

TITLE PAGE

53: Isomerisierende Spaltung.
Isomerization through cracking.

Frame No. 375 - 287

Isomerisierende Spaltung.

Zusammenfassung:

Isomerisierungsversuche ohne Aufspaltung in kleinere Moleküle sind nicht gefahren.

Die beim katalytischen Cracken eintretende Isomerisierung wird an älteren und einigen neuen Versuchen er-
tert.

Katalytische Crackbenzine sind in ihren unter etwa 70° siedenden Anteilen so stark isomerisiert, daß die O.Z. dieses Anteils nach Entfernung der Crackolefine ansteigt. Bei den oberhalb 70° siedenden Anteilen der katalytischen Crackbenzine fällt die O.Z. nach der Entfernung der Olefine um einige Punkte ab.

Der bis 100° siedende olefinfrei gemachte Anteil eines Crackbenzins aus Elverather Gasöl hatte bei höherem Anilinpunkt zwar gleiche Grund- O.Z. wie der entsprechende Anteil aus 5058/6454 -Benzin (Schölyen) die O.Z. + 0,12 Pb liegt aber um 5 Punkte höher (101 gegen 96).

229/17

Versuchsergebnisse:

Reine Isomerisierungsversuche zur Umwandlung von n-Paraffinen in i-Paraffine mit gleicher Anzahl von C-Atomen wurden bisher nicht ausgeführt.

Dagegen liegt Material vor über Gewinnungsmöglichkeiten von i-Paraffinen, insbesondere i-Butan und i-Pentan aus höhermolekularen Ausgangsstoffen durch katalytische Spaltung.

a) i-Butan.

Bei der katalytischen Krackung von Mittel- und Schwerölen fällt neben Benzin, flüssigen Krackrückstand (Mittelöl) und Koks, je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger Gas an, das bei unseren Versuchen in C_3-C_4 -Vergasung und C_0-C_2 -Vergasung aufgeteilt wird (durch C_2 -Kühlung).

Die C_3-C_4 -Vergasung ist anscheinend unabhängig von den Siedegrenzen des Ausgangsöls bei Verwendung von Si-Al-Katalysatoren und vorzugsweise paraffinbasischen Produkten etwa gleichbleibende Zusammensetzung.

Ein mit den Siedegrenzen 219 - 360° relativ schweres russisches Gasöl (spez. Gew. 0,856), das vermutlich naphthenbasisch ist hatte eine wesentlich andere Zusammensetzung der C_3-C_4 -Vergasung. Beide Vergasungen sind in der Tabelle nebeneinander gestellt.

	Paraff.Öle (Mittl. Zusammensetzung)	Russ. Gasöl
Vol % C_3H_6	21,5	10,2
" " C_3H_8	26,5	34,3
" " C_4H_8	9,5	31,0
" " C_4H_{10}	42,5	24,5
% 1-Butan in C_4H_{10}	30-92	49

Danach scheinen für isomerisierende Spaltung von 1-Butan paraffinische Mittelöl- und Schweröle geeigneter zu sein als naphthenische. Dies dürfte durch die Ergebnisse der katalytischen Krackung des rein paraffinischen Kogasins II bestätigt werden, das bei genügend scharfer Fahrweise zum großen Teil in C_3C_4 -Kohlenwasserstoffe (vorwiegend $i-C_4$) aufspaltbar ist. (s. Bericht 14 306 1 vom 1.3.39.) Bei Erdölprodukten liegt die C_3C_4 -Ausbeute beim katalytischen Cracken bei 2 - 6 Gew.%, beim Kogasin II kann man 10-20 Gew.% in einmaligen Durchgang erhalten. Bleicherdekatalysatoren scheinen weniger $i-C_4$ zu bilden als synth. Katalysatoren.

b) i-Pentan.

