Gewichts-% Aromaten im Benzin bis 150°

GG 1139

Durchsatz 0,5

Steinkohlenarbyd Mittelöl

Synthet. Al-Silikat

mV

Gewichts-% Aromaten im Schwerbenzin 150-180

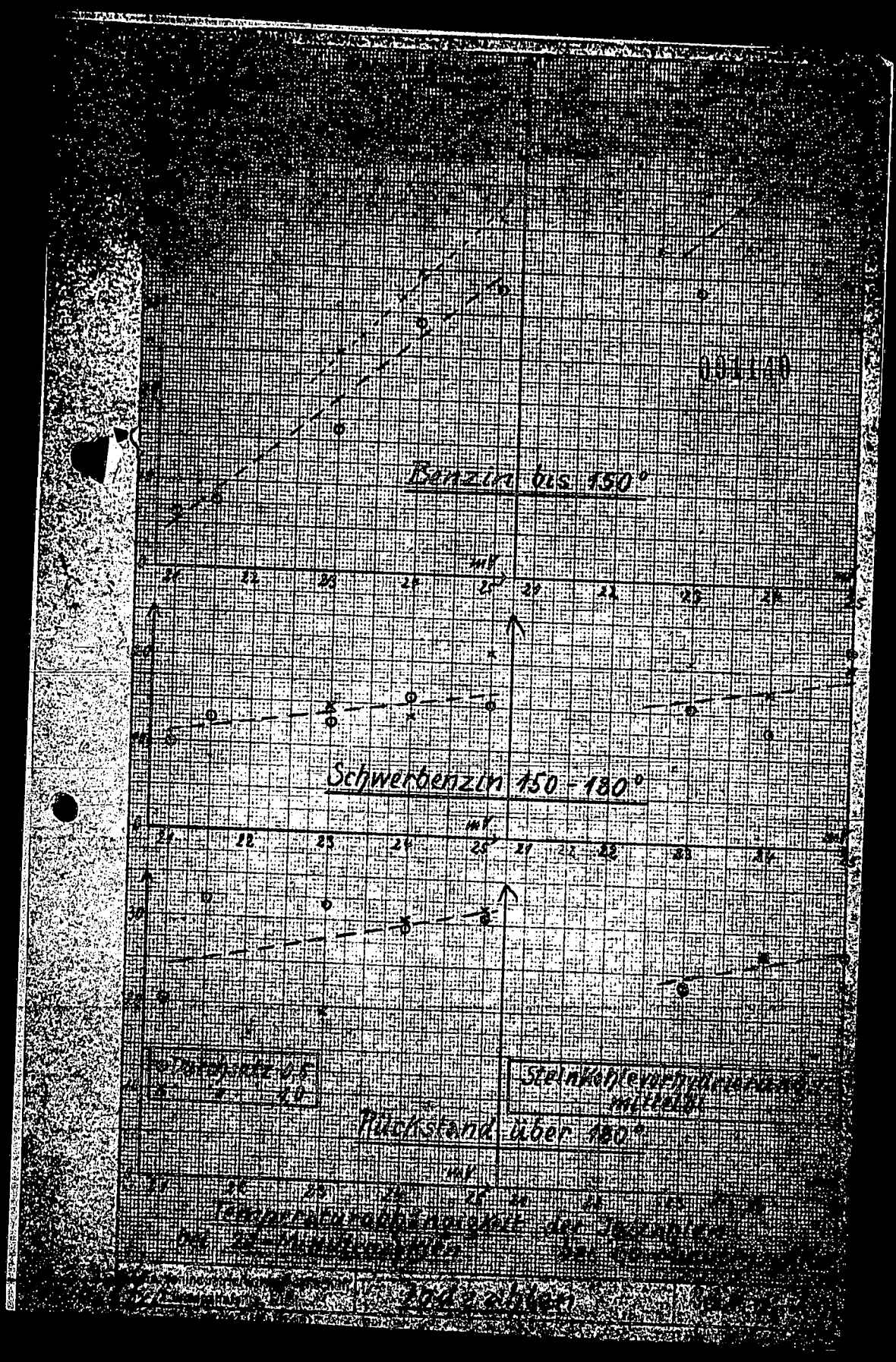
Anilinpunkt des Rückstandes über 180°

Temperaturabhängigkeit der Aromaten und des Anilinpunktes bei 50-Minuten-Zyklen

bei 60-Minuten-Zyklen

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein

Aromaten u. Anilinpunkt Verf. 2


Benzin bis 150°
Schwerbenzin 150-180°
Rückstand über 180°

Motormethode + 0,12 % Pb

Oktanzahlen der Benzine - 150° (unstabilisiert)

Motormethode

Motormethode + 0,12 Pb

Schwerbenzine 150-180°

Synth. Paraffinöl

Motormethode

Durchsatz 0,5
" 4,0

Steinkohlevorhydr. Mittelöl

Cetanzahlen der Mittelöle >180°

Industrie-Aktiengesellschaft
Duisburg-Rhein

Fig. 1
Anilinpunktskurven von C10-C18-Kraftstoffen + mittelölen
20-Minutenzyklen
Durchsatz 2,5

Fig. 2
60-Minutenzyklen
Durchsatz 0,5

Ausgangsöl
Pl 494-B-Mi 51
(Steink. Korbyl)

Ausgangsöl
Pl 494-B-Mi 51
(Steinkohlenöl)

Kontakt 6758
zum Vergleich

23 mV
24 mV
23 mV
24 mV

Anilinpunkt °C

Zeit in Min.

Anlaufkurven von 6108 Kraftbenzinen + -mittelölen

Fig. 3 60-Minutenzyklen Durchsatz 1,0

Ausgangsöl P1494-B-M'öl [Steink. Vorhyd.]

23 mV

24 mV

25 mV

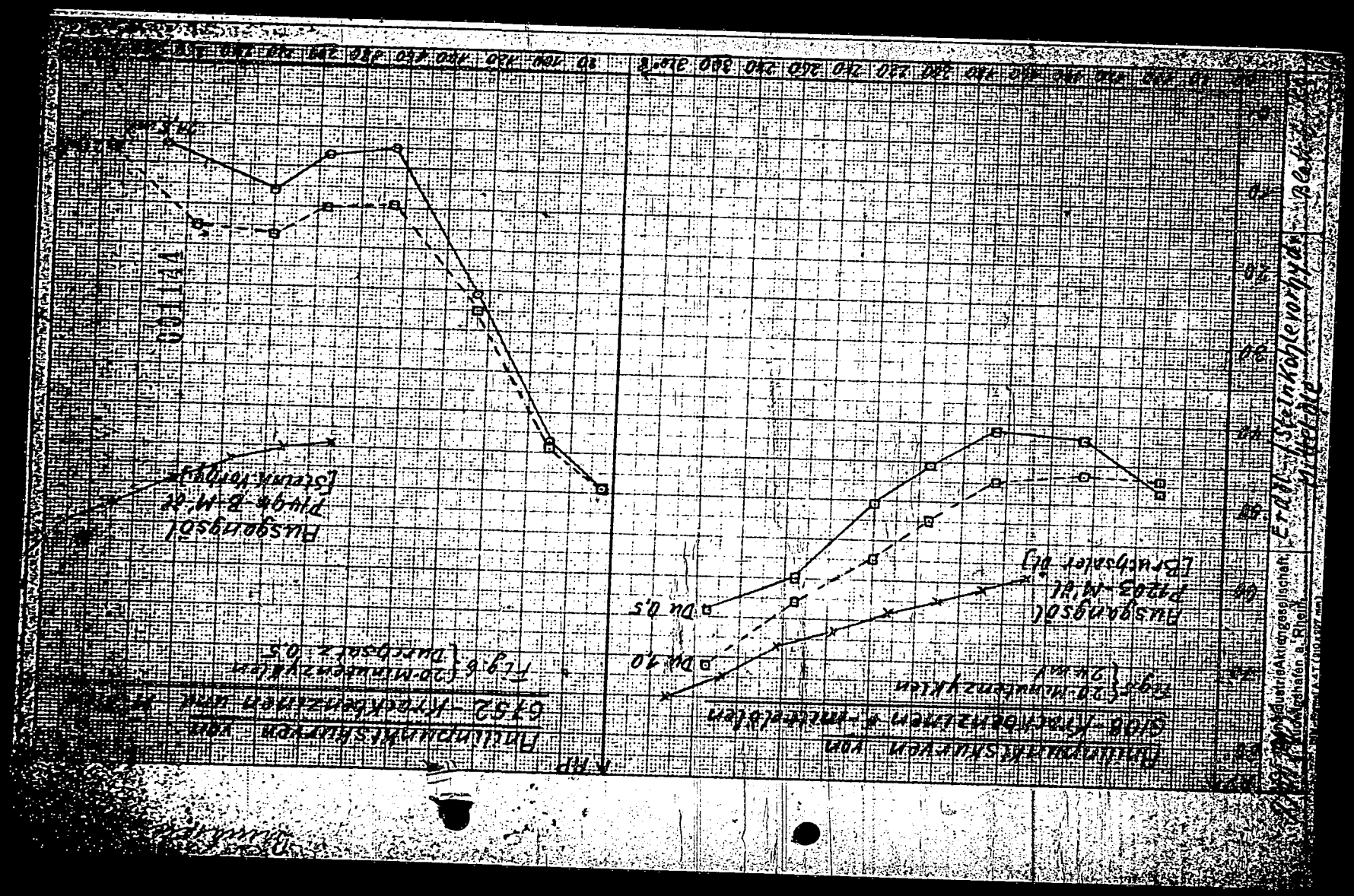
25 mV, Du 0,5 z. Vergl.

