

TITLE PAGE

7. Herstellung von Flugerbenzin durch  
katalytisches Kracken.  
Production of aviation gasoline by  
catalytic cracking.

Frame Nos. 78 - 84

6

L-Benzin  
kracken, kat.

Herstellung von Fliegerbenzin durch katalytisches Kracken.

*f. v. ...*  
*... ..*  
*...*

Zur Verarbeitung auf L-Benzin eignen sich nur solche Öle, die beim katalytischen Kracken vorzugsweise gesättigte Spaltprodukte zu liefern vermögen. Die Bildung gesättigter Spaltprodukte wird begünstigt durch niedrige Kracktemperatur und durch kurze Krackeyolen. Naphthenische und genalichtbasische Ausgangsöle scheinen die größte Menge gesättigter Spaltprodukte bilden zu können.

Die Oktanzahl der Spalt-Kohbenzine ist unabhängig vom Olefingehalt, solange die Krackung in reiner Gasphase erfolgt. Olefinische Krackbenzine, die mit Säure raffiniert und aufhydriert werden, sinken in der Oktanzahl ab.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass für die Herstellung olefinfreier L-Benzine mit möglichst geringem Olefingehalt und möglichst hoher Oktanzahl und bleiempfindlichkeit Kracktemperaturen zwischen etwa 400 und 430° und Krackeyolen von etwa 15 Minuten einzuhalten sind. Daraus folgt weiter, dass nur Ausgangsöle mit niedrigem Siedebereich verwendbar sind, damit mit Sicherheit in Gasphase gearbeitet werden kann. Die Ausgangsöle sollten nach Möglichkeit keinen höheren Endpunkt als 350°, keinesfalls über 400°C haben. Einige Mittelfractionen vom Siedebereich 200-250°C liefern Benzine mit niedrigerer Oktanzahl als beispielsweise solche vom Siedebereich 250-350°C.

*16. 6. 39*

Es ist daher von Vorteil, die Ausgangsbleie für L-Benzin bis etwa 250° abzutoppen.

Demnach wäre die beste Ausgangscharge für L-Benzin naphthenisches bzw. gerichtsbanisches Gasöl (Anllinpunkt etwa 60-70°) mit den Siedegrenzen 250-350°C. Rein paraffinische Gasöle bilden zu viel Olefine.

#### Benzinausbeute und Benzinqualität:

Beim Fahren auf Auto-Benzin wurden aus Gasölfractionen von Unterreichischen Erdölen mit den Siedegrenzen 250-350°C Benzine in folgender Ausbeute und von folgender Qualität erhalten:

Fraktion 250-350°C von:	Dotag	RAG	Neusiedl	Göetting 7
Gew.-% Benzin -190°	32,1	35,0	44,6	29,7
Jod-Zahl	54,8	46,6	27,6	33,5
OZ (Motor/Blei)	72	78/89	74/89	76

Diese Ausbeuten wurden bei einem Oldurchsatz von 0,5 Vol/Vol/Std., einer Cyclus-Dauer von 1 Stunde und einer Eracktemperatur von 460° über Superfiltral erreicht.

Beim Fahren auf L-Benzin mit Durchsatz 1, 450° und 15 Minuten-Cyclen würde man schätzungsweise erhalten:

Fraktion 250-350°C von:	Dotag	RAG	Neusiedl	Göetting 7
Gew.-% Benzin -150°	21,5	23,5	30,0	22,5
Jodzahl	54,8	46,6	27,6	33,5
OZ (Motor/Blei)	75	80/91	77/92	79

Der Schätzung liegt folgende Überlegung zu Grunde:

- a) Die Ausbeute an Benzin wird höher, weil die Cyclus-Dauer geringer wird. Die niedrigere Crack-Temperatur und der höhere Durchsatz drücken andererseits die Benzinausbeute, sodass ein Ausgleich zu erwarten ist. Die tatsächliche Ausbeute an I-Benzin wurde an Hand der Siedekurve des Autobenzins errechnet.
- b) Die Verkürzung des Crackcyclus bedingt einen starken Abfall der Jodzahl. Da aber die Hauptmenge der Olefine sich in dem unter  $150^{\circ}$  siedenden Benzanteil befindet, ist auch hier mit einem Ausgleich zu rechnen.
- c) Die Oktanzahl steigt infolge des niedrigeren Endpunktes um 2 bis 4 Punkte an.