Für i -Pentan liegen die Verhältnisse beim katalytischen Cracken ähnlich wie beim i -Butan. Die durch Spaltung erzeugten C_5 -Kohlenwasserstoffe sind vorwiegend verzweigt, doch ist bei druckloser (normaler) Fahrweise der Pentangehalt ziemlich hoch. Nach früheren Versuchen läßt sich jedoch Kogasin II durch

katalytisches Kracken unter mittlerem Druck (20 atm) zu olefinarmen, nopolraffinierten Produkten aufspalten, die sehr viel leichtsiedende Anteile (60-75% bis 100°) enthalten. (s. Bericht 13762 I vom 22.11.38 und 14 2411 vom 22.2.39). Nach einer oberflächlicher Schätzung betragen bei den damaligen Versuchen die i-Pentangehalte des Krackbenzins etwa 20 - 25 Gew.%, d.h. bei einem Krackbenzinenfell von rund 30 Gew.% ca 6 - 7,5 Gew.% i-Pentan, bezogen auf das Einspritzprodukt. Beim Fahren unter Druck sind allerdings die Gas (C_0-C_2) + Koksverluste bedeutend höher als bei druckloser Fahrweise (10-25 Gew.% gegenüber etwa 5 Gew.%).

c) i-Verbindungen in Krackbenzinen.

Über die Art der in katalytischen Krackbenzinen enthaltenen i-Paraffine liegen jetzt die ersten Untersuchungsergebnisse vor.

Die einzige Möglichkeit, um den Grad und Einfluss der beim katalytischen Kracken eintretenden Isomerisierung zu bestimmen, besteht in einer Zerlegung der Krackbenzine in Einzelfraktionen und Entfernung der Olefine (und Aromaten) aus diesen Fraktionen. Durch Vergleich der O.Z. solcher Fraktionen mit entsprechenden Fraktionen von Originalkrackbenzinen (olefin- und aromatenhaltig) oder Hydrierbenzinen lassen sich Anhaltspunkte für die Isomerisierung bei den einzelnen Benzinen gewinnen.

In dem anliegenden Kurvenblatt 1 sind die Siedekurven von Krackbenzinen, die A.P.- und O.Z.-Kurven von Einzel-

fraktionen und die Kurve der OZ + 0,12% Pb (nur für ein Kraackbenzin aus 7846-vorhydriertem Scholv-Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl) aufgetragen. Um den Einfluß der Siedekurve auszuschalten, sind A.P. und O.Z. beim 50%-Punkt der Einzelfraktionen eingezeichnet.

Für folgende Öle sind die Werte (aus älteren Versuchen) angeführt:

Kogasin II (P 1295)

West-Texas Gasöl (P 1315)

Elverather Gasöl (P 189)

7846-vorh-Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl (Scholven)
Kol 315.

Das sehr leichte, übersiedegerechte Kraackbenzin aus P 1295 zeigt mit steigendem Siedepunkt steigenden Anilinpunkt, aber sehr stark abfallende Oktanzahl. Dies Benzin ist völlig aromaten- und naphthenfrei, enthält aber im Bereich bis 125° etwa 65% Olefine. In dem > 125° siedenden Anteil geht der Olefingehalt auf 24 % zurück.

Die leichten Anteile dieses Benzins, vorzugsweise Pentene (mittl. Siedepunkt 39°C) haben OZ=96. Der entsprechende olefinfreie Anteil hatte nach früheren Versuchen ebenso hohe O.Z. Es ist anzunehmen, daß in diesem Siedebereich fast nur 1-Paraffine vorhanden sind. Mit steigendem Siedepunkt fällt die O.Z. rasch ab. Die höchste Fraktion mit dem mittleren Siedepunkt 77° und 67 % Olefinen hat O.Z.=75, und die letzte mit dem mittleren Siedepunkt 167° nur O.Z.=20 bei 24 % Olefinen.

Da die Benzine der katalytischen Druckkraackung von Kogasin II, die olefinarm sind, niedrigere Grund-O.Z. haben als die olefinreichen der drucklosen Kraackung (ihre

O.Z. mit Pb liegt aber höher) kann man annehmen, daß die Isomerisierung mit steigendem Siedepunkt des Krackbenzins zurückgeht. In welchem Maße dies geschieht, wird durch weitere Untersuchungen festgestellt.

Aus dem paraffinischen Elverather Gasöl (Pl89) wird ein Krackbenzin erhalten, dessen A.P. mit steigendem Siedepunkt unter Durchlaufen eines Minimums abnimmt. (Aromaten) Der OZ-Abfall ist bedeutend kleiner als beim Kogasin II.