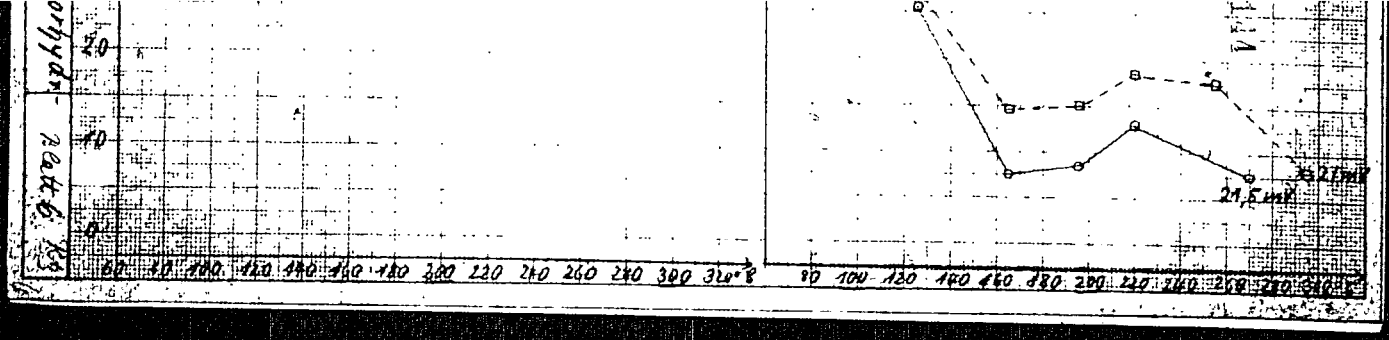
Fig. 4 60-Minutenzyklen Durchsatz 1,0

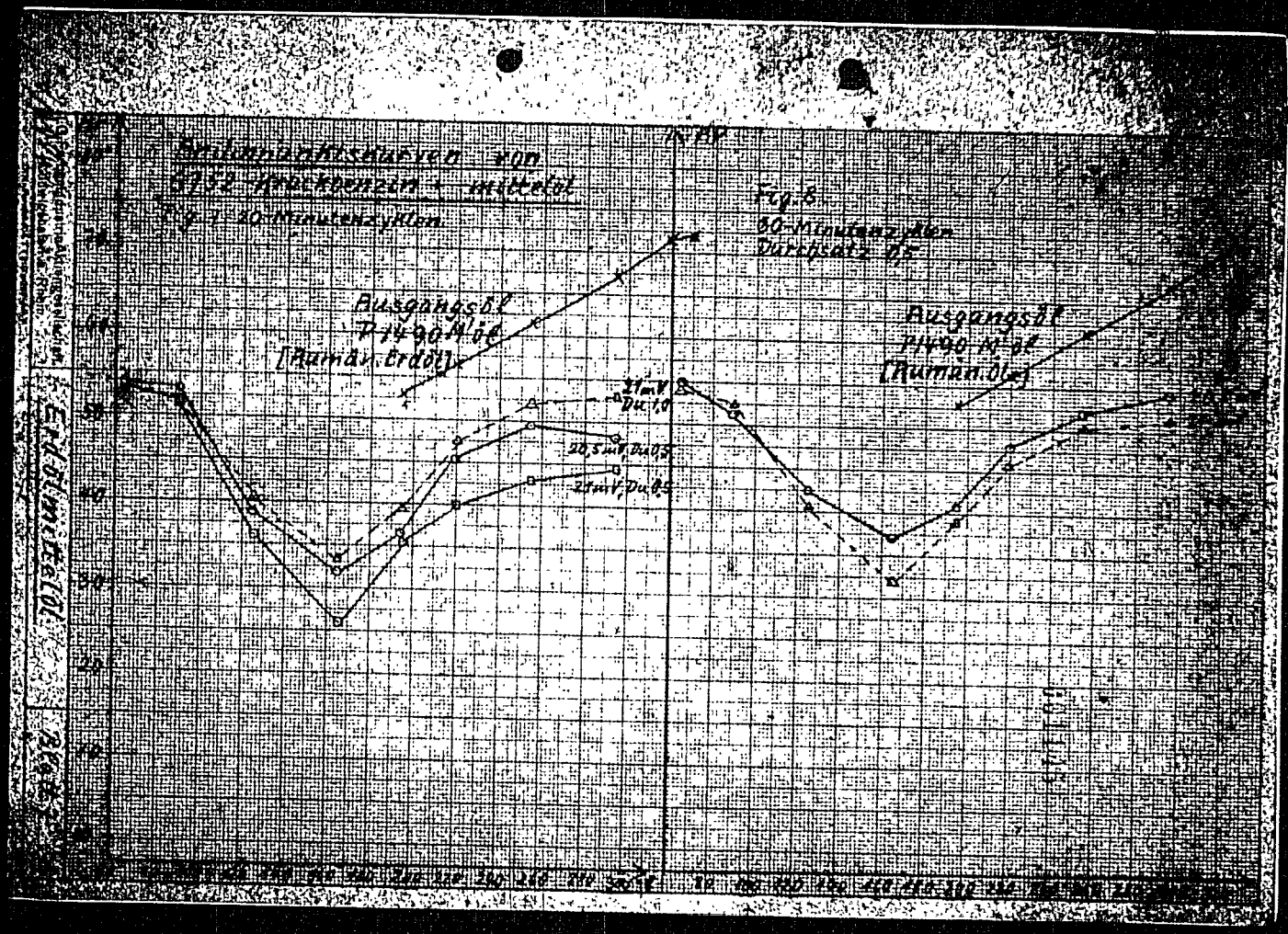
Ausgangsöl P1494-B-M'öl [Steink. Vorhyd.]

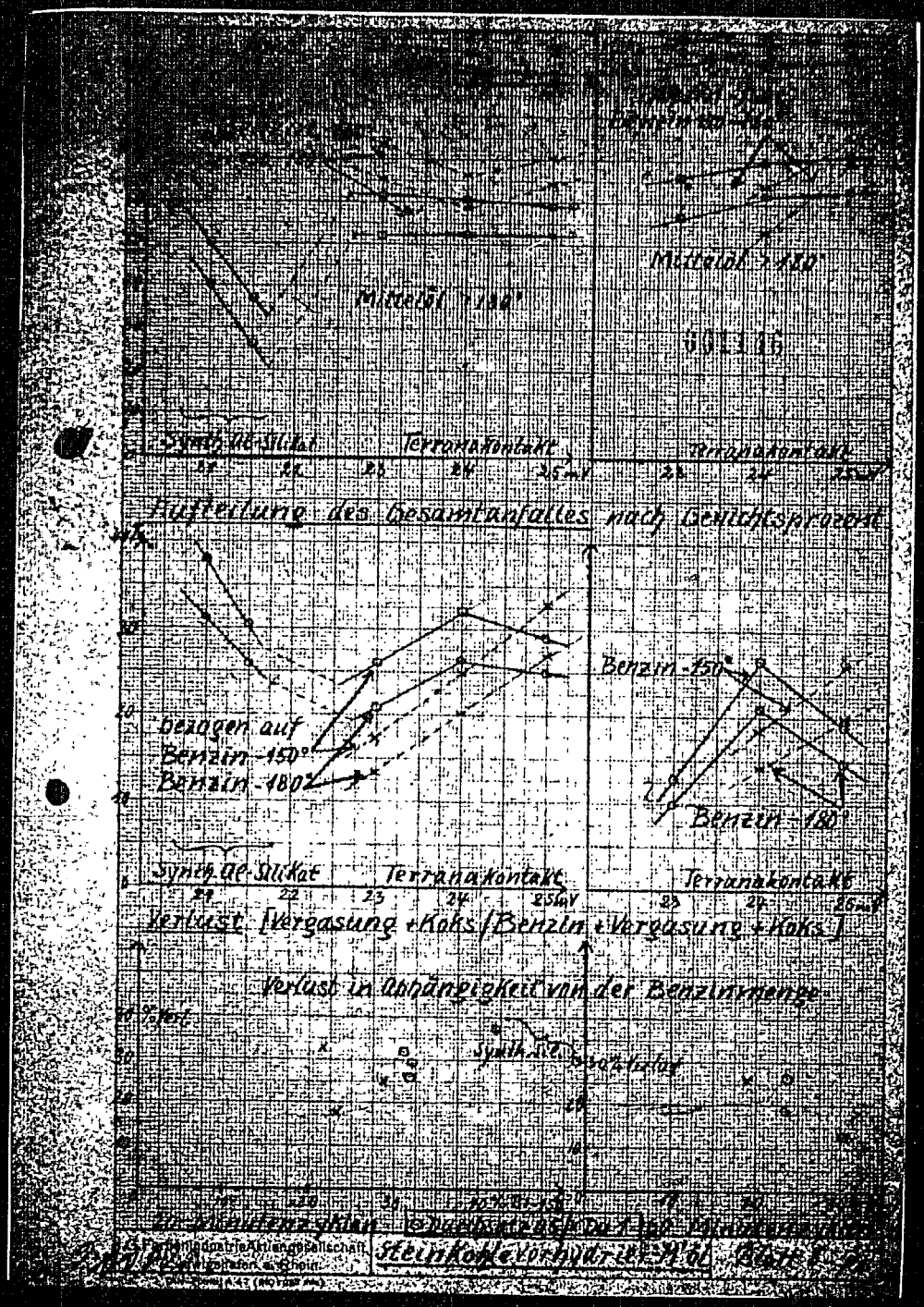
25 mV, Du 0,5 z. Vergl.

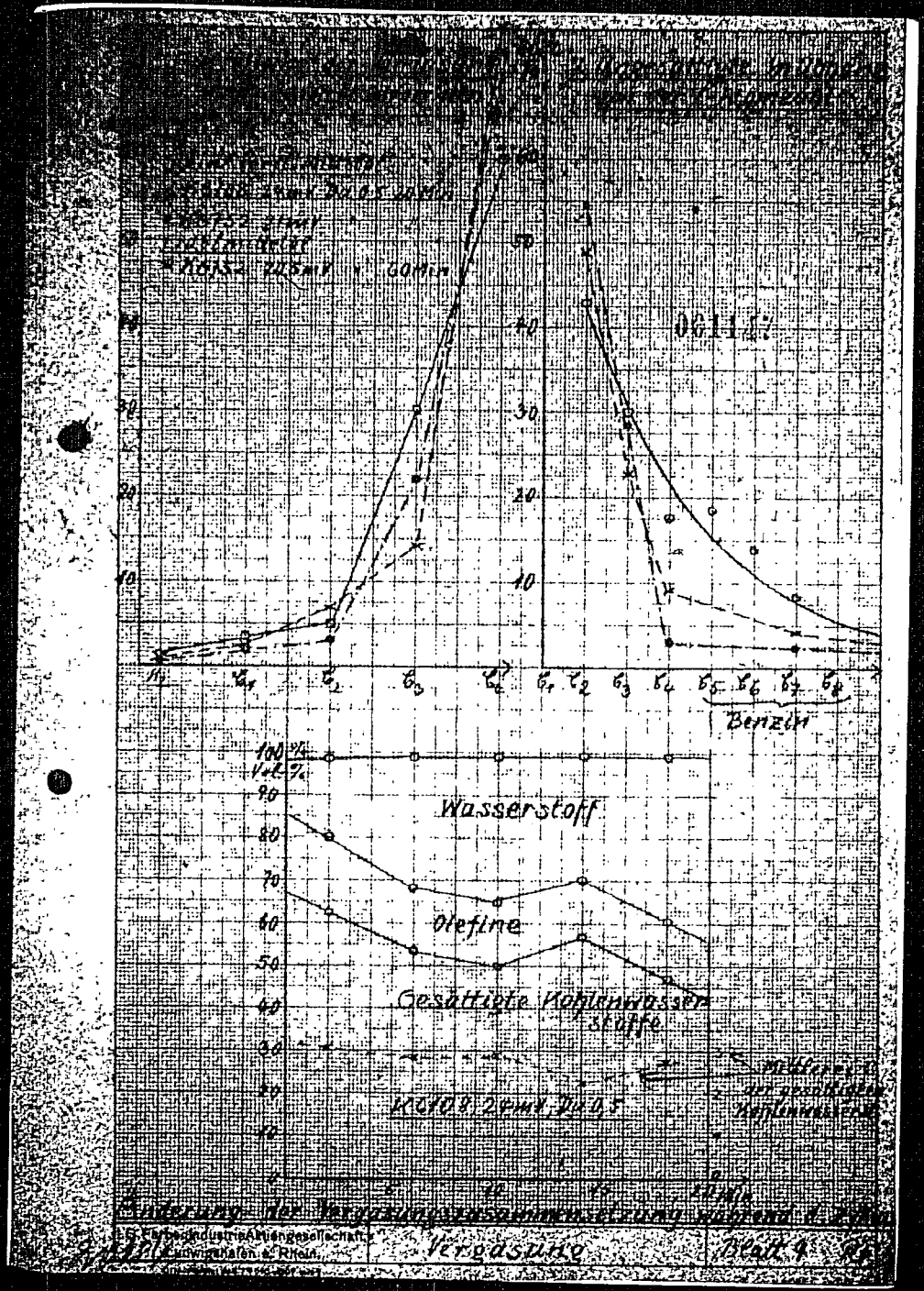
Steinkohlenverzuckerungs-Mittelöl 340/445 °C

