sind nach verhältnismäßig kurzer Zeit auf die Höhe ihrer Sollproduktion gekommen.

Dabei ist es von besonderer Bedeutung, daß 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 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; 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. Die Bedeutung, die das Verfahren jetzt schon erlangt hat, geht daraus hervor, daß in Deutschland im Jahre 1937 schon fast das Doppelte der deutschen Benzolherstellung, d. h. 800000 bis 900000 t Benzin, aus eigenen Rohstoffen durch katalytische Druckhydrierung hergestellt wurden.

[A. 70.]

¹⁾ Vgl. auch Brown u. Tilton, Oil Gas J. 36, Nr. 46, S. 74 [1938].
²⁾ Anm. d. Redaktion: Wir verweisen auf den Beitrag Naumann: „Stähle für Treibstoffgewinnungsanlagen“, Chem. Fabrik 11, 365 [1938].

³⁾ Vgl. dazu auch Pier, „Zur Frage der Kohlehydrierung“, Chem. Fabrik 8, 45 [1935].

Röntgenuntersuchungen an natürlichen Kohlen

Von Dr.-Ing. TH. SCHOON

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 20. Juli 1938

Während durch eine große Zahl von Arbeiten die Erkenntnisse über den Aufbau des reinen, elementaren Kohlenstoffs in kolloider Zerteilung, also der Ruße und Aktivkohlen, einen gewissen Abschluß erreicht haben, kann daselbe von der natürlichen Kohle nicht festgestellt werden. Dies ist insofern bedauerlich, als die natürliche Kohle einen unserer wichtigsten Rohstoffe — wenn nicht den wichtigsten — darstellt. Es besteht die Möglichkeit anzunehmen, daß die Kohlen aus einem Gemisch komplizierter Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen bestehen, welche Auffassung auch allgemein verbreitet ist. Weiterhin läßt sich jedoch auch die Ansicht vertreten, daß die Kohlen bereits in der Hauptsache aus Kristallkeimen von Graphit bestehen, welche durch Verkoken bei erhöhter Temperatur

zu großen Kristallen anwachsen¹⁾. An die Graphitkristallchen müßten dann die beigemengten organischen Stoffe adsorptiv bzw. als Hohlraumausfüllung gebunden sein. Die Ansichten über den strukturellen Aufbau natürlicher Kohlen widersprechen sich also, und da systematische Röntgenuntersuchungen bisher nur spärlich vorliegen, erschien es in erster Linie notwendig, experimentelles Material beizubringen. Naheliegend war weiterhin die Frage, ob sich möglicherweise aus Röntgenbeugungsbildern Aussagen über den Inkohlungsgrad, die Aschebestandteile oder sonstige interessierende Fragen gewinnen lassen könnten.

¹⁾ Siehe z. B. K. Arndt u. A. Pollack, Z. anorg. allg. Chem. 201, 81 [1931].