

TITLE PAGE

47. Raffination und Dehydrierung von katalytischen
Krackbenzinen aus F 109-Gasöl über Kontakt
7380.
Refining and dehydrogenation of cracked
gasolines.

Frame Nos. 281 - 290

Att 1.

46

B

Kat. Kreckbenzin

Raffination (Raffination und Dehydrierung von katalytischen
DHD-Produkten. Kreckbensinen aus F 189-Gasöl über Kontakt 7360.)

Handwritten signature and notes:
W. W. W. W. W.
Kreuzung...
...

Zusammenfassung.

1) Bin von Dr. Free aus F 189-Dieselöl (237-345°) durch katalytische Kreckung über Aluminiumsilikat hergestellten Benzin mit 190° Endpunkt wurde über einen DHD-Kontakt aus der laufenden Produktion (K 7360 Pat 522-561) bei 25 atm Druck, 340° und 0,5 kg/Ltr. xStd. Durchsatz raffiniert. Dabei nahm die Oktanzahl der Anteile über 100° um 2 Punkte ab. Unter der Annahme, daß das Leichtbenzin eine Oktanzahl von 80,5 besitzt ¹⁾, ergibt sich, daß besonders auf gleiche Siedekurve und gleichen Aramtsgehalt zwischen der Oktanzahl des untersuchten raffinierten Kreckbensins und eines G874-Benzins aus F 189-Gasöl 180-325° praktisch mit G874-Kontakt. Dabei ist allerdings darauf hinzuweisen, daß aus katalytische Kreckbenzin mit Rücksicht auf die vorhandenen Versuchsanlagen in verhältnismäßig langen Zyklen (45 Min.) erzeugt wurde. Bei kürzeren Zyklen (15 Min.) ist mit einer besseren Qualität des katalytischen Kreckbensins zu rechnen.

2) Bin aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch katalytische Kreckung hergestelltes Benzin mit einem Endpunkt von 170° wurde in die Fraktionen bis und über 85° zerlegt und das Benzolgewicht bei 20 atm Druck, 300° und einem Durchsatz von 0,5 kg/Ltr. x Std. in einem 2-Stunden-Versuch dehydriert. Versuchsbedingungen, Auswert. und z.T. geschnittene Qualität zeigt folgendes Schema:

1) Vergl. hierzu Anlage 2.

1.000 kg katalytisches Krackbenzin (stabilisiert)

Spez. Gew.: 0,725
 - 100° : ca. 42
 Endpunkt : 170°
 Jodzahl : 30

A.P.

A.P.

300 kg Leichtbi - 85°

% Aromaten : ca. 8
 Jodzahl : ca. 45
 O.S. Motorol : 80,5
 DHD-Anlage Raffinations-
 ofen

700 kg Schwerbenzin

DHD-Anlage 50 atm
 0,4 kg/Ltr. x 8yd, Durroh
 Zyklusdauer geschätzt:
 45 Stunden

300 kg

% Aromaten : ca. 8
 Jodzahl : 1

geschätzt: O.S.M. 80,5

338 kg Benzin 67,5 % Aromaten

338 kg Hochleistungsbenzin (berechnet)

Spez. Gew. : 0,746
 - 100 : 52,5
 Aromaten : 42,5 Vol.-%
 Jodzahl : 2
 O.S. Heftbi : 75,5

12 kg Schwerbenzin-
rückstand

Überladung : etwa wie O₃
 (geschätzt) (80% OV₂b + BT110)

Man erhält demnach aus dem katalytischen Krackbenzin mit 85,8 % Ausbeute ein Hochleistungsbenzin mit 42,5 Vol.-% Aromaten und O₃-Qualität. Man kann aus dem gleichen Ausgangsmaterial auch ein Hochleistungsbenzin mit 50 Vol.-% Aromaten mit fast VT 706-Qualität herstellen, indem man nur einen Teil des vorhandenen Leichtbensins zusammen mit dem dehydrierten Schwerbenzin in den Raffinationsofen der DHD-Kammer einspritzt; als Nebenprodukt fällt dann aber neben 728 kg Hochleistungsbenzin 180 kg unraffiniertes Leichtbenzin an.

Versuchsresultate.

Von Dr. Free wurde aus P 189-Dieselloil durch drucklose katalytische Kreckung in 60 Minuten-Zyklen mehrere Liter eines Benzins vom Siedepunkt 190°C über einen Aluminiumsilikatkontakt (K 4754) bei einer Temperatur von 420°C hergestellt.

Das Benzolbenzin wurde über einen DHD-Kontakt aus der laufenden Produktion (K 7360 Teil 522-561) bei 25 atm Druck, 540°C und 0,5 kg/Ltr. x Std. Durchsatz raffiniert.