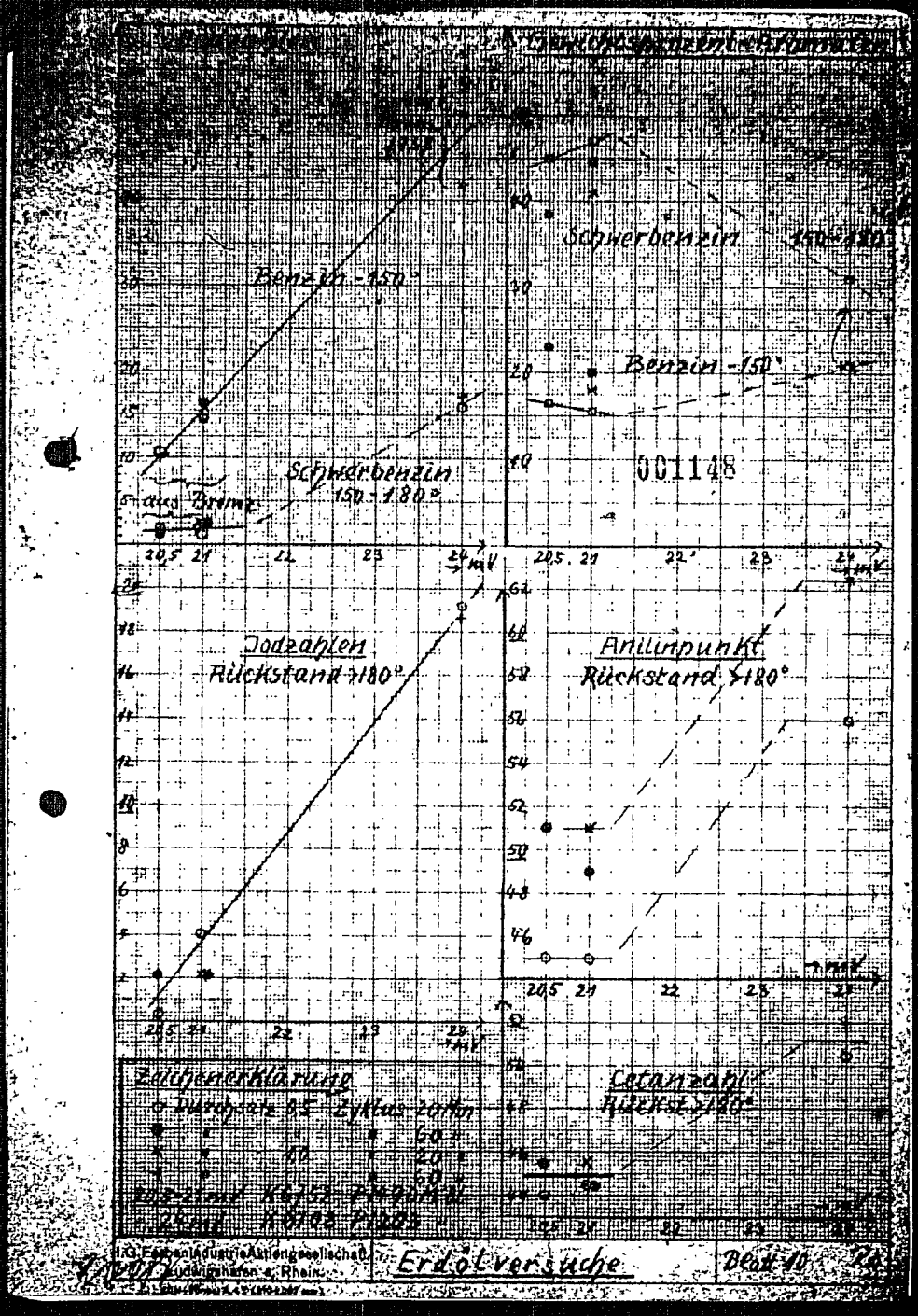


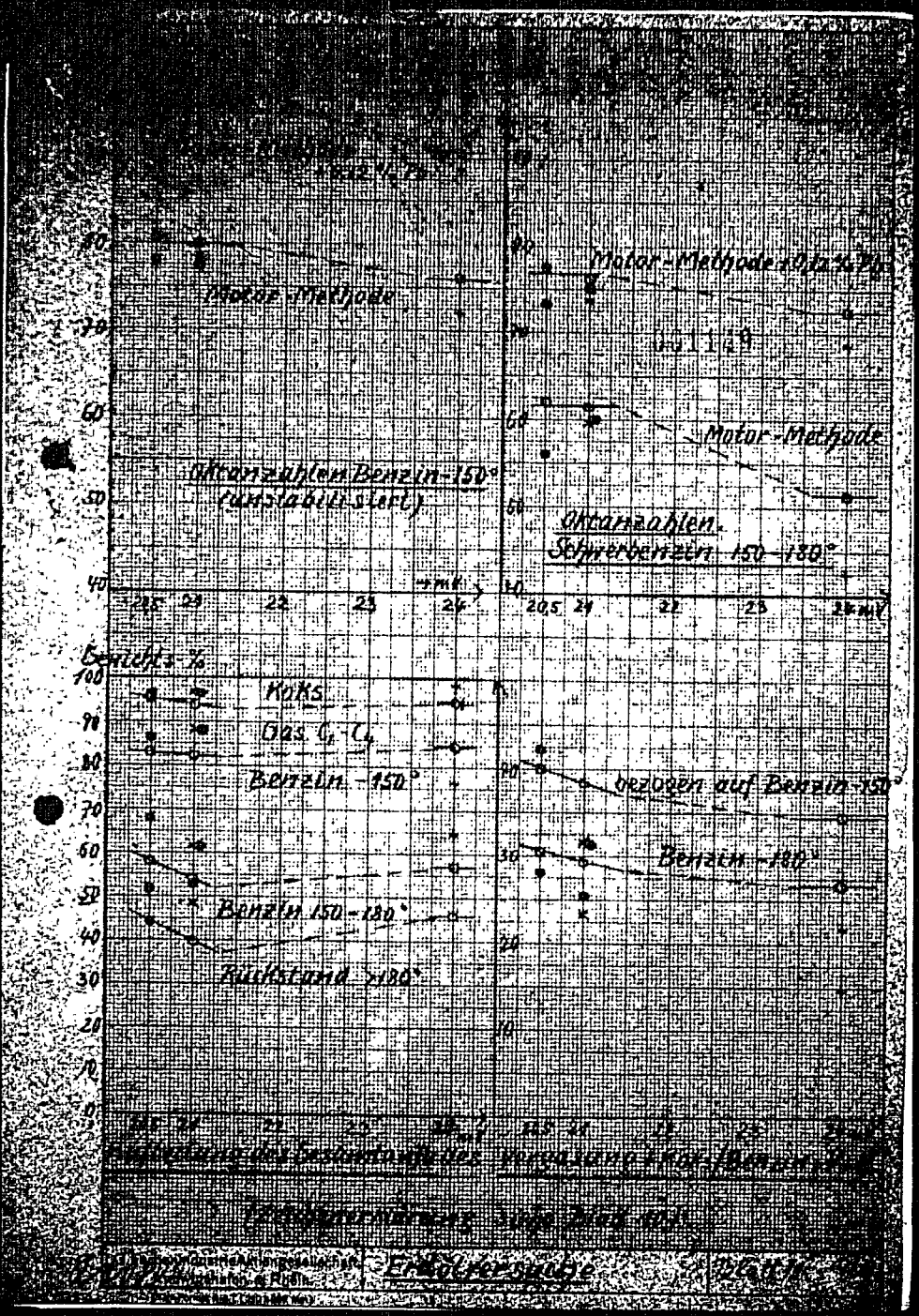

Fig. 6
Fig. 7
21,5 mV


Fig. 8
30-Minutenzyklen
Durchsatz 0,5
Ausgangsöl
Rumän. Öle
21mV
Du 1,0
20,5mV, Du 0,5
23mV, Du 0,2


Mittelöl >180°
Mittelöl >180°
Synth. Ac. Stickst
Terranakontakt
Terranakontakt
Aufteilung des Gesamtanfalles nach Gewichtsprozent
bezogen auf
Benzin -150°
Benzin -180°
Benzin -150°
Benzin -180°
Synth. Ac. Stickst
Terranakontakt
Terranakontakt
Verlust [Vergasung + Koks / Benzin + Vergasung + Koks]
Verlust in Abhängigkeit von der Benzinmenge
Synth. Ac.
Steinkohlevorhydr. ü. Mittelöl


Benzin
Wasserstoff
Olefine
Gesättigte Kohlenwasser stoffe
Vergasung


Benzin - 150°
Schwerbenzin 150-180°
Jodzahlen
Rückstand +180°
Anilinpunkt
Rückstand +180°
Cetanzahl
Rückstand +180°
Zeichenerklärung
Erdölversuche
001148


Motor-Methode
Oktanzahlen Benzin -150° (unstabilisiert)
Gewichts %
Koks
Gas C_3 - C_4
Benzin -150°
Benzin 150 - 180°
Rückstand >180°
Oktanzahlen Schwerbenzin 150 - 180°
Motor-Methode
bezogen auf Benzin -150°
Benzin -180°
Ergebnisse der Destillation des Vergasungs-Kohle-Benzins
Ergebnisse

001150

Bag 2075

Item 41-562

Recovery of Unsaturated Cracking Gases from Hydrogen-Rich Middle Oils

(18) 13. II. 1941. Hoff.

H/273/156 001151

Gewinnung von ungesättigten Kracksäuren aus wasserstoffreichen Mittelölen.

Zusammenfassung.

In einem 1-Ltr.-Ofen wurden einige orientierende druckl. Versuche in 90 min.-Zyklen mit verschiedenen Kontakten durchgeführt mit dem Ziele, ungesättigte Gase mit hohem mittleren C zu erzeugen. Dabei ergaben sich einige charakteristische Unterschiede der verwendeten Kontakte. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Werte der mit den geprüften Kontakten erhaltenen Ergebnisse bezogen auf eine Erzeugung von 10 % ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe auf Ausgangsmaterial einander gegenübergestellt.

Tabelle.

Kontakt	Kein Kat.	CaO	MgO	akt. Tonerde	Terrana gepillt	Terrana strang-gepreßt
Für 10% gasförmige Olefine auf Anfall.						
Temp. °C	(605)	605	550	545	570	540
Gew.% gesätt. Gase	--	6,9	7,0	5,1	11,6	7,8
" " Benzin -180°		25	21	17	21	21
" " M'Öl >180°		55,8	57,1	63,6	50	53,8
" " Koks		2	4	2,5	6,5	7
Mittl. C der ungesättigten Gase	(3,0)	2,1	2,8	3,2	2,9	3,1
gesättigten Gase	1,4	1,2	1,5	1,3	1,9	2,0
A.P. Benzin -180°		13	18	82	20	30
" M'Öl 180°-		50	36	37	49	39

Ø Kp 16 600, Gr + Pr: 4 mm;
Fuchs, 21.3.

Demnach (Kat. Nr. 10 a) [illegible] Aktivität 800, aktive Tonerde 1000, [illegible] Terrana [illegible]. Bei Kieselgur (Kat. Nr. 10 b) ist stranggepreßte Terrana bei gleichem C-Gehalt am aktivsten (vgl. Anlage 3). Aktive Tonerde zeichnet sich vor den übrigen Kontakten vor allem durch ein hohes mittleres C der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe und ein Minimum an unerwünschten Nebenprodukten (gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe + Koks) aus. Ein Nachteil dieses Kontaktes besteht in der geringen Produktion an Benzin -180°, und, falls eine Rückführung des B-Mittelöls erwünscht ist [1], in dem tiefen Anilinpunkt des B-Mittelöls.

Bei weiterer Verfolgung des Problems wäre vor allem der Einfluß der Zyklusdauer zu prüfen. Es ist anzunehmen, daß bei kürzeren Zyklen vor allem mit Terrana günstigere Ergebnisse erreicht werden. An Kontakten erscheinen vor allem a. Tonerde + Zusätze und Terrana + Zusätze erfolgversprechend.

In einem 1-Ltr.-Ofen wurden einige orientierende Versuche zur Klärung der Frage durchgeführt, welche Kontakte sich für die Erzeugung von ungesättigten Gasen, insbesondere Propylen und Butylenen, durch druckl[illegible] Krackung von wasserstoffreichen Mittelölen besonders eignen. Die Versuche wurden bei einem Durchsatz von 0,5 kg/Ltr. x Std. und drei verschiedenen Temperaturen (500, 550 und 600°C) in der Weise durchgeführt, daß jeweils eine halbe Stunde nach Beginn des Versuches eine Gasanalyse eine Stunde lang angehängt und danach der Ofen auf Regeneration mit N_2 und Luft umgestellt wurden.

Die Versuchsergebnisse sind in den Anlagen 1 und 2 enthalten. Die wichtigsten Werte sind in den Kurvenblättern 1 und 2 in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch aufgetragen.

---

1) Wenn z.B. keine Druckhydrierungsanlagen zur Weiterverarbeitung vorhanden sind.

001053

Es ergeben sich somit folgende allgemeine Gesetzmässigkeiten:

Mit steigender Temperatur nimmt vor allem die Ausbeute an Gas + Koks zu, während die Benzinmenge im allgemeinen nur wenig ansteigt. Lediglich beim K 1105 (CaO) und K 1104 (MgO) ist eine stärkere Zunahme der Benzinanteile - 180° festzustellen.

Die Anilinpunkte des anfallenden Benzins und Mittelöls fallen mit steigender Temperatur stark ab. Bei K 1104 (MgO) und K 6922 (aktive Tonerde) beträgt dieser Abfall bei einer Temperaturerhöhung von 100°C etwa 50 Punkte.

Der Prozentgehalt (gewichtsmässig) des anfallenden Gases an Ungesättigten ist praktisch temperaturunabhängig. Eine Ausnahme hiervon macht HF-behandelte Terrana bei der der Prozentgehalt des gebildeten Gases an Ungesättigten bei einer Temperatursteigerung von 500° auf 550°C von 50 auf 20 % abfällt. Das mittlere C des ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. Während eine Temperaturerhöhung beim thermischen Kracken und bei Verwendung von MgO eine Erhöhung des mittleren C der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zur Folge hat, nimmt es bei Verwendung von C 40 und Terrana mit steigender Temperatur etwas ab und hat bei Verwendung von aktiver Tonerde ein Maximum bei etwa 550°C.

Um die Kontakte hinsichtlich ihrer Eignung für die Herstellung von ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen genauer beurteilen zu können, sind in Anlage 3 für die Erzeugung von 5, 10 und 15 Gew.% ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe bezogen auf Ausgangsmaterial die hierfür benötigten Temperaturen, ferner die anfallenden Mengen an Benzin, Mittelöl, Koks und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie einige Eigenschaften der erzeugten Produkte aus den Versuchsdaten berechnet. In Kurvenblatt 3 sind für die Erzeugung von 10 % ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen die wichtigsten Werte graphisch aufgetragen.

Demnach ergeben sich folgende Unterschiede der geprüften Kontakte:

Unterhalb 550°C ist stranggepresste Terrana in Bezug auf Aktivität der beste Kontakt. Gepillte Terrana benötigt in

Vergleich hierzu eine um ca. 30° höhere Temperatur. Oberhalb 350°C sind a. Tonerde und MgO am aktivsten. Bei Verwendung von CaO ist die gleiche Temperatur erforderlich wie beim thermischen Kracken.

Das größte mittlere C der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe wird bei Verwendung von a. Tonerde erhalten: Bei Erzeugung von 10 % ungesättigter Kohlenwasserstoffe beträgt es 3,2 gegenüber 2,1 - 3,1 bei den übrigen Kontakten.

