

TITLE PAGE

7. Versuche über die Herstellung von aromatischen Benzinen aus Syntheseprodukten.

Experiments in the production of aromatic gasolines from synthesis products.

Frame Nos. 403 - 409

26. 9. 1941. Pr/Pf.

40.

J. M. M. 10

Versuche über die Herstellung von aromatischen Benzinen
aus Syntheseprodukten.

Stu

Ro

Zusammenfassung.

Die Rohchemie soll durch Kracken verschiedener Syntheseprodukte (Altpressprodukte der Paraffinsynthese, Cxosyntheseprodukte, Zwischenfraktionen der Schmierölsynthese) und anschließendes druckloses Aromatisieren der Krackbenzine in der Lage sein, aromatische Flugbenzine herzustellen (Bericht Dr. Oettinger v. 16.6.41).

Bei Nachprüfung der Möglichkeiten eines solchen Verfahrens ergab sich bisher, daß die aus derartigen Produkten in sehr guter Ausbeute erhaltenen Krackbenzine und Flüssiggase (Ausgangsprodukt war eine Zwischenfraktion der Propylen-Schmierölsynthese von Dr. Christmann) zwar stark ungesättigt sind, daß aber diese Benzine bei druckloser Aromatisierung unter Mitverarbeitung des beim katalytischen Kracken erhaltenen Flüssiggases, über Tonerde - Chrom (K 6915) bei 70 % Ausbeute ein nur wenig Aromaten enthaltendes Benzin liefern, dessen Jodzahl mit 160 (entsprechend ca. 63 % Olefine) für Flugbenzin noch viel zu hoch liegt.

Bei Verarbeitung des sehr leichten Krackbensins (spez. Gewicht = 0,684) zusammen mit dem Flüssiggas über Tonerde - Chrom tritt eine geringfügige Aromatisierung ein, wie es das Ansteigen des spez. Gewichtes auf 0,708 und des Brechungsindex nach der Aromatisierungsstufe erkennen läßt. Der Brechungsindex des aromatisierten Krackbensins entspricht einem Aromatengehalt von etwa 20 Gew. %.

Bei der Aromatisierung der Krackbenzine tritt infolge von Polymerisationen eine Heraufsetzung des Siedepunktes ein (von 160° auf 190°).

Ausführung.

Eine durch Polymerisation von Propylen (Dr. Bueren) erhaltene Gasölfraction mit den Siedegrenzen 205 - 340° und ca. 83 % Olefinen wurde über synthetischen Si-Al-Katalysator (K 6752) gekraakt. In einmaligem Durchgang wurden 48,8 % Benzine (K = 160°), 8,6 % C₃O₄ (Gasol) und 34,3 % über 160° siedende Anteile erhalten. Die Koks- + Gas- + Manipulationsverluste betragen 8,3 %.

Das sehr leichte (spez. Gewicht 0,684) und übersiedegerechte Benzol (68,5 % bis 100°) hatte die Jodzahl 227, entsprechend etwa 90 % Olefinen. Es war demnach fast rein olefinisch.

Das Flüssiggas enthielt 76 % Olefine. Der mittlere C-Gehalt war 3,95. Der C₃-Anteil betrug 39,5 Vol.%, der C₄-Anteil 55 Vol.%. Der Rest von 5,5 Vol.% bestand aus C₅.

Das Kraackbenzol wurde bei 470° und einem Durchsatz von 30 cc/100 cc Katalysator/Std. über K 6915 (α-Tonerde + 10 % Cr₂O₃) drucklos aromatisiert. Zusammen mit dem Kraackbenzol wurden pro Stunde 3 Ltr. des beim katalytischen Cracken erhaltenen Flüssiggases gefahren.

Neben 85,3 Gew.% Benzol (bezogen auf eingesetztes Benzol) wurden im 6 Std.-Cyklus 4 Ltr. Flüssiggas und 32,25 Ltr. Trockengas erhalten. Bezieht man die Benzolausbeute auf Benzol-Flüssiggaseinsatz so errechnet sich unter Berücksichtigung der zurückgehaltenen Menge Flüssiggas eine Ausbeute an Aromatisierungsbenzol von nur 70 Gew.%.