Die anfallenden Crack-Kohbenzine mit Endpunkt  $150^{\circ}\text{C}$  würden folgenden Olefingehalt haben:

Detag	21,5 % Olefine	} errechnet aus den Jodzahlen.
NAG	18,5 % "	
Neupiedl.	11,0 % "	
Götting 7	13,0 % "	

Unter der Voraussetzung, dass die Benzine so weit zu raffinieren sind, dass nur 3 % Olefine zurückbleiben; hätte aus Mindest-Raffinationsverluste von:

10,5 %, 15,5 %, 8,0 % und 10 % bezogen auf das Crack-Kohbenzin zu erwarten. Ferner würde die Oktanzahl der Benzine um etwa 4 Punkte sinken, mit 0,09 % Blei, aber, infolge des gesättigteren Charakters, eine Steigerung von etwa 16 Punkten zu erwarten sein.

Es ergäben sich dann etwa folgende Ausbeuten an fertig raffiniertem L-Benzin:

	Detag	RAO	Neusiedl	Güting 7
Gew.% $-150^{\circ}\text{C}$	17,5	19,9	27,5	20,2
Jodzahl	8,0	8,0	8,0	8,0
% (Motor/Pb)	72/08	76/92	73/89	75/91

Die Verluste beim Cracken würden, bezogen auf das Ausgangsgasöl, folgende sein:

-Frakt. $250-350^{\circ}$ von	Detag	RAO	Neusiedl	Güting 7
Gew.% Koke	4,5	8,8	12,2	4,1
Gew.% Gas	2,0	2,3	1,5	1,4

Günstigstenfalls würden bei der Verarbeitung der österreichischen Mittelöl-Fractionen auf stabilisiertes L-Benzin mit 3 % Olefinen (Jodzahl = 8) folgende Ausbeuten zu erreichen sein:

Mittelöl	Detag	RAO	Neusiedl	Güting 7
L-Benzin $-150^{\circ}$ (stab.)				
3% Olefine Gew.%	17,5	19,9	27,5	20,2
Schwerbenzin $150-200^{\circ}$ Gew.%	10,6	11,5	14,6	7,2
Mittelöl über $200^{\circ}$ Gew.%	53,9	46,7	35,6	59,1
$\text{C}_2$ Übersch. Gew.%	3,0	2,8	2,1	2,3
$\text{C}_3\text{C}_4$ Gew.%	4,6	4,4	4,0	2,9
Gas ( $\text{O}_1\text{C}_2$ ) Gew.%	2,0	2,3	1,5	1,4
Koke Gew.%	4,5	8,6	12,2	4,6
Raff. Verl. Gew.%	4,0	3,6	2,5	2,3

Nach den bisherigen Versuchen mit den verschiedensten Ausgangsölen sind die angegebenen Zahlen die besten, die beim katalytischen Cracken auf L-Benzin zu erwarten sind. Wahrscheinlich werden die praktisch erreichbaren Ausbeuten schlechter liegen, da z.B. für die Raffination nur der theoretisch geringstmögliche Verlust eingesetzt ist. In Wirklichkeit sind bei von uns ausgeführten Crackbensin-Raffinationen viel höhere Verluste erhalten worden. Allerdings hatten diese Crackbensine höhere Jodzahlen.

Da die Schätzung also bereits sehr optimistisch ist, wird durch einen Ersatz des Superfilters durch synthetischen Katalysator praktisch kaum mit höheren Ausbeuten zu rechnen sein.

#### Versuche mit verschiedenen Ausgangsölen.

Speziell auf L-Benzin gefahren wurde das ursprünglich für die DAPG-Anlage vorgesehene Ebano-Heizöl (P 1344), über das ein Bericht vom 7. Dez. 1938 vorliegt. Aus diesem Öl war ein einwandfreies L-Benzin nicht herzustellen, da der Olefingehalt mit ca. 50 % viel zu hoch lag.