Die kleinste Menge unerwünschter Nebenprodukte (gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe und Koks) wird ebenfalls bei Verwendung von aktiver Tonerde erhalten. Bei Erzeugung von 10 % ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe z.B. ist die Menge an gesättigtem Gas + Koks bei a. Tonerde 8,6 % gegenüber 8,9 bis 18,1 % bei den übrigen Kontakten. Allerdings ist das mittlere C der gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe bei a. Tonerde am kleinsten, d.h. im Gase sind weniger Propan und Butan enthalten als dies bei den übrigen Kontakten der Fall ist.

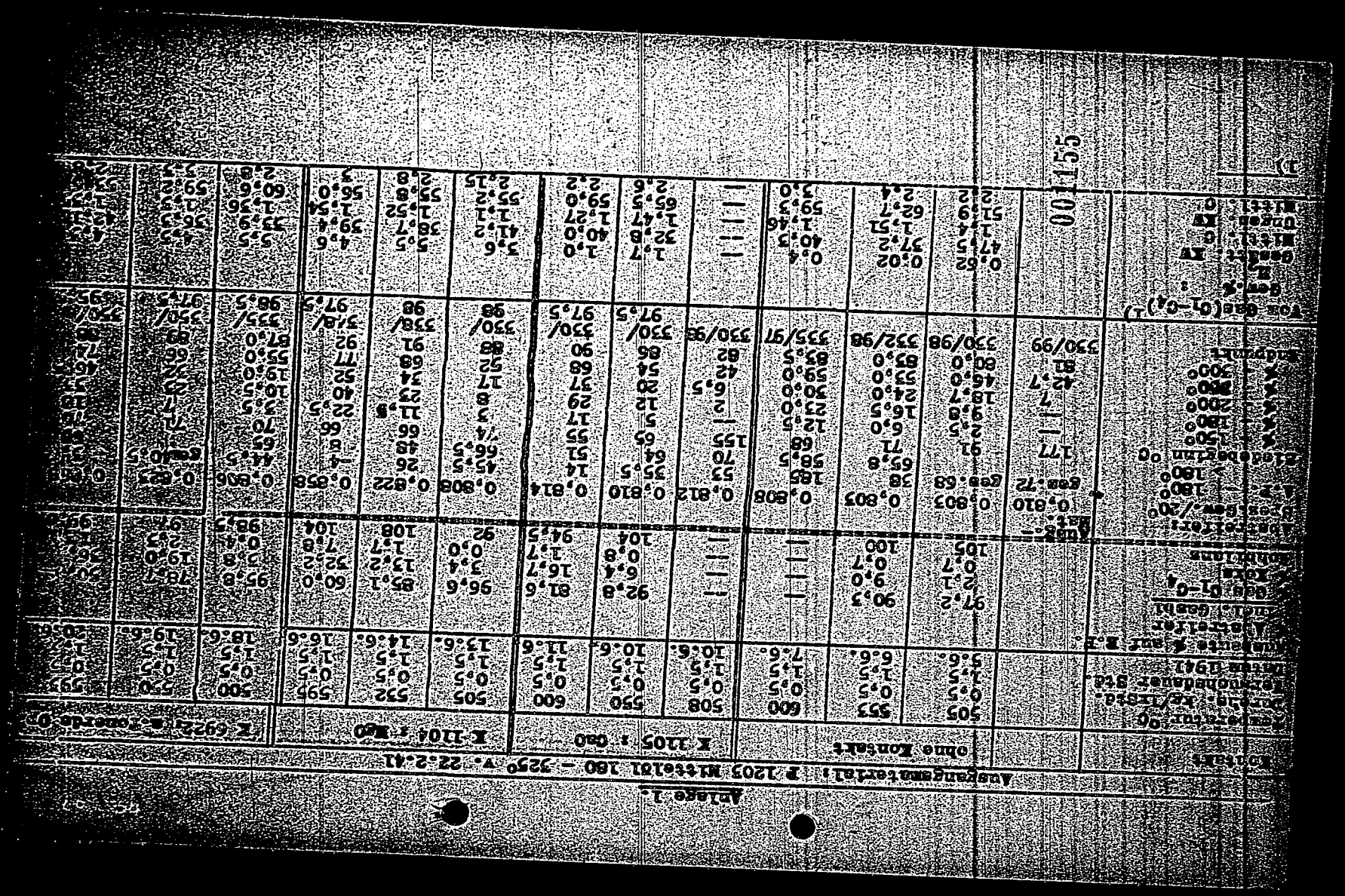
Die Ausbeute an Benzin - 180°C ist bei a. Tonerde am kleinsten, bei CaO am größten: (17 % gegen 25 % bei 10 % Umsatz zu ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen).

Auch hinsichtlich der Qualität des erzeugten Benzins und Mittelöls bestehen einige charakteristische Unterschiede. Bei 10 % Umsetzung zu ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind die Anilinpunkte von Benzin und Mittelöl bei MgO 18 und 36, bei a. Tonerde 22 und 37 , bei gepillter Terrana 20 und 49 und stranggepreßter Terrana 30 und 59. Nur die B-Mittelöle der beiden letzten Kontakte dürften für eine Rückführung in Frage kommen. Die B-Mittelöle der übrigen Kontakte dagegen könnten als geeignete Ausgangsmaterialien für die Benzinierung bei 250 atm verwendet werden.

gez. Nonnenmacher

Gemeinsam mit:
Dr. Donath
" Reitz
" Meier.

3 Tabellen,
3 Kurvenblätter.



Anlage 2:

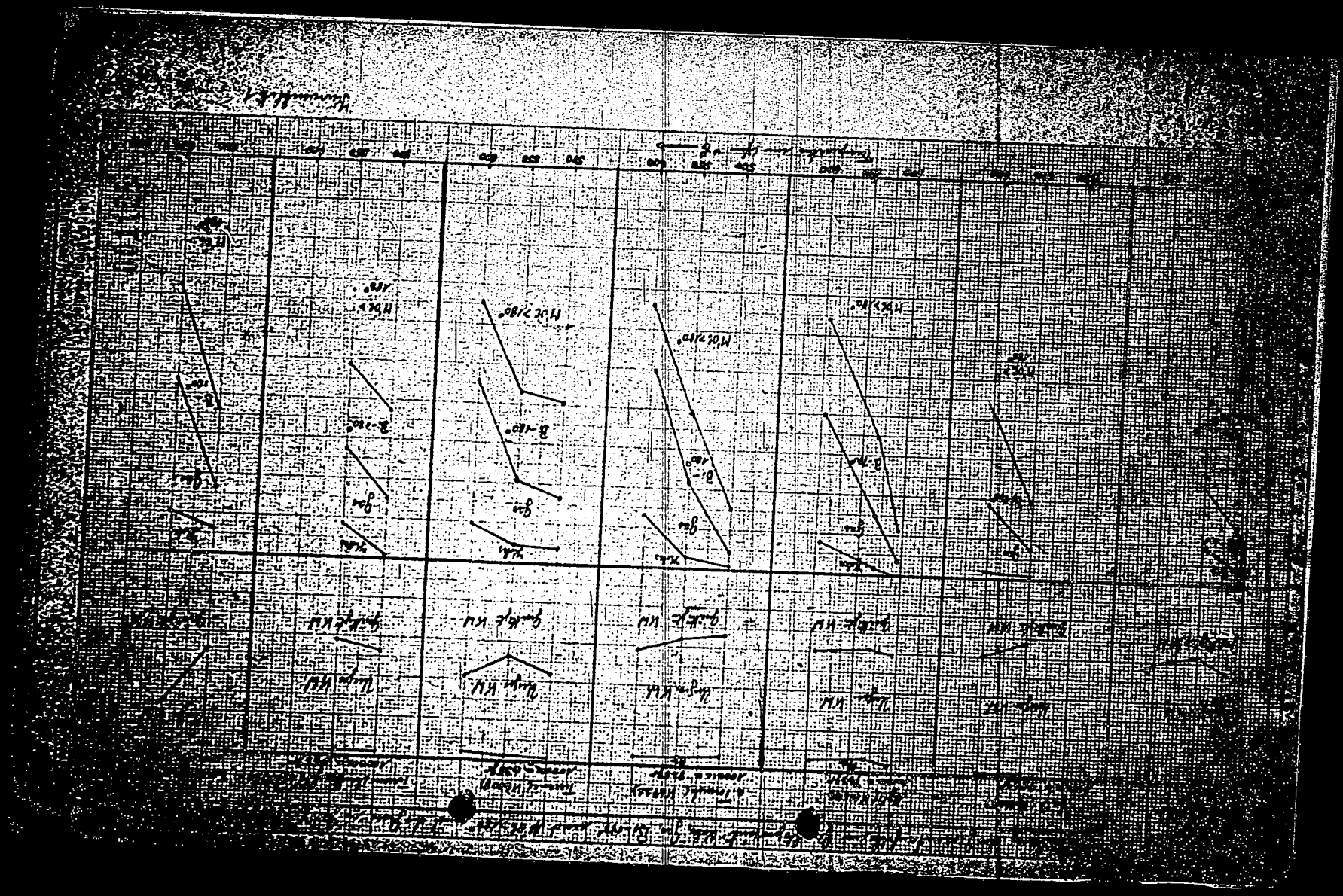
Ausgangsmaterial: P 1205 Mitteöl 180 - 330° v. 5.8.41

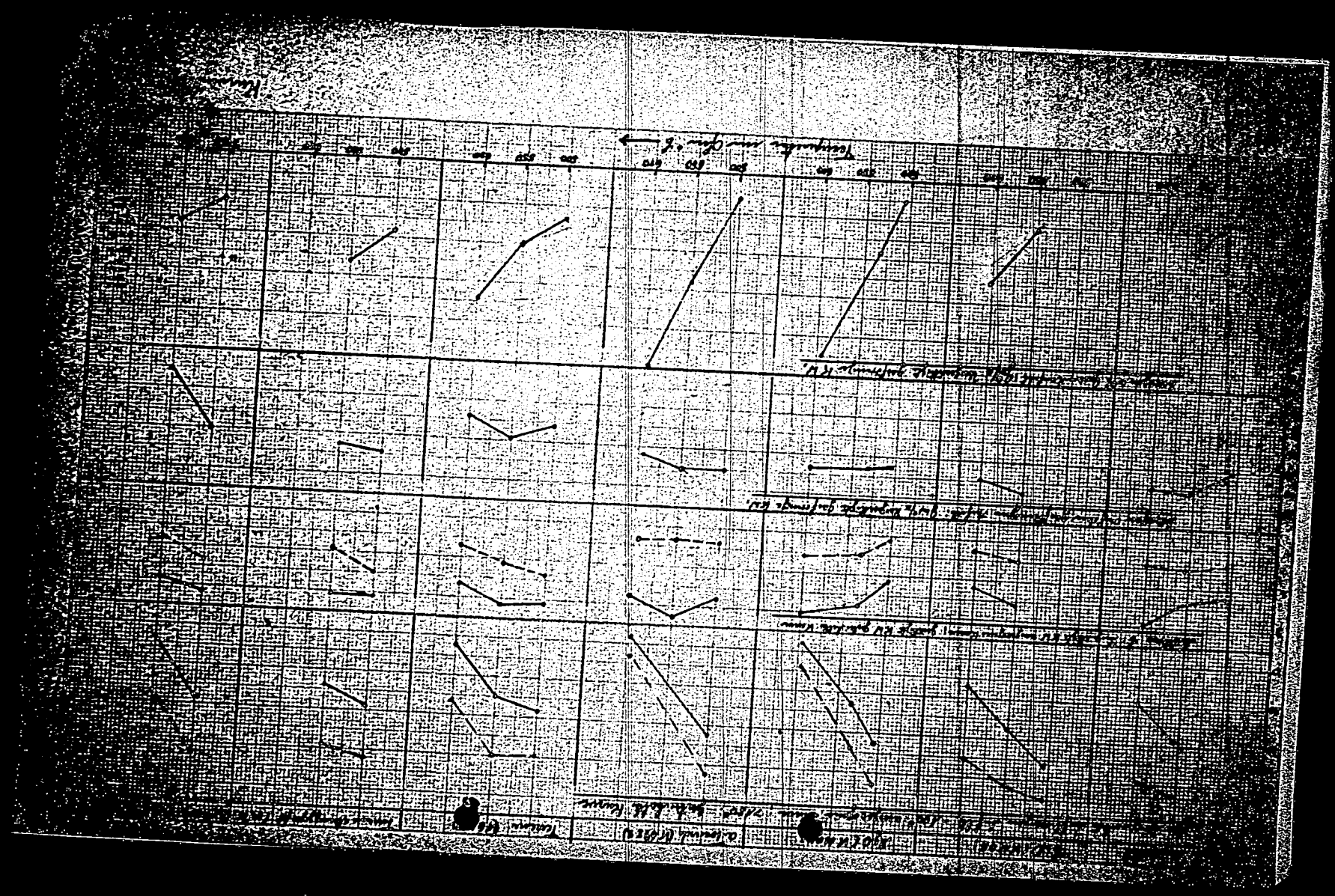
Kontakt		K 6108			8475 = 6108		strang-gepreßt	6109	
Temperatur °C		500	550	600	500	550		500	550
Durchsatz kg/l x Std.		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5
Versuchsdauer Stdn.		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5		1,5	1,5
Datum 1941		3.9.	4.9.	5.9.	8.9.	9.9.		13.9.	14.9.
Ausbeute % auf E.P.									
% Abstreifer		83,7	79,4	54,4	85,0	72,8		85,9	56,6
% Gas		13,0	16,3	36,0	14,3	19,0		9,8	33,2
% Koks		3,3	4,3	9,6	0,7	8,2		4,5	10,2
Kohlbilanz		101	100	95	90	106		102	97
Abstreifer:	Ausg.-Material								
Spez. Gew./20°	0,814	0,798	0,808	0,844	0,800	0,806		0,796	0,830
Anilinpunkt -180°	} 72,7	37/59,5	30/59,5	4,5/32	37,5/62	27,3/59		38,5/65	6,5/32,8
>180°									
Siedebeginn °C	171	53	58	68	52	52		38	54
% - 150°	—	15,5	14,5	18,5	13,5	14,5		14	22
% - 180°	—	29	28	36	26	30		24	42
% - 200°	12,5	39,5	39,5	49	35	41		34	54,5
% - 250°	56,5	64,5	64,0	71,0	61	65		59	78
% - 300°	75,5	89,0	88,5	88,0	87	89		84	92
Endpunkt	338/98,5	346/97	341/98	358/96,5	342/96,5	325/97		336	330
Jodzahl	—	—	68	92	72,5	78,2		93,5	—
Vom Gas Gew.-% H_2		2,1	2,6	3,5	2,2	2,3		2,8	1,2
% gesätt. KW		56,3	47,7	58,4	46,9	42,0		48,4	76,6
davon % C_3-C_5		32,0	35,7	47,4	29,2	32,0		28,0	57,0
% C_4		23,3	12,0	11,0	17,7	10,0		20,4	19,6
Mittl. C		2,36	2,1	1,7	2,48	1,91		2,37	1,79
% unges. KW		40,6	45,7	38,1	50,9	55,7		48,8	22,2
davon % C_2		8,0	8,5	15,8	7,6	10,7		7,6	8,0
% C_3		11,2	13,2	9,8	17,7	18,2		9,0	4,8
% C_4		22,4	28,0	12,5	25,6	26,8		22,2	9,4
Mittl. C		3,11	3,18	2,67	3,09	3,08		3,11	2,8

