

TITLE PAGE

Herstellung v. Fliegerbenzin durch katalytisches
Kracken.

Manufacture of aircraft gasoline by means
of catalytic cracking.

Frame Nos. 209 - 215

7048/Druck - Drst.

Druckversuche
Fr/Lu. 558

209

14. Juni 1939/E

Dr. H. H. H.
J. H. H.

Herstellung von Fliegerbenzin durch katalytisches Cracken.

Zur Verarbeitung auf L-Benzin eignen sich nur solche Öle, die beim katalytischen Cracken vorzugsweise gesättigte Spaltprodukte zu liefern vermögen. Die Bildung gesättigter Spaltprodukte wird begünstigt durch niedrige Cracktemperaturen und durch kurze Crackzeiten. Naphthenische und gemischtbasische Ausgangsöle scheinen die grösste Menge gesättigter Spaltprodukte bilden zu können.

Die Oktanzahl der Spalt-Rohbenzine ist unabhängig vom Olefingehalt, solange die Crackung in reiner Gasphase erfolgt. Olefinische Crackbenzine, die mit Schwefel raffiniert und aufhydriert werden, sinken in der Oktanzahl ab.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass für die Herstellung einwandfreier L-Benzine mit möglichst geringem Olefingehalt und möglichst hoher Oktanzahl und Bleisempfindlichkeit Cracktemperaturen zwischen etwa 400 und 430° und Crackzeiten von etwa 15 Minuten einzuhalten sind. Daraus folgt weiter, dass nur Ausgangsöle mit niedrigeren Siedepunkten 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 Mittelölfraktionen vom Siedebereich 200-250°C liefern Benzin mit niedrigerer Oktanzahl als beispielsweise solche vom Siedebereich 250-350°C.

74/482

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

Demnach wäre die beste Ausgangscharge für L-Benzin naphthenisches bezw. gemischtbasisches Gasöl (Anilinpunkt 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 Österreichischen Erdölen mit den Siedegrenzen 250-350°C Benzine in folgender Ausbeute und von folgender Qualität erhalten:

Fraktion 250-350°C von:	Detag	RAG	Neusiedl	Gösting 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 Öldurchsatz von 0,5 Vol/Vol/Std., einer Cyclus-Dauer von 1 Stunde und einer Eraktemperatur von 460° über Superfiltröl erreicht.

Beim Fahren auf L-Benzin mit Durchsatz 1, 430° und 15 Minuten-Cyclen würde man schätzungswise erhalten:

Fraktion 250-350°C von:	Detag	RAG	Neusiedl	Gösting 7
Gew.-% Benzin -150°	21,5	23,5	30,0	22,5
Jodzahl	54,8	46,6	27,6	33,5
OZ (Motor/Blei)	85	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 Krack-Temperatur und der höhere Durchsatz drücken andererseits die Benzinausbeute, sodass ein Ausgleich zu erwarten ist. Die tatsächliche Ausbeute an L-Benzin wurde an Hand der Siedekurve des Autobenzins errechnet.
- b) Die Verkürzung des Krackcyclus bedingt einen starken Abfall der Jodzahl. Da aber die Hauptmenge der Olefine sich in dem unter 150° siedenden Benzinanteil 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 Krack-Rohbenzine mit Endpunkt 150°C würden folgenden Olefingehalt haben:

Detag	21,5 %	Olefine	} errechnet aus den Jodzahlen.
RAG	18,5 %	"	
Neusiedl	11,0 %	"	
Güsting 7	13,0 %	"	

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

18,5 %, 15,5 %, 8,0 % und 10 % bezogen auf das Krack-Rohbenzin zu erwarten. Ferner würde die Oktanzahl der Benzine um etwa 4 Punkte sinken, mit 0,09 % Blei, aber, infolge des gesättigten Charakters, eine Steigerung von etwa 16 Punkten zu erwarten sein.

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

	Detag	RAG	Neusiedl	Güsting 7
Gew.-% -150°C	17,5	19,9	27,5	20,2
Jodzahl	8,0	8,0	8,0	8,0
,OZ (Motor/Pb)	72/88	76/92	73/89	75/91

Die Verluste beim Kracken würden, bezogen auf das Ausgangsöhl, folgende sein:

-Frakt.250-350° von	Detag	RAG	Neusiedl	Güsting 7
Gew.-% Koks	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	RAG	Neusiedl	Güsting 7
L-Benzin -150° (stab.)				
3% Olefine Gew.-%	17,5	19,9	27,5	20,2
Schwerbenzin				
150-200° Gew.-%	10,6	11,5	14,6	7,2
Mittelöl über				
200° Gew.-%	53,9	46,7	35,6	59,1
C ₂ Übersch. Gew.-%	3,0	2,8	2,1	2,3
C ₃ O ₄ Gew.-%	4,6	4,4	4,0	2,9
Gas (C ₁ C ₂) Gew.-%	2,0	2,3	1,5	1,4
Koks Gew.-%	4,5	8,6	12,2	4,6
Eff. 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 Kracken 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 Krackbenzine-Raffinationen viel höhere Verluste erhalten worden. Allerdings hatten diese Krackbenzine 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 1384)
- 4) Synthese-Benzin Ka 502 -150°
- 5) Kogasin I 150-200° (P 1384)
- 6) Kogasin 160-320° (P 1295)
- 7) 6719-vorhydriertes Leuna-Sumpfphase-Mittelöl
- 8) Vorhydriertes ostnisches 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 gaben unter den genannten Bedingungen Benzine mit nur niedriger Oktanzahl, trotzdem das Benzin aus Öl 3 stark übersiedegerecht ist (88,6 bzw. 90 % bis 100°C).

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

gez. Free.

Anlage: Tabelle.

Ausgangsprodukt	1			2		3		
Katalysator	Super- filtröl	Si-Al	Si-Al	Si-Al	Si-Al	Super- filtröl	Si-Al	Super-
Temperatur °C	450	460	400	400	400	500	500	500
Durchsatz	1	0,5	1	1	1	0,5	0,5	0,5
Cyclus-Dauer (Min.)	60	60	60	60	60	60	60	60
Druck Atm.	-	-	-	-	-	-	-	-
Versuch Nr.	1099	2154	2162	3099	3100	4036	2192	4025
% Benzin -150°	17,3	23,4	8,1	12,0	11,0	66,9	83,8	39,3
% Mittelöl	70,8	55,1	85,1	86,0	83,1	3,3	6,6	70,8
% C ₃ C ₄	3,0	4,0	0,5	0,5	1,9	10,3	3,5	34,8
% Gas	1,8	3,1	0,5	0,2	0,3	3,3	1,3	5,2
% Koks	7,1	14,4	5,8	1,3	3,7	16,2	4,8	14,2
<u>Benzin -150°C</u>								
Spez.Gewicht	0,720	0,712	0,720	0,672	0,668	0,656	0,650	0,690
Anilinpunkt °C	36,5	36	39	43,5	42	58,8	57	38
Jodzahl	128,0	120,0	121,8	199,9	195,5	-	-	150,0
OZ (Mot/Pb)	77	77	77	78,5	80	62	67	73,4/ 85,5
% -100°C	50	61	48	78	83,5	88,6	90	70
Endpunkt °C	158	160	158	154	153	137	130	152
<u>Rückstand >150°C</u>								
Spez.Gewicht	0,876	0,886	0,866	0,776	-	0,868	0,883	0,882
Anilinpunkt °C	62,5	57,5	73	90,5	-	12	32	+1
Jodzahl	29,2	-	-	-	-	-	-	-

x) einschliesslich Gaßbenzin.