In der Aromatisierungsstufe war das spezifische Gewicht des Kraackbenzols von 0,684 auf 0,708, der Brechungsindex von 1,3995 auf 1,4153 angestiegen. Ein Vergleich der Siedekurven beider Benzine zeigt, daß durch die Aromatisierung in Gegenwart von Flüssiggas die unter 100° siedenden Anteile eine geringe Zunahme, die über 100° siedenden eine geringe Abnahme erlitten haben. Der Siedepunkt ist nach oben verschoben 95,5 % bei 160°). Der Olefingehalt ist, wie aus der Jod-Zahl hervorgeht, niedriger geworden, beträgt aber immer noch ca. 63 % (gegen 90 % vor der Aromatisierung). Die Differenz zwischen A.P. I und A.P. II gestattet deshalb keine Berechnung des Aromatengehaltes in der üblichen Weise

Nach dem Brechungsindex würde das aromatisierte Krackbenzin etwa 30 % Aromaten enthalten. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß die Olefine den Brechungsindex ebenfalls erhöhen. Das völlig aromatenfreie Krackbenzin hätte nach dem mit 1,3995 ermittelten Brechungsindex 13 % Aromaten. Bringt man diesen vorgetauschten Aromatengehalt in Abzug, so hätte das aromatisierte Krackbenzin nur $30 - 13 = 17$ % Aromaten. Dieser Wert ist jedoch wahrscheinlich zu niedrig, da der Olefingehalt des Krackbenzins durch die Aromatisierung von 90 auf 63 % abgesunken ist. Annähernd dürfte der Aromatengehalt 20 Gew.% betragen.

Das in der Aromatisierungsstufe erhaltene Flüssiggas bestand zu annähernd 65 Vol.% aus olefinischen und zu 35 % aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Die Bestimmung ist infolge schlechter Probenahme (zuviel N_2 im Gas) nicht einwandfrei. Das mittlere C war 3,2.

Zum Vergleich wurde ein zweiter Aromatisierungsversuch ohne Zusatz von Flüssiggas unter sonst gleichen Bedingungen gefahren. Die Ausbeute an aromatisiertem Benzin beträgt hierbei 76 Gew.%. Das Benzin hat das spez. Gewicht 0,7153, ist also etwas schwerer als das mit Flüssiggas zusammen aromatisierte (0,708). Die bis 100° siedenden Anteile haben stark, die über 100° siedenden schwächer abgenommen. Der Endpunkt ist auf 190° heraufgesetzt worden, was auf Polymerisation schließen läßt. Eine Jod-Zahlbestimmung wurde nicht ausgeführt.

Neben Benzin wurden bei diesem Versuch 1,65 Ltr. Flüssiggas und 19,6 Ltr. Trockengas erhalten.

Das Flüssiggas bestand zu etwa 45 Vol.% aus olefinischen und 55 Vol.% aus paraffinischen Anteilen. Der mittlere C-Gehalt betrug 2,7.

Dieser orientierende Versuch zeigt, daß eine drucklose Aromatisierung olefinischer Krackbenzine aus Syntheseprodukten zwar zu aromatenhaltigen Benzinen führt, daß aber andererseits der Aromatengehalt nicht so hoch ist, daß an eine Verarbeitung zu Hochleistungskraftstoff gedacht werden könnte. Wahrscheinlich wird die Ruhrchemie auf Grund ihrer speziell auf dieses Gebiet ausgerichteten Versuche inzwischen zu besseren Aromatisierungsergebnissen gelangt sein, dies dürfte aber immer noch nicht genügen, um auf dem angezeigten Wege Hochleistungsbenzin zu erzeugen.

Bei den Ergebnissen der katalytischen Krackung dieser Syntheseprodukte könnte man eher an eine selektive Polymerisation der olefinischen Anteile mit anschließender Hydrierung oder an eine Alkylierung denken, wenn die Ruhrchemie die Herstellung von Flugbenzin aufgenommen hat. Beide Wege würden dann zu 1-paraffinischen, aber nicht zu aromatischen Produkten führen. Eine Möglichkeit zur Herstellung hocharomatischer Benzine besteht nach unseren Versuchsergebnissen in der drucklosen Aromatisierung von n-Heptan, das man vielleicht in genügender Reinheit aus den Produkten der Fischer-Synthese herauscheiden könnte. Ob die so gewinnbare Menge Heptan genügen würde, um darauf eine Produktion von Aromatenbenzin aufzubauen, ist jedoch fraglich.

Unter Mitarbeit von:

gez. Free

Dr. v. Püner
Dr. Meier
Dr. Fürst
Dr. Scheiner.