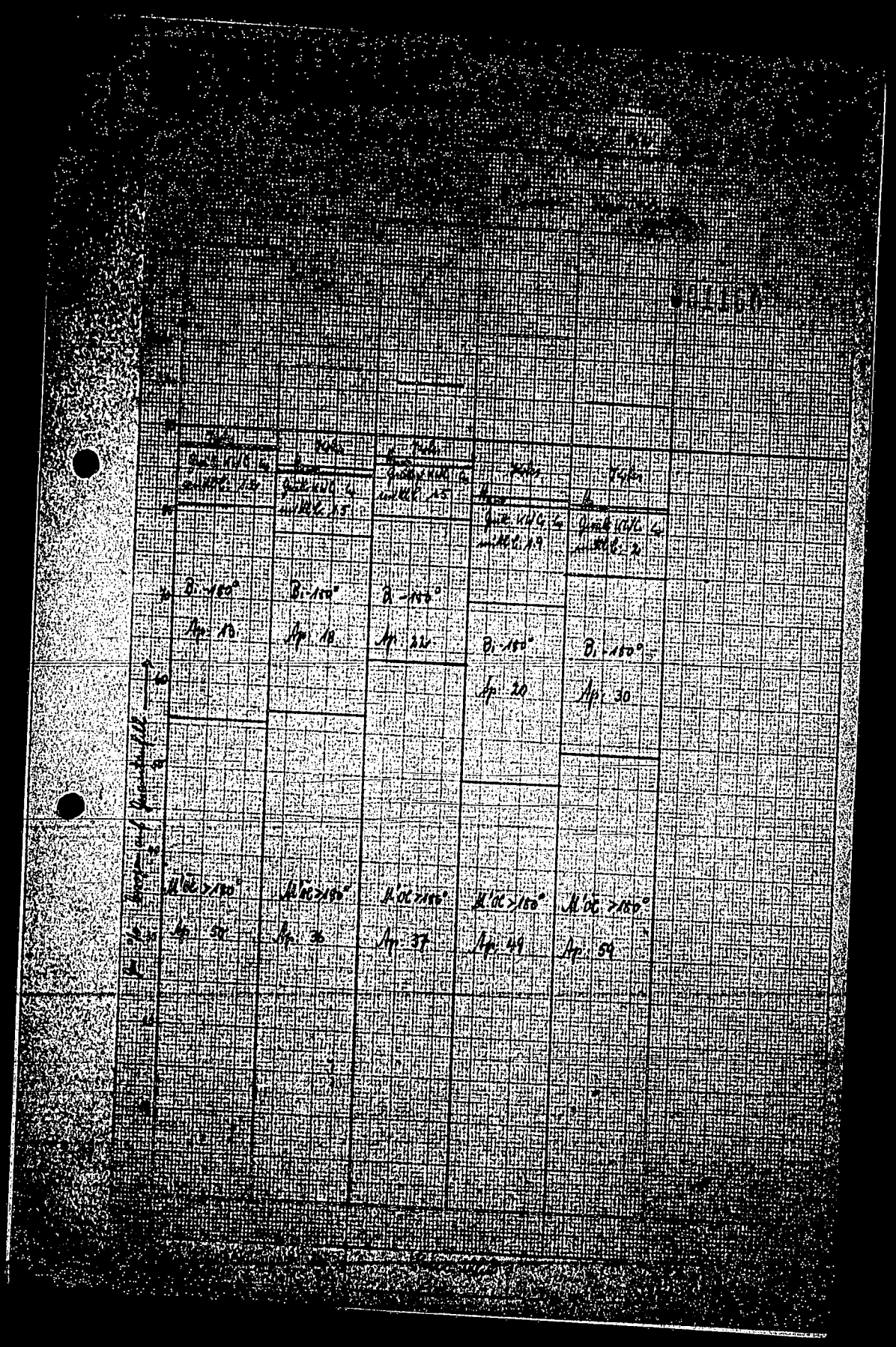
00115

1001157

Katalysator	Kalk-Kontakt			CaO			MgO			aktive Tonerde			Terrana			Terrana strang-gepreßt			Terrana, mild		
Belastung, cbm Gas/cbm Kontakt/Std. bezogen auf Gesamtanfall	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Temperatur °C	550	(605)	—	550	605	—	521	550	576	515	545	592	495	570	(610)	(465)	540	—	505	—	—
mittleres C der ungesätt. Kohlenwasserstoffe	2,4	(3,0	—	2,5	2,1	—	2,5	2,8	2,9	2,9	3,2	3,0	3,1	2,9	(2,6)	(3,1	3,1	—	3,1	—	—
mittleres C der gesätt. Kohlenwasserstoffe	1,5	1,4	—	1,4	1,2	—	1,3	1,5	1,5	1,4	1,3	1,3	2,4	1,9	(1,6)	—	2	—	2,3	—	—
Anilinpunkt — 180°C	40	—	—	30	13	—	36	18	4	38	22	6	38	20	(0)	(45)	30	—	34	—	—
Anilinpunkt > 180°C	67	—	—	60	50	—	56	36	19	55	37	18	58	49	(28)	(68)	59	—	62	—	—
Gew. % gesättigte KW bezogen auf Gesamtanfall	3,5	—	—	2,5	69	—	3,4	7,0	10,4	2,8	6,1	10,3	6,4	11,6	24,3	—	7,(	—	5,8	—	—
Gew. % Benzin - 180° bez. auf Gesamtanfall	15	—	—	12	25	—	14	21	22	12,5	17	15,5	24	21	20	—	21	—	20	—	—
Gewichts % Mittelöl 180° bezogen auf Gesamtanfall	75,5	—	—	79,4	55,8	—	76,2	57,1	45,3	78,3	63,6	50,0	60,4	50	29,5	—	53,8	—	62	—	—
Gew. % Koks bezogen auf Gesamtanfall	1	—	—	1	2	—	1	4	6	1	25	8	4	6,5	10	—	7	—	7	—	—






Δp [mbar]
40
30
20
10
0
Δp_OC > 150°
Δp = 52
Δp = 36
Δp = 37
Δp = 49
Δp = 59
Δp = 18
Δp = 18
Δp = 22
Δp = 20
Δp = 30

001161

Bag 2075

Item 41573

Cracking Experiments with

H_2SiF_6-treated a-Tonerde

Hochdruckversuche
Lu 1

001162

23. Dezember

Dr/Lo 75/157

Krackversuche mit H_2SiF_6 - behandelter a-Tonerde.

Zusammenfassung.

a-Tonerde, die in unbehandeltem Zustand so gut wie keine Spaltaktivität besitzt wird durch HF-Behandlung den besten Spaltkatalysatoren gleichwertig (s.Ber. 18495 Fr./M. vom 10.4.41; Vortragsmanuskript Fr. für Ölsparte, Berlin vom 16.7.42). Behandlung von a-Tonerde mit 10 % H_2SiF_6 macht die Tonerde ebenfalls spaltaktiv, wenn auch nicht in dem hohen Maße wie FF. Durch Regeneration wird der Katalysator, ebenso wie HF-behandelte Tonerde und HF-behandelte Terrana ziemlich schnell unwirksam (Fluor-Verlust). An Hand von Versuchsdaten wird das Abklingen des Katalysators und die dabei eintretende Änderung der Spaltprodukte gezeigt.

Ausführung.

a-Tonerde aus der Produktion Lu (K 8500) wurde mit 10 % H_2SiF_6 angeätzt (J.Nr. 4976). Über diesen Katalysator wurde im 3 Ltr.-Ofen Mienhagener Mittelöl (P 1394) bei den für Katalysatorprüfungen üblichen Bedingungen (420°C, Durchsatz 1 Vol. Öl/Vol. Kat./Std., 1 Std.-Cyklus) gefahren.

Die Versuchsreihe umfaßt 12 Krack- und 11 Regenerationszyklen. Die anfänglich vorhandene, mittelgute Spaltaktivität des Katalysators ging schon nach den ersten Regenerationen etwas zurück. Nach der 4. Regenerationsperiode sank die Spaltaktivität stärker ab. Das Absinken wurde dann nach weiteren Regenerationszyklen immer größer, sodaß nach der 11. Regeneration der Katalysator nur noch ca. 50 % der Spaltaktivität des frischen Einbaus hatte. Daraufhin wurden die Versuche eingestellt. Der Katalysator gibt vermutlich bei der Regeneration Fluor (in Form von HF) ab, wodurch sich der Aktivitätsverlust erklären lässt. Beim Ausbau hatte der Katalysator 40 ccm Schwund und einen Gewichtsverlust von 123 g = 7,0 %. Ein ähnliches Nachlassen der Spaltaktivität wird auch bei HF- behandelter a-Tonerde und HF-behandelter Terrana (K 6109) nach einer Reihe von Regenerationen beobachtet. Aus der Zahlentafel und den Kurven-blättern ist das Absinken der Spaltaktivität an Hand der Benzin-Konzentration des Abstreifers, der Benzinausbeute bezogen auf Einspritzung und der spez.Gewichte des Anfallprodukts zu ersehen.

Mit dem Zurückgehen der Spaltung findet in der Mehrzahl der Fälle ein Anstieg des A.P. der Krack-b-Mittelöle statt.

001163

Ebenso steigt bei verminderter Spaltung die Jodzahl des Krackbenzins an.

Die spez. Gewichte der Spaltbenzine durchlaufen anscheinend ein Minimum (zwischen der 4. und 6. Regenerationsperiode).

In den A.P. der Benzine sind stärkere Schwankungen . Im allgemeinen nehmen sie aber mit zurückgehender Spaltung ab. Das gleiche gilt bezüglich der Flüchtigkeit (% bis 100°).

Die O.Z. (M) der Benzine der beiden ersten Krackcyklen liegt mit 77,5 bezw. 79,6 für ein paraffinisches Ausgangsöl hoch.

Tabelle 1

P 1393 Nienhagener Mittelöl red.
(Einspritzprodukt).

gez. Free

Spez. Gewicht = 0,832
Anilinpunkt 66°
2,5 % Unges.

