

TITLE PAGE

13. Ein neues Kombinations-Verfahren zur Erhöhung der L-Benzinausbeute beim katalytischen Cracken.

New Combination Process for Increasing the Yield of Aviation Gasoline in the Cracking Process December 5, 1942.

Frame Nos. 629 -631

*Prashu*

000629

Ein neues Kombinations-Verfahren zur Erhöhung der  
L-Benzinausbeute beim katalytischen Cracken.

Bei der Verarbeitung von Erdölprodukten auf L-Benzin durch katalytische Cracking hat man eine recht erhebliche Vergasung im Kopf zu nehmen. So erhält man beispielsweise aus Erdöl-Mittelölen verschiedener Herkunft etwa 25 bis 35 Gew.-% L-Benzin und 5-12 Gew.-% Gas (auf Einspritzung bezogen).

Die auf L-Benzin + Vergasung bezogenen Gasverluste (ohne Koks) liegen etwa zwischen 14 und 25 %.

Zum Unterschied von der thermischen Cracking enthält diese Vergasung nur wenig Olefine. Sie besteht zu rund 60 Gew.-% aus Butan, das zu ca. 90 % in der i-Form vorhanden ist.

Der i-Butananfall beim katalytischen Cracken auf L-Benzin ist demnach ziemlich erheblich, sodaß der Gedanke nahe liegt, dieses i-Butan einer Alkylierung auszuführen. Bei reiner Erdölverarbeitung erhält man aber nur so wenig ungesättigtes Gas, daß der Butylenanfall zwischen ca. 0,2 und 0,6 Gew.-%, der Butylen + Pröpleenanfall zwischen 0,6 und 1,8 Gew.-% (bezogen auf Einspritzung) liegt. Eine Alkylierung wäre, um den i-Butananfall einer katalytischen Crackinganlage auf Erdölbasis aufzuarbeiten, also immer auf Fremdolefine angewiesen.

Dieses Mißverhältnis kann man in noch einfacher Weise dadurch beseitigen, daß man von Zeit zu Zeit zwischen die Erdölcracking eine Cracking von Produkten der CO-H<sub>2</sub>-Synthese einschaltet. Dabei ist es - wie weiter unten ausgeführt wird - gleichgültig, ob man Schwerbenzin- oder höher siedende Fraktionen wählt.

Bei einer solchen Arbeitsweise würden, ohne jede Änderung der Crackinganlage (was braucht nur ein zusätzliches zweites Einspritzgebiß für das Syntheseprodukt) folgende Verhältnisse vorliegen:

Die normale Verarbeitung von Erdöl wird beispielsweise neben 30 % L-Benzin 10 % Gas liefern. Da man hier nur in geringer Durchgang arbeiten kann, erhält man aus einem gegebenen Erdölprodukt konstant:

30 %	L-Benzin (stabilisiert mit Jod-Zahl = 20)
10 %	Gas
3 %	Koks
57 %	Mittelöl
100 %	

Die neue Vergasung bezogen auf L-Benzin + Vergasung betrug 25 %.

Die 20 % Gas setzen sich zusammen aus 6 % Butan mit 90 % i-Butan. Der i-Butananfall wäre 5,4 %.

Durch Alkylierung lassen sich aus 5,4 kg i-Butan 13 kg katalytisches Spaltbenzinfractionen von CO-H<sub>2</sub>-Syntheseprodukten (z. B. 8,5 kg Alkylbenzin (E = 150°) mit Jodzahl 0,3 und OZ = 79,5/100 oder 6,8 kg Alkylbenzin (E = 75°) mit Jodzahl 1,0 und OZ = 88,5/100) herstellen.

Gibt man diese Alkylatbenzine in das Krackbenzin, so erhalten sich nunmehr folgende Ausbeuten:

## a) Alkylat (E = 150°)

38,5 % L-Benzin  
4,6 % Gas  
3,0 % Koks  
57,0 % Mittelöl  
103,1 %

## b) Alkylat (E = 75°)

36,8 % L-Benzin  
4,6 % Gas  
3,0 % Koks  
57,0 % Mittelöl  
101,4 %

Die reine Vergasung bezogen auf Benzin + Vergasung beträgt jetzt bei a) 10,7 % bei b) 11,1 % gegenüber 25 % bei der Krackung allein.

Im Fall a) müßten 103,1 - 100 = 3,1 % im Fall b) 1,4 % olefinhaltiges Spaltprodukt in die Reaktionsprodukte der katalyt. Erdölkrackung eingefügt werden.

Das Mischbenzin würde bei a) OZ = 78/94, bei b) OZ = 77/96 gegenüber 76/92 beim Erdöl-Krackbenzin haben. Die Jod-Zahl würde von ≈ 20 auf 15,7 bei a) und auf 16,5 bei b) sinken.

Die Erzeugung der olefinischen Spaltprodukte aus CO-H<sub>2</sub>-Syntheseprodukt ist sehr einfach. Da hier hohe Jod-Zahlen erwünscht sind, würde man z.B. nach dem normalen 15 Min.-Krackzyklus für Erdöl ohne Regeneration von Zeit zu Zeit auf Syntheseprodukt umschalten... zweckmäßig unter Steigerung der Kracktemperatur<sup>1)</sup> und nur so viel Syntheseprodukt verarbeiten wie die Alkylierung gebraucht. Da diese Mengen relativ gering sind, kann man sogar an und für sich schon spaltbare Fraktionen, wie Schwerbenzin einsetzen. Für die Verarbeitung kommen alle Spaltprodukte vom C<sub>4</sub> bis E = 150° in Betracht. Der ungespaltene Rest der Syntheseprodukte wird in die Spaltung zurückgeführt, denn diese Produkte lassen sich im Gegensatz zu Erdölen völlig aufspalten. Dadurch ist die Menge des benötigten teuren Syntheseproduktes gering.

Mit Syntheseprodukten wurden folgende Spaltungsergebnisse erhalten:

## a) Kogasin 150 - 200°

14 % C<sub>4</sub> + Benzin - 75° (Jod-Zahl des Benzins = 210)

20 % C<sub>4</sub> + Benzin - 150° (Jod-Zahl des Benzins = 190)

## b) Kogasin 200 - 350°

21,5 % C<sub>4</sub> + Benzin - 75° (Jod-Zahl des Benzins = 200)

27 % C<sub>4</sub> + Benzin - 150° (Jod-Zahl des Benzins = 185)

Der Flüssiggehalt der Krackung von Syntheseprodukten ist zu 70-80 % olefinisch.

x) Verlängerung der Krackzyklen und Temperaturerhöhung steigern die Jod-Zahl der Spaltprodukte.

Mit Produkten der Michael-Synthese oder mit Zwischenprodukten der Schmierölsynthese werden noch bessere Ergebnisse zu erhalten sein.

Da eine solche kombinierte Crack-Alkylierungsanlage über eine  $C_4$ -Trennkolonne verfügen muß, wird man in ihr den gesamten Flüssiggasanteil der Anlage verarbeiten und das  $i-C_4$  für Crackung des Syntheseprodukts noch ausnützlich gewinnen.

Den Berechnungen liegen reelle Zahlen aus der katalytischen Crackung und aus Alkylierungsversuchen von Dr. Bueren zu Grunde.

In der 50-Liter-Apparatur wird diese Arbeitsweise jetzt in größerem Maßstab aufgenommen.

gez. Free

gez. Bueren