Für die leichte Fraktion (mittl. Siedepunkt₂ = 70°) liegt die OZ auf der Kurve des Kogasin-Benzins. Die Extrapolation ergibt für die leichtesten Anteile geringere OZ als beim Kogasin, was daher rührt, daß das Kogasin mehr als andere Öle, zum Zerfall in C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe neigt.

Neben der OZ-Kurve für das olefinhaltige Original-Krackbenzin ist die Kurve des olefinfrei gemachten Krackbenzins eingezeichnet (rot gestrichelt). Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß die OZ des Gesamtbenzins durch die Olefine nur wenig beeinflusst wird. Dies stimmt mit direkten OZ-Bestimmungen olefinischer und olefinfrei gemachter Krackbenzine durchaus überein. (Differenz der OZ 2 bis 3 Punkte. Bericht 17 502 I vom 21.10.40.)

Der Vergleich zeigt weiter, daß die Isomerisierung in den niedrig (etwa unter 70°) siedenden Anteilen (Pentane und Hexane) wirksamer ist als in den höher siedenden. Unterhalb 70° steigt die OZ nach Entzernung der Olefine an, oberhalb 70° fällt sie, trotz der in diesem Bereich vorhandenen Aromaten, ab.

Das Krackbenzin aus dem gleichfalls noch als paraffinbasisch zu bezeichnenden West-Texas-Gasöl (P 1315) zeigt ein mit der Siedekurve fast lineares Abfallen des AP und verhältnismäßig geringe Abhängigkeit der OZ von der Siedekurve.

Für das auf L-Benzin gefahrene 7846-vorhydrierte Steinkohle-Verflüssigungsmittel 81 Schölven liegt die OZ- und AP-Kurve etwa im Bereich der Benzine aus P 189 und P 1315. Für dieses Benzin ist auch die OZ + 0,12 Pb eingezeichnet.

d) Olefinfreie Krackbenzine (Zerlegung).

Durch katalyt. Krackung gewonnenes Benzin aus Elve-rather Gasöl (P 189) und aus 7846-vorhydr. Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl Kol. 315 (Schölven) wurden durch Raffination über Terrana (K 6108) olefinfrei gemacht. (Bedingungen: 250°, Durchsatz = 1 Ltr/Ltr/Std, 15 at).

Der Raffinationsverlust betrug bei Benzin aus P 189 10,5 % bei dem von Kol. 315 5,0%.

Die raffinierten Benzine wurden durch Destillation zerlegt in:

Anteile bis 100°C
Anteile von 100-150°C
Anteile von 150-200°C

Von diesen Anteilen wurde der Anilinpunkt, die Jodsahl, die Oktanzahl (Motor-Meth.) und die OZ + 0,12 Pb bestimmt. (Tab. 1 und 2) Siedekurve, AP, OZ und OZ + 0,12 % Pb sind in Kurvenblatt 22 eingezeichnet. AP und OZ sind über dem mittleren Siedepunkt aufgetragen.

Bei beiden Benzinen fallen AP und OZ mit steigendem Siedepunkt ab.

Die Kurve für die OZ (gebleit und ungebleit) liegt für die höher siedenden Anteile bei dem Benzin von Kol. 315 höher als beim Benzin von P 189. Bei den niedriger siedenden Anteilen verschwinden die Unterschiede in der OZ.

Für diese Anteile ist eine sehr hohe Pb-Empfindlichkeit bemerkenswert, (olefinfreies Krackbenzin aus P 189 hat OZ + 0,12 \leq Pb = 101), die zwei fellos auf einer wirksamen Isomerisierung beruht. Daß die Siedekurve hierfür nicht verantwortlich ist, zeigt die Gegenüberstellung dieser Benzinfraktion und der entsprechenden Leichtbenzinfraktion aus 5058/6434-Hydrierungsbenzin von Scholven (P 1400).