Beginn	194°
-225°	14
250°	38,5
275°	49,5
300°	70
325°	88
346°/	99%

Fraktionen	Spez.Gewicht	A.P.
210 - 230°	0,798	60°
240 - 270°	0,822	63,5°
280 - 310°	0,840	68,5°

Anlage 1

Arbeitsergebnisse von Monheimer Mittelöl P 1393 über H_2SiF_6-behandelter a-Tonerde (J.Nr. 4976).

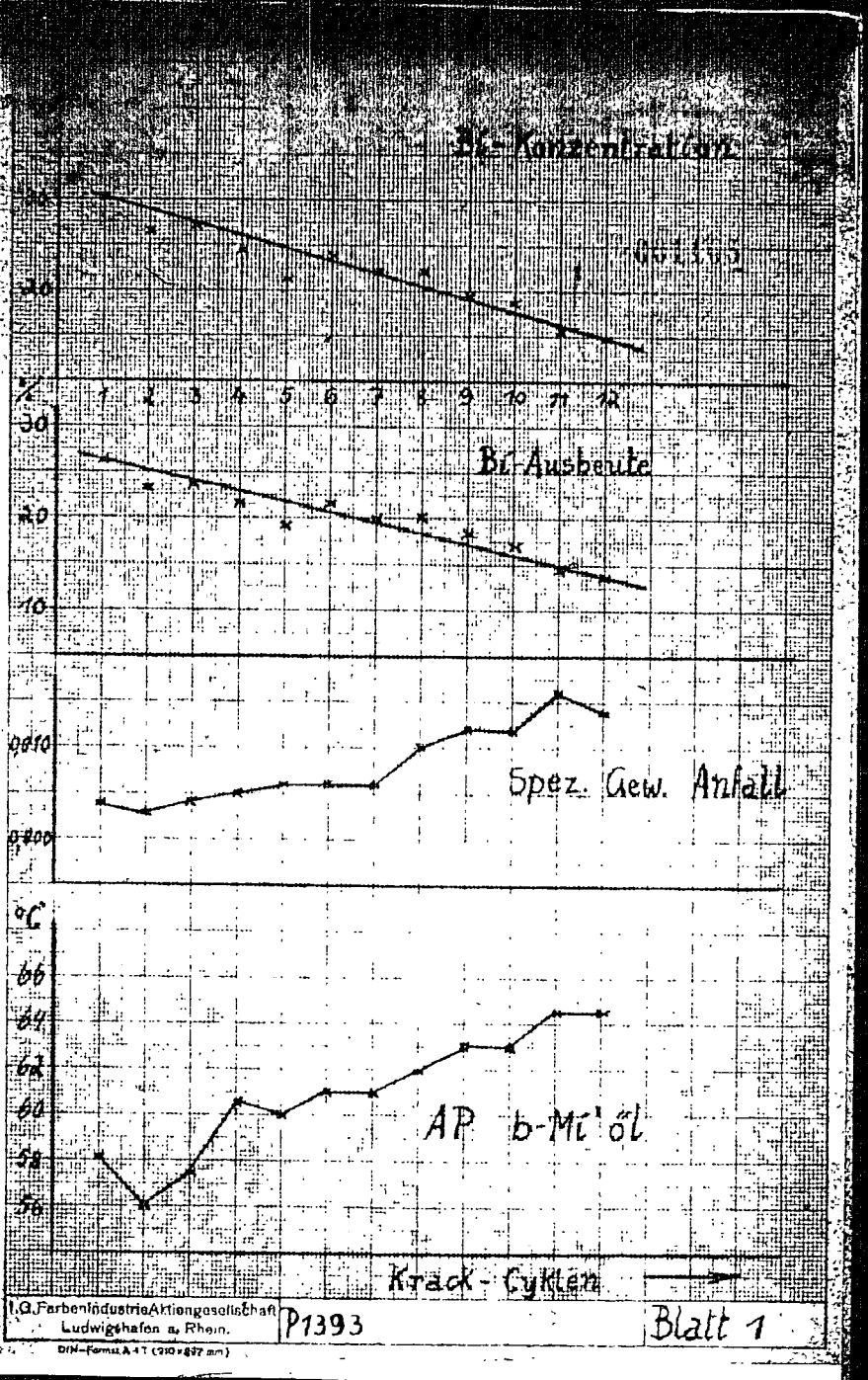
Temperatur Durchsatz V/V/Std. Dauer (Min.)						420° 1 60						
% Bi - 180°	26,8	23,2	23,6	21,6	19,3	21,5	19,9	20,1	18,2	16,9	14,6	13,8
% b-Mittelöl	61,2	64,0	63,6	66,6	71,0	67,9	65,7	70,2	74,7	75,0	78,9	79,4
% O_3O_4	5,8	6,5	6,7	5,7	4,1	4,6	5,1	3,6	4,0	2,9	1,8	} 6,8
% Gas + Koks	6,2	6,3	6,1	6,1	5,6	6,0	5,3	6,1	3,1	5,2	4,7	
Spez.Gew.Anfall	0,804	0,803	0,804	0,805	0,806	0,806	0,806	0,810	0,812	0,812	0,816	0,814
Bi-Konzentration	30,3	26,6	27,0	24,4	21,3	24,0	22,1	22,2	19,6	18,4	15,6	14,8
Ltr. Gas	71	56	50	47		48	49	40	58	52	58	40
Gas + Koks + O_3O_4/Bi +	31,0	35,5	35,4	35,5	32,5	33,0	34,3	32,6	28,1	32,4	30,7	33,0
Benzin												
Spez.Gewicht	0,729	0,718	0,724	0,720	0,720	0,720	0,724	0,726	0,732	0,726	0,734	0,728
Anilinpunkt	37°	36°	35,5°	35°	37°	35,8°	34°	36°	33°	32,5°	30,5°	31°
Beginn	28°	29°	28°	25°	30°	27°	25°	26°	28°	27°	29°	28°
- 70°	28,0	35,0	32,5	33,5	38,0	31,5	31,5	26,5	26,0	28,5	22,3	25
-100°	46,5	53,0	49,5	52,0	52,5	50,5	50,5	44,5	44,5	45,5	40,3	44,5
-120°	58,5	64,0	60,6	62,0	65,5	61,5	60,5	54,5	55,0	57,0	52,3	56,5
-150°	76,5	83,0	79,5	81,5	85,5	80,5	80,5	75,5	74,0	78,5	74,3	78,0
-180°	95,5	-	93,5	96,0	97,5	95,5	96,5	94,0	94,0	96,0	96,3	95,5
E	193°	180°	190°	189°	186°	190°	188°	189°	196°	188°	188°	191°
Jod-Zahl	50,4	54,8	59,2	70,6	74,8	82,7	76,7	80,7	99,7	103	121	125
O.Z.. (M)	77,5	79,6										
+ 0,12% Pb	87,5	89,6										
b-Mittelöl												
Spez.Gewicht	0,840	0,838	0,832	0,836	0,836	0,836	0,834	0,834	0,834	0,832	0,830	0,830
Anilinpunkt	58,5°	56°	57,5°	60,5°	60°	61°	61°	62°	63°	63°	64,5°	64,5°
Beginn	210°	206°	206°	204°	204°	204°	209°	212°	210°	211°	207°	208°
-200°	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-225 °	10,0	13,0	12,0	11,0	13,0	11,0	10,0	5,0	5,5	6,0	8,0	6,5
250 °	40,0	42,0	41,0	40,5	45,5	38,5	42,5	36,0	35,0	37,0	37,0	32,5
-275°	67,0	67,5	67,5	72,0	66,5	67,0	68,0	64,0	63,5	63,5	62,0	61,5
-300°	87,5	87,0	87,0	87,5	86,0	88,5	88,5	87,5	84,5	85,5	84,5	85,0
-325°	95,5	96,0	95,0	96,5	96,0	95,5	97,0	96,5	95,5	96,0	96,0	96,5
-350°	97,5	-	-	-	97,8	-	-	-	98,0	-	-	-
E	360°	350°	348°	352°	357°	351°	344°	347°	358°	348°	342°	340°
Vers.Nr.	2639	2640	2641	2642	2643	2644	2645	2646	2647	2648	2649	2650

Ausbau: 2960 ccm=1624g

Einbau: 3000 ccm=1747g

Schwund: 40ccm = 123g

Anlage 1



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

P1393

Blatt 1

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

001167

Bag 2075

Item 158

Catalytic Behavior of the System SiO_2-Tanerde-Iron

Hochdruckversuche
Zu 358

V 19e No2 (A) 8. 1943. Fr/Pk.

4/2071 168

Das katalytische Verhalten des Systems Kieselsäure - Tonerde - Eisen bei der Kohlenwasserstoffumwandlung.

I. Druckfreie Spaltung.

001168

a) Die Einzelkomponenten.

Während Tonerde und Eisenoxyd für sich allein im Temperaturgebiet der Spaltung (400 bis 500°C) so gut wie keine Veränderungen bei Mittelöl (Testöl: Bruchsaler Gasöl 180 - 320° Siedebereich) herbeiführen, zeigt reine SiO_2 allein bereits deutliche Spaltwirkung. Engporige SiO_2 (sauer gefällt) spaltet rund doppelt so stark wie weitporige (alkalisch gefällt).

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über Al_2O_3 ⟶ 3 % Bi - 180°
" " " Fe_2O_3 ⟶ 3 % Bi - 180°
" " " SiO_2 (weitporig) ⟶ 10 % Bi - 180°
" " " SiO_2 (engporig) ⟶ 20 % Bi - 180°.

b) Die Kombination SiO_2 - Al_2O_3.

Hochaktive Spaltkatalysatoren. Das SiO_2 : Al_2O_3 - Verhältnis ist in weiten Grenzen variabel ohne Beeinträchtigung der Spaltwirkung. Im Gebiet hoher Al_2O_3-Gehalte (über 50% Al_2O_3) scheint die Spaltwirkung zurückzugehen. Die Herstellungsart dieser Katalysatoren (saure Fällung, Alkalifreiheit) ist von entscheidender Bedeutung für die Spaltwirkung.

Zahlenbeispiel.

Bruchsaler Gasöl über SiO_2-Al_2O_3 (1 - 50 % Al_2O_3) ⟶ 45 % Bi - 180°

c) Die Kombination SiO_2 - Fe_2O_3.

Die Katalysatoren spalten kaum zu Benzin auf, sie liefern verhältnismäßig viel Gas (H_2).

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über SiO_2 - Fe_2O_3 ⟶ 3 % Bi - 180°.

d) Die Kombination Al_2O_3 - Fe_2O_3.

Spaltversuche mit dieser Kombination liegen noch nicht vor. Wahrscheinlich verhalten sich diese Kombinationen ähnlich wie Al_2O_3 - Schwermetall (Mo, Cr), die bei mittlerer Spaltung zu Benzin starke H_2-Abspaltung (Dehydrierung) zeigen.

21 764

001169

Anteilziffer)

Bruchsaler Gasöl über Al_2O_3 - MoO_3 → 10-15 % Bi - 180°.
(im Trockengas ca. 95 Vol.% H_2)

e) Die Kombination SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3.

Bei Fe_2O_3-Gehalten von ca. 3-5 % etwa gleichgute Spaltung wie über SiO_2-Al_2O_3. Mit steigendem Fe_2O_3-Gehalt vermutlich Erhöhung des Trockengasanfalls unter Verringerung des Benzinanfalls.

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 → 30-45 % Bi - 180°.

f) Austauschbarkeiten.

In der Kombination SiO_2 - Al_2O_3 kann das Al_2O_3 vollständig durch MgO, die SiO_2 teilweise durch H_3PO_4 oder $B(OH)_3$ ersetzt werden, ohne nennenswerte Beeinträchtigung der Spaltaktivität.

Aktive Tonerde wird in Kombination mit HF ein hervorragender Spaltkatalysator. MgO wird durch HF-Behandlung nicht spaltaktiv.

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über Al_2O_3 → 3% Bi - 180°
" " " Al_2O_3 (HF-beh.) → 35 % Bi - 180°
" " " MgO → 1 % Bi - 180°
" " " MgO (HF-beh.) → 3 % Bi - 180°.

II. Spaltung unter Druck (Maximaldruck 50 ata).

Anwendung von Druck (100% Ölpartialdruck) führt bei SiO_2-Fe_2O_3 (HF behandelt) zu beträchtlicher Verbesserung der Spaltwirkung.

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über SiO_2-Fe_2O_3 (HF-beh.)

bei 1 ata → 3 % Bi - 180°
bei 15 ata → 12 % Bi - 180°
bei 45 ata → 20 % Bi - 180°.

001170

Bag 2075

Item 4159

Cracking of High-boiling Alkylated Benzenes

Hochdruckversuch
Zu 556

Kk

6 Juni 1945 H.M.

001171

Spaltung hochsiedender alkylierter Benzole.

Zusammenfassung.

Hochsiedende alkylierte Benzole wurden über Spaltkatalysatoren verarbeitet.

