

TITLE PAGE

79. Raffination u. Dehydrierung v. katalytischen  
Krackbenzinen aus F. 189-Gasöl Kontakt 7360.  
Refining and dehydrogenation of catalytically  
cracked benzenes of F. 189 gas oil with contact  
7360.

Frame Nos. 396 - 402 .

Raffination und Dehydrierung von katalytischen  
Krackbenzinen aus P 189-Gasöl über Kontakt 7360.

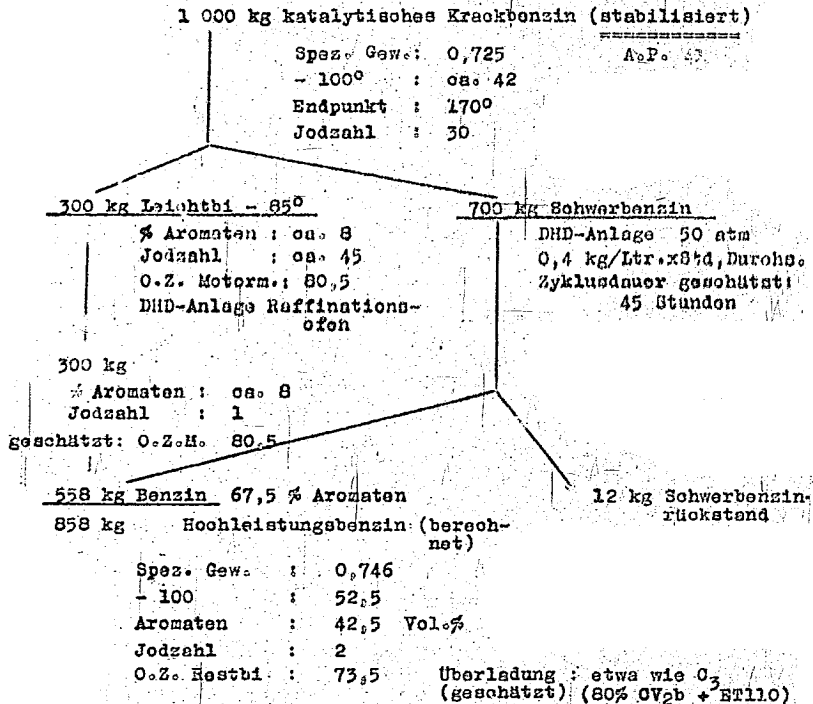
Zusammenfassung.

1) Ein von Dr. Free aus P 189-Dieselöl (237-345°) durch katalytische Krackung über Aluminiumsilikat hergestelltes Benzin mit 190°C Endpunkt wurde über einen DHD-Kontakt aus der laufenden Produktion (K 7360 Faß 522-561) bei 25 atm Druck, 340°C und 0,5 kg/Ltr. x Std. Durchsatz raffiniert. Dabei nahm die Oktanzahl der Anteile über 100°C um 2 Punkte ab. Unter der Annahme, daß das Leichtbenzin eine Oktanzahl von 80,5 besitzt <sup>1)</sup>, ergibt sich, daß bezogen auf gleiche Siedekurve und gleichen Aromatengehalt zwischen der Oktanzahl des untersuchten raffinierten Krackbenzins und eines 6434-Benzins aus P 189-Gasöl 180-325° praktisch kein Unterschied besteht. Dabei ist allerdings darauf hinzuweisen, daß das katalytische Krackbenzin mit Rücksicht auf die vorhandene Versuchsanlage in verhältnismäßig langen Zyklen (60 Min.) erzeugt wurde. Bei kürzeren Zyklen (15 Min.) ist mit einer besseren Qualität des katalytischen Krackbenzins zu rechnen.

2) Ein aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch katalytische Krackung hergestelltes Benzin mit einem Endpunkt von 170°C wurde in die Fraktionen bis und über 85°C zerlegt und das Schwerbenzin bei 20 atm Druck, 508°C und einem Durchsatz von 0,5 kg/Ltr. x Std. in einem 8-Stunden-Versuch dehydriert. Versuchsergebnis, Ausbeute und z.T. geschätzte Qualität zeigt folgendes Schema:

1) Vergl. hierzu Anlage 2.

19.7.42



Man erhält demnach aus dem katalytischen Kraackbenzin mit 85,8 % Ausbeute ein Hochleistungsbenzin mit 42,5 Vol.-% Aromaten und C<sub>3</sub>-Qualität. Man kann aus dem gleichen Ausgangsmaterial auch ein Hochleistungsbenzin mit 50 Vol.-% Aromaten mit fast VE 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 130 kg unraffiniertes Leichtbenzin an.