Die Eigenschaften des Ausgangsmaterials und Anfallproduktes sowie der Fraktionen $< 100^{\circ}$ und über 100° dieser Produkte sind in Anlage 1 enthalten. Die Zusammensetzung des Anfallproduktes wurden in der üblichen Weise aus der Jodzahl und den Anilinpunkten I und II berechnet; bei der Berechnung der Zusammensetzung des stark ungesättigten Ausgangsmaterials wurde angenommen, daß sich der Aromatengehalt durch die katalytische Raffination nicht ändert, wobei berücksichtigt wurde, daß während des Prozesses leichte Anteile verloren gingen.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Werte der Anlage 1 wiederholt, wobei auf gleiche Siedekurve bezogen wurde und zum Vergleich die entsprechenden Werte eines 6454-Benzins aus P 189-Öasbl $180-325^{\circ}\text{C}$ mitaufgeführt.

Tabelle

Produkt	6752-Kracköl -190° aus P 189-Dieselöl 277-3450	Raffiniert über Z 7360	Zum Vergleich ⁴⁾ 6434-B1 aus P 189-Gas- öl 180-325°
Dicht. Gewicht/200	0,736	0,734	0,720
Anfangspunkt I	34	39	34
II	65,5	64	63
Siedebeginn °C	32	32	35
" 70	20	20	16
" 100	39	39	39
" 150	75	78	80
Endpunkt	195/98	198/98	186
Jedzahl	57	0,25	1
% Aromaten	28	28	11
% Ungesättigte	22,5	0,1	0,4
Oktanzahl n. Motorm.	75	75 2)	68
O.S. Motor 21000	70,1	68	60,5 3)
Oktanzahl n. Motorm. ber. auf gleiche Siedekurve, 10% Aromaten 1)	71,5	69	68,5

Demnach wird durch völlige Aushydrisierung der im katalytischen Crackbenzin enthaltenen 22,5 % Ungesättigten die Oktanzahl der Anteile >100° um 2 Punkte schlechter. Nimmt man an, daß das Leichtbenzin eine Oktanzahl von 80,5 besitzt, so ist die Oktanzahl des raffinierten Produktes um etwa 5 Punkte besser als die eines 6434-Benzins ähnlicher Siedekurve aus Gasöl. Dieser große Unterschied beruht jedoch auf der Verschiedenheit der Aromatengehalte beider Benzine. Während der Aromatengehalt des katalytischen Crackbenzins und des daraus durch Raffination hergestellten Benzins 28 % beträgt, ist er beim 6434-Benzin nur etwa 11 %. Auf gleichen

1) Mischoktanzahl von Aromaten 90
 " Buten 97
 " Pentan 85
 2) O.S. Motormethode der Anteile > 100° geschätzt 80,5
 3) " " 100° nach Bericht von Dr. Reitz
 Nr. 17 969 v. 28.12.40 berechnet zu 80.
 4) Vgl. Bericht Dr. Günther vom 16.11.39 Nr. 15 395 1.

Aromatengehalt bezogen sind die Oktanzahlen des raffinierten Kraokbensins und des 6434-Benzins praktisch gleich.

2) Ein in der gleichen Weise hergestelltes Sammelbenzin wurde im Laboratorium auf einen Endpunkt von 170°C redestilliert und in 40 % - 85°C 1) und 60 % - 85°C 1) ~~mit 60 % - 85°C zerlegt.~~ Das Schwerbenzin $>85^{\circ}$ wurde bei 20 atm Druck, 508°C und einem Durchsatz von 0,5 kg/Ltr. x Std. in einem 8-Stunden-Versuch dehydriert. Die Versuchsergebnisse sind in Anlage 2 enthalten.

Danach läßt sich das Benzin mit einer Ausbeute von 81,4% auf ein Aromatengehalt von 69 % bringen, wobei der Gehalt an Ungesättigten von etwa 10 % auf 1 % abnimmt. Die Restbenzinoctanzahl des redestillierten Abtreifens ist 63,7.