Di- und Tri-Propylbenzol werden über synthetischem Al-Silikat drucklos, zu 93,7 % bzw. 81,6 % in niedere Aromaten, sehr viel Flüssiggas und weniger Trockengas + Koks aufgespalten.

Kybol-Rückstände werden unter gleichen Bedingungen zu 55,1 % aufgespalten, doch ist hier die Produktverteilung besser als bei den Propylbenzolen (weniger Vergasung bei etwa gleicher Ausbeute an benzinischen Spaltprodukten).

Mit SiO_2 aktivierte und mit Fe_2O_3 bzw. HF nachbehandelte Terrana-Spaltkat drucklos und auch unter $3 H_2$-Druck schlechter als das synth. Al-Silikat. Unter H_2-Druck (45 atm Gesamtdruck) wird fast kein Flüssiggas erhalten.

Die flüssigen Spaltprodukte sind nahezu rein aromatisch und enthalten Benzol, Toluol, Xylole, Äthylbenzol und Monopropylbenzol in wechselnden Mengen.

Unter Mitarbeit von:
Dr. Peters (Leuna)
Dr. Dehn.

Ges. Free

001172

Ausführung der Versuche.

Hochsiedende Alkylbenzole von der Kybol-Herstellung (Dr. Bähr) wurden unter Spaltbedingungen über verschiedene Katalysatoren gefahren.

Verarbeitet wurden:

1.) Di-Propylbenzol.
2.) Tri-Propylbenzol.
3.) Kybol-Rückstände

von folgender Beschaffenheit:

Einspritzprodukte

	Di-Propylbenzol	Tri-Propylbenzol	Kybol-Rückstände
Spez.Gew.	0,850	0,854	0,923
A.P.	+58,0°	+2,0°	-22,0°
Beginn	197°	227°	225°
-200°	2,0		
-205°	10,0		
-210°	57,0		
-215°	98,5		
-220°			
-225°		2,5	
-230°		10,0	
-240°		51,0	51,0
-250°		98,5	60,0
-275°			84,0
-300°			95,0
-325°			334°
E	210°	240°	2,5
Au	1,5	1,5	

Während die Propylbenzole ziemlich reine Substanzen sind, haben die Kybol-Rückstände einen weiteren Siedebereich.

I. Spaltung über Al-Silikat (K 6752)

Die erste Versuchsreihe wurde drucklos über K 6752 (synth. Al-Silikat) bei 450° und 400° gefahren. Der-Durchsatz betrug 1 Vol. Öl/Vol.Kat./Std., die Cyklus-Dauer 1 Stunde. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 1 zahlenmäßig und in den Kurvenblättern 1-3 graphisch eingetragen.

001173

a) Benzinausbeute. (Kurvenblatt 1, Tab. 1)

1) Di-Propylbenzol.

Bei 450° bzw. bei 400° werden bei Umsätzen von 93,7 % bzw. 88,4 % (gemessen an Krackbenzinteilen > 180°) 59,0 % bzw. 58,1 % flüssige Spaltprodukte im Benzinsiedebereich (E = 180°) gebildet.

2) Tri-Propylbenzol.

Bei 400° werden bei 81,6 % Umsatz 46,0 % Benzinanteile gebildet.

3) Kybol-Rückstände.

Bei 450° werden bei einem mittleren Umsatz (8 Versuche) von 80,1 % im Mittel 46,1 % Benzinanteile gebildet.

Danach wird das Di-Propylbenzol am weitesten, das Tri-Propylbenzöl etwas weniger, die Kybolrückstände nur etwa zur Hälfte aufgespalten. Bei grossen Unterschieden in der Gesamtspaltung ist die Benzinausbeute bedeutend weniger verschieden. Besonders zwischen Tri-Propylbenzol und Kybol-Rückstand ist in der Benzinausbeute kaum ein Unterschied.

b) Gas- und Koksbildung. (Kurvenblatt 2, Tab. 1)

Die Vergasung ist in Flüssiggas- und Trockengas- + Koksanfall (Koks als Rest gegen 100) aufgeteilt. Die Gaszusammensetzung ist nicht erörtert. Im Kurvenblatt 1 liegen die Punkte für den Flüssiggasanfall links (kleinere Werte), die für Gesamtgas + Koks rechts (grössere Werte).

1) Di-Propylbenzol.

Bei 450° bzw. bei 400° werden bei Umsätzen von 93,7 % und 88,4 % an Flüssiggas (C₃, C₄) 25,3 % bzw. 28,6 % an Trockengas (H₂, C₁ + C₂) + Koks 0,4 % bzw. 7,4 % (78 Ltr. und 88 Ltr. gemessenes Trockengas) und an Gesamtgas + Koks 84,7 % bzw. 60,8 % gebildet.

Berechnet auf Benzin + Vergasung (+ Koks) ergeben sich folgende Werte:

a) Gesamtgas + Koks/ Benzin + = 27,1 % bzw. 34,2 %
b) Trockengas + Koks/Benzin + Fl.Gas + = 10,0 % bzw. 8,7 %.

2) Tri-Propylbenzol.

Bei 400° und 81,6 % Umsatz beträgt der Anfall an Flüssiggas 29,5 %, der an Trockengas + Koks 6,3 % und der an Gesamtgas + Koks 35,8 % Ausgangsgewicht.

a) Gesamtgas + Koks/Benzin + = 45,7 %
b) Trockengas + Koks/Benzin + Fl.Gas + = 17,7 %.

3) Kybol-Rückstände.

Bei 450° (und 55,2 % mittlerem Umsatz werden (im Mittel) 8,0 % Flüssiggas, 7,0 % Trockengas + Koks und 9,0 % Gesamtgas + Koks gebildet, entsprechend

a) Gesamtgas + Koks /Benzin = = 16,4 %
b) Trockengas + Koks/Benzin + Fl.Gas + = 7,7 %.

Während in den Trockengas + Koksverlusten bezogen auf Benzin + Flüssiggas + Trockengas + Koks bei allen 3 Produkten grössere Unterschiede [illegible] (das Di-Propylbenzol liefert am Flüssiggas mehr

kann aber zweifellos durch mildere Fahrweise zu günstigeren Werten kommen). Liegen die Werte für Gesamtgas + Koks gegen auf Benzin + Gesamtgas + Koks erheblich auseinander. Die günstigste Produktverteilung gab die Kyhl-Rückstände mit 16,4 % Vergasung + Koks, die ungünstigste das Tri-Propylbenzol mit 45,7 %. Die Werte für das Di-Propylbenzol liegen bei 37,1 % bzw. 34,8 %.

c) Eigenschaften der flüssigen Spaltprodukte.

(Tortenblatt 8, Tab. 1)

Die bis 180° siedenden flüssigen Spaltprodukte wurden auf Siedeverhalten, spez. Gew. und A.P. untersucht, der >180° siedende Rückstand nur auf spez. Gew. und A.P.

1) Di-Propylbenzol.

Der bis 180° siedende Anteil besteht nach A.P. und Siedezahlen (Fehlen niedrig siedender Anteile) wohl ausschliesslich aus Aromaten. Bei einer Spaltemperatur von 450° wird gegenüber der Spaltemperatur von 400° die Bildung niederer Aromaten (vorwiegend Benzol und Toluol, K.P. 80° bzw. 111° begünstigt. Bei 400° besteht der bis 180° siedende Anteil zu rund 50 Vol.% aus Aromaten, die im Siedepunkt höher liegen als die Xylole (K.P. 136-141°) und das Äthylbenzol (A.P. 136); vermutlich liegt Monopropylbenzol (K.P. 159°) vor.

Der über 180° siedende Rückstand hat bei 400° ein spez. Gew. von 0,877 und A.P. -26°, bei 450° ein spez. Gew. von 0,910 und A.P. -44° gegenüber 0,860 und -28° der Ausgangsfüllung.

2) Tri-Propylbenzol.

Das bei 400° erhaltene Produkt (bis 180°) hat etwa das gleiche Siedeverhalten wie das bei entsprechenden Bedingungen aus dem Di-Propylbenzol gewonnene. In spez. Gew. und A.P. sind die Unterschiede ebenfalls nur gering. Dies steht im Einklang damit, dass das Tri-Produkt bei der Spaltung mehr flüssige liefert (und liefern muss, wenn gleiche Spaltprodukte entstehen sollen) als das Di-Produkt.

Der >180° siedende Rückstand hat im spez. Gew. von 0,854 auf 0,866 zugenommen, der A.P. ist von +2° auf -25° gesunken, woraus man auf weitgehende Umwandlung in Di-Propylbenzol (Entalkylierung) schliessen könnte.

3) Kyhl-Rückstände.

Der bis 180° siedende Anteil des bei 450° erhaltenen Spaltproduktes ist nach Siedeverhalten, A.P. und spez. Gew. ebenfalls nähezu rein aromatisch und dürfte zu 40-50 Vol.% aus Benzol und Toluol, zu etwa 30 % aus Xylolen bzw. Äthylbenzol und zu etwa 30-40 % aus höheren Aromaten (Propylbenzol) bestehen.

Der über 180° siedende Rückstand ist im spez. Gew. kaum verändert, im A.P. von +2° auf +8° (Mittelwert) abgesunken.

II. Spaltung über verdünnte Ferrum-Kontakte.

Die drei Produkte wurden analog weiter über verdünnte Ferrum-Kontakte (Gegenkontakt, Druck und T.

001174

kann aber zweifellos durch mildere Fahrweise zu günstigeren Werten kommen), liegen die Werte für Gesamtgas + Koks bezogen auf Benzin + Gesamtgas + Koks erheblich auseinander. Die günstigste Produktverteilung ergeben die Kybol-Rückstände mit 16,4 % Vergasung + Koks, die ungünstigste das Tri-Propylbenzol mit 43,7 %. Die Werte für das Di-Propylbenzol liegen bei 37,1 % bzw. 34,2 %.

c) Eigenschaften der flüssigen Spaltprodukte.
Kurvenblatt 3; Tab. 1)

Die bis 180° siedenden flüssigen Spaltprodukte wurden auf Siedeverhalten, spez. Gew. und A.P. untersucht, der >180° siedende Rückstand nur auf spez.Gew. und A.P.

1) Di-Propylbenzol.

Der bis 180° siedende Anteil besteht nach A.P. und Siedezahlen (Fehlen niedrig siedender Anteile) wohl ausschliesslich aus Aromaten. Bei einer Spalttemperatur von 450° wird gegenüber der Spalttemperatur von 400° die Bildung niederer Aromaten (vornehmlich Benzol und Toluol, K.P. 80° bzw. 111° begünstigt. Bei 400° besteht der bis 180° siedende Anteil zu rund 50 Vol.% aus Aromaten, die im Siedepunkt höher liegen als die Xylole (K.P. 136-141°) und das Äthylbenzol (A.P. 136); vermutlich liegt Monopropylbenzol (K.P.159°) vor.

Der über 180° siedende Rückstand hat bei 400° ein spez.Gew. von 0,877 und A.P. -26°, bei 450° ein spez.Gew. von 0,910 und A.P. -44° gegenüber 0,850 und -28° der Einspritzung.

2) Tri-Propylbenzol.

Das bei 400° erhaltene Produkt (bis 180°) hat etwa das gleiche Siedeverhalten wie das bei entsprechenden Bedingungen aus dem Di-Propylbenzol gewonnene. Im spez.Gew. und A.P. sind die Unterschiede ebenfalls nur gering. Dies steht im Einklang damit, dass das Tri-Produkt bei der Spaltung mehr Flüssiggas liefert (und liefern muss, wenn gleiche Spaltprodukte entstehen sollen) als das Di-Produkt.

Der >180° siedende Rückstand hat im spez.Gew. von 0,854 auf 0,866 zugenommen, der A.P. ist von +2° auf -25° gesunken, woraus man auf weitgehende Umwandlung in Di-Propylbenzol (Entalkylierung) schliessen könnte.

3) Kybol-Rückstände.

Der bis 180° siedende Anteil des bei 450° erhaltenen Spaltproduktes ist nach Siedeverhalten, A.P. und spez.Gew. ebenfalls nahezu rein aromatisch und dürfte zu 40-50 Vol.% aus Benzol und Toluol, zu etwa 30 % aus Xylolen bzw. Äthylbenzol und zu etwa 30-40 % aus höheren Aromaten (Propylbenzol) bestehen.

Der über 180° siedende Rückstand ist im spez.Gew. kaum verändert, im A.P. von -22° auf -28° (Mittelwert) abgesunken.

II. Spaltung über aktivierte Terrana-Kontakte.

Die drei Produkte wurden in zwei weiteren Versuchsreihen über aktivierte Terrana-Kontakte in Gegenwart von H_2 unter Druck und z. Teil durchlos gespalten.

001175

Der erste Katalysator I No. 916 bestand aus
90 % Terrana (K 6108) und 10 % gefällter SiO_2 und war mit 0,5 % Fe_2O_3 nachgetränkt.