Aus folgenden weiteren Ölen wurde versucht, L-Benzin herzustellen:

- 1) Ebano-Spindelöl (P 1371)
- 2) Kogasin II (P 1295)
- 3) Kogasin I -150° (P 1394)
- 4) Synthese-Benzin Ka 502 -150°
- 5) Kogasin I 150-200° (P 1384)
- 6) Kogasin 160-320° (P 1295)
- 7) 6719-verhydriertes Leuna-Sumpffphase-Mittelöl
- 8) Verhydriertes estnisches Schiefer über 145° (P 1317).

Fahrweise und Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

In keinem Falle waren die Versuchsbedingungen so, dass die höchste Ausbeute an möglichst olefinarmem L-Benzin erreicht werden konnte. Ein Vergleich der Jodzahlen zeigt jedoch, dass die Ausgangsöle 1 und 2 wahrscheinlich L-Benzine mit zu hoher Jodzahl liefern, selbst wenn man unter günstigsten Bedingungen fahren würde. Für Ausgangsprodukt 2 (Kogasin II P 1295) ist dies bei 15-Minuten-Cyclen im Temperaturbereich 400-460°C in früheren Versuchen (Bericht 14 3061 vom 6.4.39) bereits bestätigt. Als niedrigste Jodzahl wurde hier für Auto-Benzin 101,9 erhalten.

Ausgangsöle 3 und 6 geben unter den genannten Bedingungen Benzine mit nur niedriger Oktanzahl, trotzdem das Benzin aus Öl 3 stark übersiedegericht ist (88,6 bzw. 90 % bis 100°C).

Ausgangsöle 4 (Vers. 4025) und 5 geben übersiedegerichtetes Benzin bzw. Benzin mit sehr hoher Jodzahl. Öl 4 könnte unter den Bedingungen von Vers. 4026 (Aromatisierung) bei allerdings sehr hohen Koksverlusten u.U. ein L-Benzin liefern. Die geeigneten Ausgangsöle für L-Benzin sind die unter 7 und 8 angegebenen Vorhydrierungsprodukte aus Leuna-Sumpffase-Mittelöl bzw. estnischem Schieferöl.

gez. Frey.

000084

Ausgangsprodukt:	1			2		3		
Katalysator	Super- filtröl	Si-Al	Si-Al	Si-Al	Si-Al	Super- filtröl	Si-Al	Si
Temperatur °C	460	460	400	400	400	500	500	5
Durchsatz	1	0,5	1	1	1	0,5	0,5	0
Zyklus-Dauer (Min.)	60	60	60	60	60	60	60	
Druck Atm.	-	-	-	-	-	-	-	
Versuch Nr.	1098	2154	2162	3099	3100	4036	2192	40
% Benzin -150°	17,3	23,4	8,1	12,0	11,0	66,9	83,8	3
% Mittelöl	70,8	55,1	85,1	86,0	83,1	3,3	6,6	0
% C <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,0	4,0	0,5	0,5	1,9	10,3	3,5	3
% Gas	1,8	3,1	0,5	0,2	0,3	3,3	1,3	
% Koks	7,1	14,4	5,8	1,3	3,7	16,2	4,8	1
<u>Benzin -150°</u>								
Spez.Gewicht	0,720	0,712	0,720	0,672	0,668	0,656	0,650	0,
Anilinpunkt °C	36,5	36	39	43,5	42	50,8	57	38
Jodzahl	120,0	120,0	121,8	199,9	195,5	-	-	15
OZ (Mo/Pb)	77	77	77	78,5	80	62	67	73
								85
% -100°	50	61	48	78	83,5	88,6	90	70
Endpunkt °C	158	160	158	154	153	137	130	15
<u>Rückstand &gt;150°</u>								
Spez.Gewicht	0,876	0,886	0,866	0,776	-	0,868	0,888	0,
Anilinpunkt °C	62,5	57,5	73	90,5	-	12	32	41
Jodzahl	29,2	-	-	-	-	-	-	

x) einschliesslich Gaabenzin.