3 Anlagen.

Propylen - Gasöl (Dr. Bueren)

Spez. Gew. = 0,812
A.P. = 87°
Jod-Zahl = 105 (83 % Olefine)
Beginn 205°
- 250° 23 %
- 300° 65 %
Ceten - Zahl = 26
Siedepunkt = unter - 50°

Ergebnisse der katalytischen Krackung von
Propylen - Gasöl.

Katalysator : K 6752
Temperatur : 370°
Durchsatz : 1,2 Vol./Vol./Std.
Dauer : 2 Stunden

Ausbeute:
—————

% B1 - 160°	48,8
% > 160°	34,3
% C ₃ O ₄	8,6
% Gas + Koks + Verlust	8,3
	<hr/>
	100,0 %

Zusammensetzung der Kraokprodukte.

a) Benzin - 1600

Spez. Gew. = 0,684

A.o.P. = 39°

Beginn 31°

- 40°	9,0 %
- 50°	17,0 %
- 60°	28,5 %
- 70°	39,5 %
- 80°	50,0 %
- 90°	59,5 %
- 100°	68,5 %
- 110°	75,0 %
- 120°	83,0 %
- 130°	88,0 %
- 140°	93,0 %
- 150°	96,0 %

B = 160°/96,5 %

Jod-Zahl = 227

(90% Olefine)

Brechungsindex = 1,3995

b) 1600

Spez. Gew. = 0,807

A.o.P. = 64°

Beginn 178°

- 200°	20 %
- 225°	43 %
- 250°	60 %
- 275°	74,5 %
- 300°	87,0 %
- 325°	94,0 %

B = 350°/98,5%

c) C₃O₄ - Vergasung

33,2 % C₂H₆

6,4 % C₃H₈

32,4 % C₄H₈

22,4 % C₄H₁₀

5,6 % C₅

Techn. Analyse

75,8 % CmHn

24,2 % KW

Mittl. C = 3,95

Anlage 3.

Drucklose Aromatisierung über K 6915 (100 cc)

409

Temperatur	470°	} Einspritzung: 50 cc Krackbi/Std. = 180 cc in 6 Std. (d = 0,684)
Durchsatz	0,3 Vol./Vol./Std.	
Dauer	6 Std.	

Ausbeuten: =====	a) mit 3 Ltr. C ₃ O ₄ /Std. von kat. Krackung	b) ohne Gaszusatz
Aromat. B1	148 cc (d = 0,708)	131 cc (d = 0,715)
C ₃ O ₄	4 Liter	1,65 Liter
Trockengas	32,25 Liter	19,6 Liter
<u>Benzin-</u> <u>Eigenschaften:</u>		
Spez. Gew.	0,708	0,715
ApPo I	24,8°	27,5°
ApPo II	76,0°	—
Jod-Zahl	160 (65% Olefine)	—
Beginn	28°	40°
- 50°	22 %	45 %
- 70°	42,5 %	25,5 %
- 100°	67,5 %	60,0 %
- 120°	79,5 %	75,5 %
- 150°	92,0 %	93,0 %
- 180°	—	97,0 %
E	160°/95,5 %	190°/98,5 %
Brechungsindex	1,4153	1,4135
<u>C₃-C₄-Vergasung</u>	(ungenau)	
Cm Hn	64 Vol. %	45 Vol. %
KW	36 Vol. %	55 Vol. %
Mittl. O	3,2	2,3

Abschrift.

H. St. Petersp. 10.
zur Überprüfung.

I.G., Büro Sparte I.

Patentabteilung,

Indwighamafen an Rhein.

Berlin N.W. 7,
Unter den Linden 78.

Dr. H1/53

19. November 1941.

Wie wir gelegentlich erfahren, beabsichtigt die Ruhrchemie, gemeinsam mit Geheimrat Franz Fischer für die Weiterverarbeitung der Syntheseprodukte des katalytischen Crackverfahrens zur Anwendung zu bringen. Es ist anzunehmen, dass als Kontakte Aluminiumsilikate verwendet werden sollen, vielleicht mit Zusatz von Chrom oder Kobalt.

Wir bitten Sie um Prüfung, wieweit die Ruhrchemie bei einer solchen Arbeitsweise gegebenenfalls von Schutzrechten der I.G. abhängig ist unter Berücksichtigung der uns aus dem katalytischen Crackvertrag resultierenden Patentrechte der ausserdeutschen Ölgesellschaften.

ges. Ringer

D. a. Dir. Dr. Bützfisch
Hochdruckversuche, Lu.
Dr. Herold, Lenn.