	Leichtbenzin aus P 1400	Leichtes Krackbenzin aus P 189(olefinfrei)
spez. Gsw.	0,676	0,664
AP	49,5 °	56,0 °
Beginn	33 °	27 °
- 40 °	8,5	11,0
- 50 °	25,5	23,5
- 60 °	50,0	47,5
- 70 °	84,0	54,5
- 80 °	96,0	79,5
- 90 °	-	89,5
- 100 °	-	94,5
Endpunkt	87/97,5	103°/96,5
Oktanzahl(M.-M.)	82	82
O.Z.+ 0,12 Pb	96	101

Bei höherem Anilinpunkt gleicher Grund-OZ und höherem Endpunkt hat das verbleite Krackbenzin eine um 5 Punkte höhere Oktanzahl.

C₄- und olefinfreies leichtes Krackbenzin wäre hieraus eine geeignete Komponente für Hochleistungsbenzine. Ob die Mischoktanzahl dieses Benzins eine zusätzliche Erhöhung

-9-

der CE des Gesamtbenzins bewirkt, wird in weiteren Versuchen festgestellt. Für Überladeversuche wird eine größere Menge dieses Benzins hergestellt.

gez. Free.

Tabelle 1:

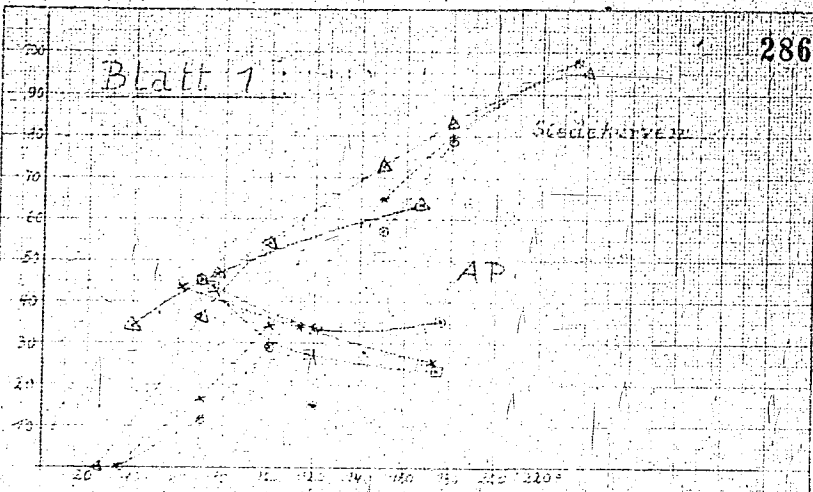
Zerlegung von katalytischem Erdbenzin aus Mittelöl
von Kol. 315 (Jodzahl = 32).

Fraktion	bis 100°	100-150°	150°	Verlust
Menge	57,3 %	31,0 %	11,4 %	0,3 %
Spez. Gew.	0,704	0,782	0,838	
AP	43,5°	27,8°	23,8°	
Beginn	34°	104	159°	
- 40°	1,8			
- 50°	10,0			
- 60°	25,0			
- 70°	40,0			
- 80°	61,2			
- 90°	81,2			
-100°	90,5			
-110°		6,8		
-120°		65,0		
-130°		83,5		
-140°		92,0		
-150°		96,2		
-160°				
-170°			35,1	
-180°			70,0	
-200°			93,2	
-225°			98,0	
Siedepunkt	105/94	155/98,2	228/98,5	
O. Z. (Mot. M.)	80,3	72	-	
O. Z. + 0,12 % Pb	93,5	83,5	-	