Versuchsergebnisse.

Von Dr. Free wurde aus P 189-Dieselöl durch drucklose katalytische Krackung in 60 Minuten-Zyklen mehrere Liter eines Benzins vom Endpunkt 190°C über einen Aluminiumsilikatkontakt (K 6752) bei einer Temperatur von 420°C hergestellt.

1) Das Sammelbenzin wurde über einen DHD-Kontakt aus der laufenden Produktion (K 7360 Faß 522-561) bei 25 atm Druck, 340°C und 0,5 kg/Ltr. x Std. Durchsatz raffiniert.

Die Eigenschaften des Ausgangsmaterials und Anfallproduktes sowie der Fraktionen - 100° 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 6434-Benzins aus P 189-Gasöl 180-325°C mitaufgeführt.

Tabelle.

Produkt	6752-Kraackbi- -190° aus P 189-Dieselöl 237-345°	Raffiniert über Z 7360	Zum Vergleich <sup>4)</sup> 6434-Bi aus P 189-Gas- öl 180-325°
Spez. Gewicht/20°	0,736	0,734	0,720
Anilinpunkt I	34	39	54
" 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
Jodzahl	57	0,25	1
% Aromaten	28	28	11
% Ungesättigte	22,5	0,1	0,4
Oktanzahl n. Motorm.	75	73 <sup>2)</sup>	68
O.Z. Motor 100°	70,1	68	60,5 <sup>3)</sup>
Oktanzahl n. Motorm. berechnet auf gleiche Siedekurve und 10% Aromaten <sup>1)</sup>	71,5	69	68,5

Demnach wird durch völlige Aufhydratierung der im katalytischen Kraackbenzin 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 Kraackbenzins und des daraus durch Raffination hergestellten Benzins 28 % beträgt, ist er beim 6434-Benzin nur etwa 11 %. Auf gleichen

- 1) Mischoktanzahl von Aromaten 90  
" " Butan 97  
" " Pentan + 8

2) O.Z. 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 i.

Aromatengehalt bezogen sind die Oktanzahlen des raffinierten Krackbenzins 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<sup>1)</sup> und 60 % - 85°C<sup>2)</sup> ~~und 60 % - 85°C~~ zerlegt. Das Schwerbenzin >85°C 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 einen Aromatengehalt von 69 % bringen, wobei der Gehalt an Ungesättigten von etwa 10 % auf 1 % abnimmt. Die Restbenzinoctanzahl des redestillierten Abstreifers ist 63,7.

Mischt man dem redestillierten Anfall die gesamten Anteile - 85°C zu, so erhält man rechnergemäß mit einer Ausbeute von 86,6 %<sup>2)</sup> 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 39,5 % - 100°, 3 % Ungesättigte und eine Restbenzinoctanzahl von 71. Rechnergemäß ergibt sich für das Mischbenzin mit 42,5 Vol.% Aromaten eine Überladekurve, die im fetten Gebiet etwas über der C<sub>3</sub>-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 testgerechtes Benzin zu erhalten, besteht darin, die leichten Anteile zusammen mit dem Dehydrierungsbenzin in den Raffinationsöfen der DHD-Kammer einzuspritzen.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath  
" Reitz  
" Hirschberger  
Lajus.

gez. Nonnenmacher  
" Free

- 1) <sup>3)</sup> trennscharfer Destillation und stabilisiertem Ausgangsmaterial erhält man schätzungsweise nur 30 % - 85°C.  
2) bei Rückführung des Redestillationsrückstandes.

Anlage 1.

Produkt	Ausgangsmaterial Kraackbenzin -190° aus P 129 Dieselöl	Anteil -1000 %	Anteil -1000 %	Anfallprodukt	Anteil -1000 %	Anteil -1000 %
Bedingungen						
Kontakt				7360		
Druck				Paß 522-562		
Temperatur °C				25		
Durchsatz kg/Ltr.x.Std.				340		
Gas: 01 cbm/kg				0,5		
Versuchsdauer				2,0		
Eigenschaften spez. Gew./20°	0,736	0,673	0,786	0,756	0,676	0,786
A.P. I/Ia	34/36,5	49	24	34,5/34	58	24,5
" II	65,5	---	---	64	---	---
Siedebeginn	32	30	110	53	45	105
% - 70°	20	57,7	---	4	47,5	---
" - 100°	39	94	---	26,8	95,0	---
" - 120°	33,8	---	3	43,8	---	5
" - 150°	75	---	58,5	74,0	---	61,0
" - 180°	93,8	---	92,0	94,5	---	92,0
Endpunkt	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	0,20
A.P. -100/1000	48/25	---	---	---	---	---
Zusammensetzung						
Paraffine	42,0	---	26,5	54,0	---	46,9
Naphthene	7,5	---	10,0	13,4	---	12,0
Aromaten	28,0	ca. 8,5	41,0	32,5	---	41,0
Ungesättigte n. Jodz	22,5	25,5	22,5	0,1	0,1	0,1
Oktanzenahlen: Res.-Meth.	---	---	---	---	---	---
Mot.- "	ca. 75,2)	---	70	---	---	68
+ 0,12 Blei	---	---	---	---	---	---
Ofen 308 II Datum				28.7. 20-24h		