Mischt man dem redestillierten Anfall die gesamten Anteile - 85°C zu, so erhält man rechnungsmäßig mit einer Ausbeute von 86,6 % 2) ein Benzin mit 52,5 % - 100° , 42,5 Vol.-% Aromaten, 5 % Ungesättigten und einer Restbenzinoctanzahl von 74. Wird dagegen der redestillierte Anfall mit nur einem Teil der leichten Anteile auf 50 Vol.-% Aromaten gestellt, so hat das Mischbenzin 39,3 % - 100° , 5 % Ungesättigte und eine Restbenzinoctanzahl von 71. Rechnungsmäßig ergibt sich für das Mischbenzin mit 42,5 Vol.-% Aromaten eine Überladekurve, die im fetten Gebiet etwas über der 5_g-Kurve liegen dürfte, während sich das Mischbenzin mit 50 Vol.-% Aromaten etwa wie VT 706 verhalten dürfte. Für die Verwendung in Flugmotoren haben die Benzine nach den heutigen Vorschriften einen etwas zu hohen Gehalt an Ungesättigten. Die einfachste Möglichkeit, ein in dieser Hinsicht festgerechtes Benzin zu erhalten, besteht darin, die leichten Anteile zusammen mit dem Dehydrierungsbenzin in den Raffinationsofen der DHD-Kammer einzuspritzen.

Gemeinsam mit:
 Dr. Donath
 " Reitz
 " Hirschberger
 Lajus.

gez. Nonnenmacher
 " Frey

1) Fraktionierter Destillation und stabilisiertem Ausgangsmaterial erhält man schätzungsweise nur 30 % - 85°C .
 2) bei Rückführung des Redestillationsrückstandes.

Produkt	Anfangs- material Krackben- sin -190° aus 7 189- Nivellol	Anteil -100° %	Anteil -100° %	Anfall- produkt	Anteil -100° %	Anteil -100° %
		40	60		27,1	73,1
Bedingungen Kontakt				7360 Was 522-562		
Druck				25		
Temperatur 200				340		
Durchsatz				0,5		
kg/Ltr. x. Std.				2,0		
Gas:Ol abm/kg						
Versuchsdauer						
Eigenschaft spez. Gew./20°	0,736	0,673	0,786	0,756	0,676	0,786
A.Z. 1/1e	34/36,5	49	24	34,5/34	58	24,5
" 11	65,5	---	---	64	---	---
Endbeginn	32	30	110	53	45	105
" - 70°	20	57,7	---	4	47,5	---
" - 100°	39	94	---	26,8	93,0	---
" - 120°	53,8	---	3	43,8	---	5
" - 150°	75	---	88,5	74,0	---	61,0
" - 160°	93,8	---	92,0	94,5	---	92,0
Siedpunkt	195/98	109/96,5	198/98	195/98,5	108/97	198/98
Gasverlust	1,0	2,5	0	0,5	2,0	2,0
Jodzahl (aus Bromzahl)	57,0	86,4	40,6	0,26	0,39	0,30
A.Z. -100/1000	48/25	---	---	---	---	---
Zusammensetzung						
Paraffine	42,0	---	26,5	54,0	---	45,5
Naphthene	7,5	---	10,0	13,4	---	16,0
Aromaten	28,0	ca. 8,5	41,0	32,5	---	41,0
Olefinfraktion ca. 100%	22,5	25,5	22,5	0,1	0,1	0,1
Olefinzahl/ 1cc-Meth. mit 10% N. 20-24°C	---	---	70	---	---	---
Grav 200 11				28,7		
Datum				20-24		

1) Offensichtlich leichte Anteile verlorengegangen.
 2) Mittel des G.Z. des Krackbensins aus den einzelnen Versuchsperioden (nach Angabe von Dr. Free). Diese Bestimmung der Olefinzahl des Sammelproduktes ergab nur 7%. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß es sich hierbei um eine Zahlbestimmung handelt.