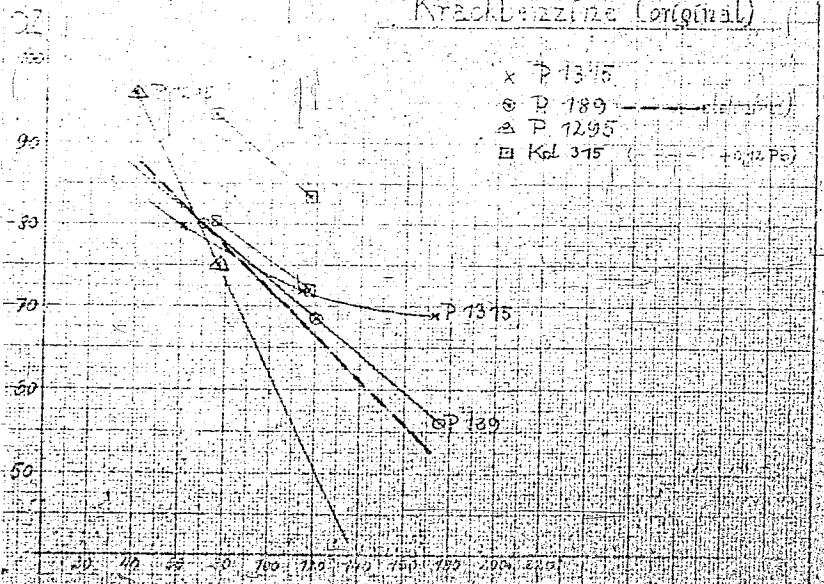
Tabelle 2

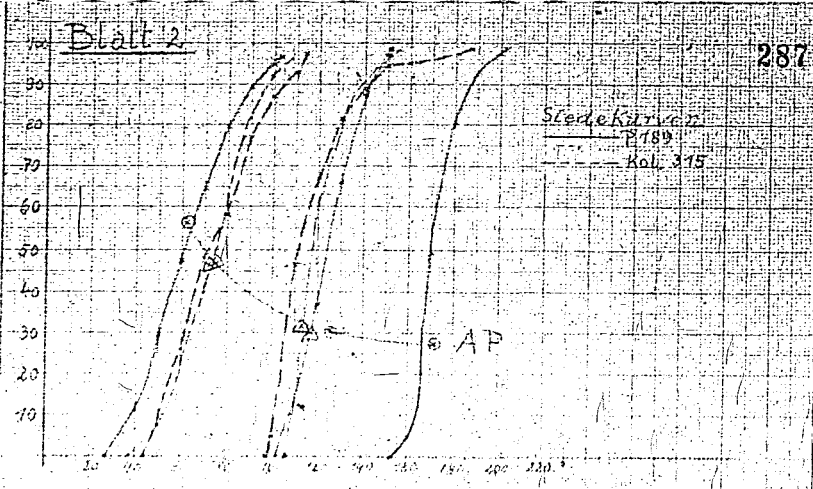
Zerlegung von olefinfreier kat.Kraol. nzin.

Benzin aus	P 189		MI-01		P 189		MI-01		P 189	MI-01		P 189	MI-01		Verlust
	Gasöl	Kol. 315	Gasöl	Kol. 315	Gasöl	Kol. 315	Gasöl	Kol. 315		Gasöl	Kol. 315		Gasöl	Kol. 315	
Praktion	-100°		100-150°		150-200°	150°	200°	Verlust							
Menge	38,3%	54,8%	24,3%	30,2%	25,8%	14,8%	8,0%	0,6%	0,3%						
spez. Gew.	0,664	0,708	0,774	0,778	0,806	0,840	0,854								
A.P.	-56°	46,8°	30,5°	30°	27,5°	18°	22,8°								
Stoffzahl	5,3	2,6	3,1	0,1	3,4	-	3,1								
Beginn	27°	37°	107°	103°	153°	158°	206°								
- 40°	11,0	0,5													
- 50°	29,5	7,8													
- 60°	47,5	23,0													
- 70°	64,5	41,5													
- 80°	79,5	63,0													
- 90°	89,5	83,0													
-100°	94,8	93,0													
-110°					13,0										
-120°			37,0	60,5											
-130°			65,0	81,2											
-140°			87,5	92,0											
-150°			97,0	95,5											
-160°					4,5										
-170°					49,5										
-180°					80,5	24,0									
-190°					93,0	40,0									
-200°					97,5	74,5									
-225°						86,5	44,5								
-250°						91,8	77,0								
-275°						94,2	87,0								
-300°						96,0	92,5								
Endpunkt	103°/96,5	107°/96	151°/98,5	155°/98,5	202°/98,5	316°/98,8	360°/97,5								
O.Z. (M.-M.)	82	81	65	72	53	-	-								
O.Z. +0,12% Pb	101	95,5	78,5	84	70	-	-								



Kraftbenzine (original)





Krankenzine (colofinfrei)