- 1) Offensichtlich leichte Anteile verlorengegangen.
- 2) Mittel des O.Z. der Kraackbenzine aus den einzelnen Fahrperioden (noch Angabe von Dr. Free): Eine Bestimmung der Oktanzahl des Sammelproduktes ergab nur 71. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß es sich hierbei um eine Fehlbestimmung handelt.

	Ausgangs- material Kraackbi aus P 189- Dieselöl 85-1702	Zugehö- rige leichte Anteile 1)	Berech- net: Kraackbi	Anfall- produkt	Benzin -1550	Rest- Benzin	Berechnet D.M.-M. mit ghm. leichten Anteilen	auf ge- 50 Vol.-% Aroma- ten 4) gestalt.
* von Kraack bzw. Abstreifer	60,2)	40,2)	100	100	96,3)	32,2		
Bedingungen: Kontakt				7360 Paß 522- 561				
Druck atü				20				
Temperatur °C				508				
Durchsatz kg/lxStd.				0,5				
Gas:Öl ccm/kg				1,0				
versuchsdauer				8				
Ausbeute:								
% Anfall					81,4			
C4-frei					18,0			
Gas C1-C4					0,6			
Koks								
% Gesamtanf./ E.o.P.				96,0				
Spez.Gew./20°	0,768	0,651	0,722	0,790	0,794	0,682		
A.P. I/Ia	30/30,8	58,1/-	---	-6,0ber.	-4,4	64,8		
" II	63	67,9	---	66	65,8	66,3		
Siedebeginn °C	90	25	---	50	23	39		
% - 70°	---	79	---	5	7	26		
- 100°	3	---	42	25	27	71	52,5	39,5
- 120°	37	---	---	46	49	87		
- 150°	80	---	---	80	89,5	---		
- 180°	---	---	---	95,5	---	---		
Endpunkt	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	aa.1	---		
A.P. -150/150°	---	---	---	-50/46 ber.	---	---		
Zusammensetzung:								
% Paraffine	---	---	---	26	27,5	84	---	---
% Naphthene	---	---	---	4	4,5	13,5	---	---
% Aromaten	aa.30	aa.8	aa.21	69	67,5	0,0	45,6	53
Unges. (n.Jodz.)	10	13	11	1,0	0,5	0,5		
Oktanzen:								
Res.-Meth.	---	90,71)	---	---	---	---		
Mot.- "	---	83,61)	---	---	---	63,7		
+ 0,12Blei	---	---	---	---	---	---		
O.Z. Mot. mit	---	stab:	---	---	---	---		
0% Arom. ger.	---	79,5	---	---	---	---	73,5	70,5
		im I.G.Mot.						
Ofen 308 II Datum				14.8.47				



Ofen 308 II

Tag 14.8.41

Produkt Ges.-Produkt red. 165°

11h - 17h

= 96,0 %

3 x 100 % SO<sub>2</sub>

1 x 100 % Propan

Temp. = 78°

Restbenzin - Untersuchung

Produkt	Gesamtprodukt	Raffinat (Restbenzin)	Extrakt
Gewicht %		33,5	66,5
Spez. Gewicht	0,798/15	0,686/15	0,871/15
Anilinp. I	- 4,4	+ 64,8	
" II	+ 65,8	+ 66,3	
Jodzahl			
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	---	---	
Mot.		63,7	
+ Pb		---	

- 1) Nach C.F.R.-Motor für nicht stabilisiertes Produkt  
0-% M. des stabilisierten Produktes im I.G.-Motor: 80,5 (berechnet)
- 2) Vom unstabilisierten 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.

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

spez. Gewicht	0,655/15	
Anilinpunkt I	58,1	
" II	57,9	
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°	
- 0	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 "	
Unge. KW	3,5 "	
Klopffarte (5642 H)	Res. 90,7 )	) nach C.F.R.-Motor
	Mot. 83,6 )	