	Ausgangsmaterial Kraackbi aus P. 189- Benzol ss. 1700	Ausgangsmaterial Kraackbi Anteil -850	berechn. Anteil: Kraackbi -1700	Anfall- produkt	Benzin -1650	Rest- benzin	berechnet	
							Dat.-N. mit säuml. leichten Anteilen	auf 68 50 Vol.-% Aromen- ten 4) gest. 1)
% von Kraack Benzin/Kraack	80 2)	40 2)	100	100	96 3)	32,2		
Bedingungen: Kontakt				7500 Fall 522-				
Druck atü				361				
Temperatur °C				20				
Durchsatz kg/Std.				308				
Gasöl dr/kg				0,5				
Versuchsdauer				1,0				
				8				
Gasanteile: % Anfall O ₂ -frei Gas N ₂ -O ₂ Koks				81,4 18,0 0,6				
% Gesamtant. B.P.				96,0				
Spez. Gew./20°	0,748	0,651	0,722	0,790	0,794	0,682		
A.P. I/II	30/30,8 69	58,1/- 67,9	---	6,0 bzw. 56	-4,4 65,8	64,8 66,3		
Siedebeginn °C	90	25	---	50	29	29		
" - 70°	---	79	---	5	7	26		
" - 100°	5	---	42	25	27	71	52,5	39,5
" - 120°	37	---	---	46	49	67		
" - 150°	80	---	---	80	89,5	---		
" - 180°	---	---	---	95,5	---	---		
Schmelzpunkt	175/ 98,5	97/ 92,5	---	184/ 97,5	163/98	149/97		
Gasverlust	0,5	6,0	2,5	1,0	0,7	---		
Jodzahl (aus Bromzahl)	20	45	30	30	08,1	---		
A.P. -150/150°	---	---	---	50/46	---	---		
Zusammensetzung:				Wax.				
% Paraffine	---	---	---	26	27,5	84		
% Naphtene	---	---	---	4	4,5	13,5		
% Aromaten	30	35	21	69	67,5	2,0	46,6	55
Wasser (n. Jod)	---	---	---	1,0	---	---		
Ordnungszahlen:								
Rest-Meth.	---	90,7 1)	---	---	---	---		
Mot. "	---	87,8 1)	---	---	---	63,7		
" O ₂ -blei	---	---	---	---	---	---		
O ₂ -Mot mit	---	Wahl:	---	---	---	---		
0,4 voniger.	---	79,5	---	---	---	---	73,5	70,5
		Am I.O. Mot.						
Ordnungszahlen				14.8.4)				

000238

Anlage 2B zu Anlage 2.

Ofen 308 II

Tag 14.8.41

Produkt Gas.-Produkt red. 165°

11h - 2/h

= 96,0 %

3 x 100 % SO₂

1 x 100 % Propan

Temp. = 78°

Restbensin - Untersuchung

Produkt	Gesamtprodukt	Reffinat (Restbensin)	Extrakt
Gewicht %		53,5	66,5
Spez. Gewicht	0,798/15	0,686/15	0,871/15
Anfling. I	- 4,4	+ 64,8	
" II	+ 65,8	+ 66,3	
Joezahl			
ASTM. Kurve	38°	39°	
- 40	---	---	
- 50	1,5 "	3,0 "	
- 60	3,2 "	12,5 "	
- 70	7,0 "	26,0 "	
- 80	12,0 "	43,5 "	
- 90	18,5 "	59,0 "	
- 100	27,0 "	71,0 "	
- 110	37,0 "	81,0 "	
- 120	49,0 "	87,0 "	
- 130	62,0 "	91,5 "	
- 140	77,5 "	95,0 "	
- 150	89,5 "	---	
- 160	96,0 "	---	
Endp. %	163/98,0	149/97,2	
Rückstand	1,3 %	1,2 %	
Verlust	0,7 "	1,6 "	
Paraffine	33,5	84,0	
Naphthene	4,5	13,5	
Aromaten	67,5	2,0	
Ung. kw	0,5	0,5	
Klopffwerte		(56934)	
Res.	---	---	
+ Pb	---	---	
Not.		63,7	
+ Pb		---	

000289

- 1) Nach G.F.R.-Motor für nicht stabilisiertes Produkt
O.E. M. des stabilisierten Produktes im I.G.-Motor: 80,5 (berechn.)
- 2) Von unestabilisiertem Produkt im Kleinversuch erhalten.
Bei trennscharfer Kolonne und stabilisiertem Produkt ist mit
einem Verhältnis 70:30 zu rechnen.
- 3) Im Labor erhalten; bei trennscharfer Kolonne 98 %
- 4) Von den vorhandenen 50 Teilen Leichtbenzin bleiben 13 Teile übrig.

000290

Anlage 2 b zu Anlage 2.Leichtbenzin - 85° aus Krockbenzin Dr. Free.

spez. Gewicht	0,655/15	
Anilinpunkt I	+ 58,1	
" II	+ 67,9	
Jodzahl: 2282 H	45,0	
Bombentest: Abfall von 12,2	- 11,9 (+ 0,12 % Pb)	
Glasschale vor	1,2 mg	
" nach	18,2/4,0 mg	
Cu-Schale :	0,0 + Pb	
ASTM-Kurve:	Beginn 25°	
- 10	5,0 %	
- 40	27,5 "	
- 50	49,5 "	
- 60	66,0 "	
- 70	79,0 "	
- 80	89,0 "	
- 90	91,0 "	
Endp. / %	97/92,5 "	
Rückstand	1,5 "	
Verlust	6,0 "	
Paraffine	78,5 %	
Naphthene	6,0 "	
Aromaten	12,0 "	
Ungee. kW	3,5 "	
Klopfwerte (5642 H)	Res. 90,7) nach O.F.R.-Noten
	Not. 83,6	