Der zweite Katalysator I No. 919 bestand aus
90 % Terrana (K 6108) und 10 % gefällter SiO_2 und war mit 5 % HF behandelt.

a) Versuche mit Katalysator I. No. 916. (Tab. 2, Kurvenblatt 4).-

1) Di.Propylbenzol.

Bei 420°C, 45 at Gesamtdruck und 1000Ltr.H_2/Ltr. Einspritzung wurde ein Umsatz von 73,4 % bei 46,5 % Benzinausbeute (bis 180°) erreicht. Der Flüssiggasanfall geht auf 0,3 % zurück bei Trockengas + Koksverlusten von 26,6 %. Die Gesamtvergasung + Koks bezogen auf Benzin- 180° + Gesamtgas + Koks beträgt 36,5 %.

Das bis 180° siedende flüssige Spaltprodukt ist rein aromatisch (A.P. = -39°) und besteht zu ca. 70 % aus über dem Toluol liegenden Aromaten.

Der A.P. des >180°-siedenden Anteils ist von -28° auf -24° angestiegen.

2) Tri-Propylbenzol.

Bei 45 at Druck und 1000 Ltr. H_2/Ltr. Einspritzung werden bei 420°C 61,4 %, bei 400°C 50,0 % umgesetzt. Bei beiden Versuchen entstand kein Flüssiggas. Die Benzinausbeuten betrugen 31,6 % bzw. 24,6 % bezogen auf Benzin + Gas + Koks ist 48,5 % (bei 420°) bzw. 50,7 %.

Die Qualität der bis 180° siedenden Spaltprodukte, die wieder nahezu rein aromatisch sind, ist ziemlich gleich. Etwa 80 % der Aromaten liegen über dem Toluol.

Der A.P. des über 180° siedenden Rückstandes ist beim 400°-Versuch -41°, beim 420°-Versuch -24,5°, gegenüber einem A.P. des Einspritzproduktes von +2°.

Bei druckloser Fahrweise (400°C) erhält man bei einem Umsatz von 63,4 % eine Benzinausbeute von 27,9 % einen Flüssiggasanfall von 22,3 % und einen Trockengas- + Koksanfall von 12,9 %.

Die Vergasungs- + Koksverluste betragen

a) Gesamtgas + Koks/Benzin + = 56,0 %
b) Trockengas + Koks/Benzin + Fl.Gas + = 20,4 %.

Das bis 180° siedende flüssige Spaltprodukt hat einen für druckslose Versuche charakteristischen tiefen A.P. von -45° und besteht zu ca. 90 % aus höheren Aromaten als Toluol. Der >180° siedende Rückstand hat A.P. -22°.

3) Kybol-Rückstände.

Bei 450°C 45 at und 1000 Ltr. H_2/Ltr. Einspritzung werden im Mittel 50,2 % Öl umgesetzt bei einer mittleren Benzinausbeute von 40,3 % und Gas + Koksverlusten von 10,0 %. Flüssiggas wurde nicht erhalten. Der Gas + Koksverlust bezogen auf Benzin + Gas + Koks beträgt 24,9 %.

001176

Das bis 180° siedende Spaltprodukt ist nahezu rein aromatisch und enthält etwa 60 % Aromaten, die über dem Toluol liegen.

Der A.P. des >180° siedenden Anteils ist von -22° auf -18° (Mittelwert) angestiegen.

b) Versuche mit Katalysator I. No. 919. (Tab. 3; Kurvenblatt 5).

Hinsichtlich Ausbeute, Produktverteilung und Produktqualität gilt das für den Katalysator I. No. 916 gesagte. Es erübrigt sich deshalb eine nähere Erläuterung der Versuche. Tabelle 3 und Kurvenblatt 5 stimmen bis auf kleinere Abweichungen mit Tab. 2 und Kurvenblatt 4 überein. Aktivitätsunterschiede sind kaum merkbar.

001177

Tabelle 1.

Spaltung über Al-Silikat (K 6758)

Produkt	Di-Propyl-benzol		Tri-Propylbenzol	Kybol- Rück-stand	
Temperatur	450°	400°	400°	450°	450°
Du (V/V/Std.)	1	1	1	1	1
Dauer (Min.)	60	60	60	60	60
% -180°	59,0	58,1	46,0	44,7	47,5
% >180° bez.a.	6,3	11,6	18,4	44,7	45,1
% C_3D_4 Einspr.	25,3	22,6	29,3	2,2	1,8
% Gas + Koks	9,4	7,7	6,3	8,4	5,6
Spez.Gew. Anf.	0,840	0,852	0,836	0,867	0,872
Ltr. Gas	78	22	19	62	58
% Konz. -180°	90,8	83,3	71,5	50,0	51,3
-180°					
Spez.Gew	0,834	0,848	0,832	0,838	0,828
A.P.	-44°	-48°	-42°	-38°	-34°
Beginn	53°	68°	49°	72°	56°
- 70°	18,5	-	5,0	-	4,0
-100°	57,5	16,5	15,5	16,5	14,5
-120°	69,0	36,5	27,5	43,0	46,0
-150°	78,0	60,5	44,5	84,0	85,0
-180°	-	-	-	97,5	97,5
E	166°	178°	183°	191°	183°
Jod-Zahl				18,9	
O.Z. (M)				88,5	
+ 0,12 % Pb.				95,0	
>180°					
Spez.Gew.	0,910	0,877	0,866	0,922	0,921
A.P.	-44°	-26°	-25°	-31°	-25°
Vers. No.	2804	2807	2808	2805	2806

001178

Tabelle 2.

Spaltung über Katalysator I.No. 216.

Produkt	Di-Propyl-benzol	Tri-Propyl-benzol			Kybol-Rück-stand	
Temperatur	420°	420°	400°	400°	450°	450°
Du (V/V/Std).	1	1	1	1	1	1
Dauer (Min.)	60	60	60	60	60	60
Druck at	45	45	45	-	45	45
Ltr.Gas/Ltr. Öl	1000	1000	1000	-	1000	1000
% -180°	46,5	31,6	24,6	27,9	39,2	41,4
% >180° bez.a.	26,6	38,6	50,0	36,6	52,0	47,5
% C_3C_4 Einspr.	0,3	-	-	22,6	-	-
% Gas + Koks	26,6	29,8	25,4	12,9	8,8	11,1
Spez.Gew.Anf.	0,848	0,840	0,848	0,846	0,874	0,873
Ltr. Gas	-	-	-	7	-	-
% Kons. -180°	63,7	45,0	33,0	43,2	43,0	46,6
-180°						
Spez.Gew.	0,857	0,827	0,830	0,840	0,830	0,832
A.P.	-39°	-31,5	-29°	-45°	-34°	-34°
Beginn	67°	71°	70°	75°	62°	66°
- 70°	-	-	-	-	2,0	-
-100°	11,0	8,0	10,0	6,0	21,0	16,0
-120°	27,0	19,0	21,0	9,0	48,0	43,0
-150°	56,0	43,0	46,0	25,0	93,0	86,0
-180°	98,0	96,0	96,0	95,0	-	97,5
E	182°	188°	203°	190°	181°	189°
>180°						
Spez.Gew.	0,888	0,860	0,857	0,858	0,910	0,911
A.P.	-24°	-24,5	-31°	-22°	-18°	-20°
Vers.Nr.	266	267	268	269	264	265

Tabelle 8.

001179

Spaltung über Katalysator I.No. 919.

Produkt	Di-Tropyl-benzol	Tri-Propyl-benzol			Kybol-Rück-stand	
Temp.	420°	420°	400°	400°	450°	450°
Du (V/V/Std.)	1	1	1	1	1	1
Dauer (Min).	60	60	60	60	60	60
Druck at	45	45	45	-	45	45
Ltr.Gas/Ltr.Öl	1000	1000	1000	-	1000	1000
% -180°	50,1	32,4	22,0	28,5	38,0	38,9
% >180° bez.a.	27,1	39,0	52,8	37,3	50,3	51,0
% C_3C_4 Einspr.	-	-	-	25,9	-	-
% Gas + Koks	22,8	28,6	25,2	8,3	11,7	10,1
Spez.Gew.Anf.	0,850	0,840	0,850	0,848	0,872	0,875
Ltr. Gas	-	-	-	6	-	-
% Konz. -180°	65,0	45,3	29,5	43,2	43,0	43,2
-180°						
Spez.Gew.	0,845	0,827	0,830	0,846	0,832	0,834
A.P.	-44°	-32°	-30°	-46°	-34°	-33,5°
Beginn	64°	70	62°	65°	68°	69°
-70°	-	-	-	4,0	3,0	-
-100°	4,0	8,0	8,0	6,5	20,5	15,5
-120°	15,5	18,5	15,0	9,0	50,0	43,5
-150°	46,5	41,5	38,0	34,5	92,0	87,5
>180°	98,0	96,0	93,0	95,0	-	-
E	186°	191°	205°	196°	181°	181°
>180°						
Spez.Gew.	0,864	0,858	0,860	0,858	0,910	0,910
A.P.	-22°	-24°	-18°	-24°	-16°	-19,5°
Vers.No.	573	574	575	576	571	572

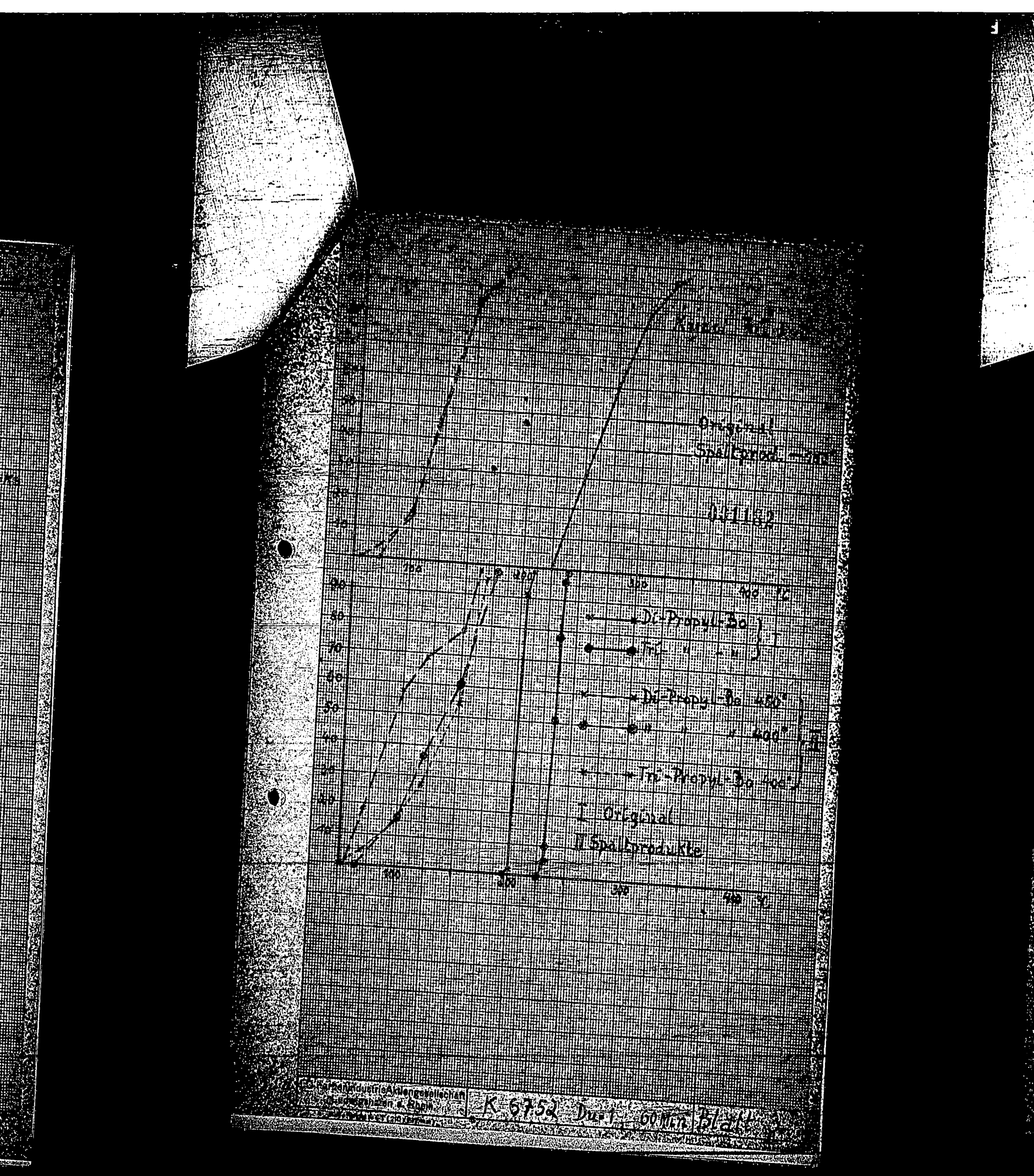
Spaltergebnisse bei Alkylbenzolen

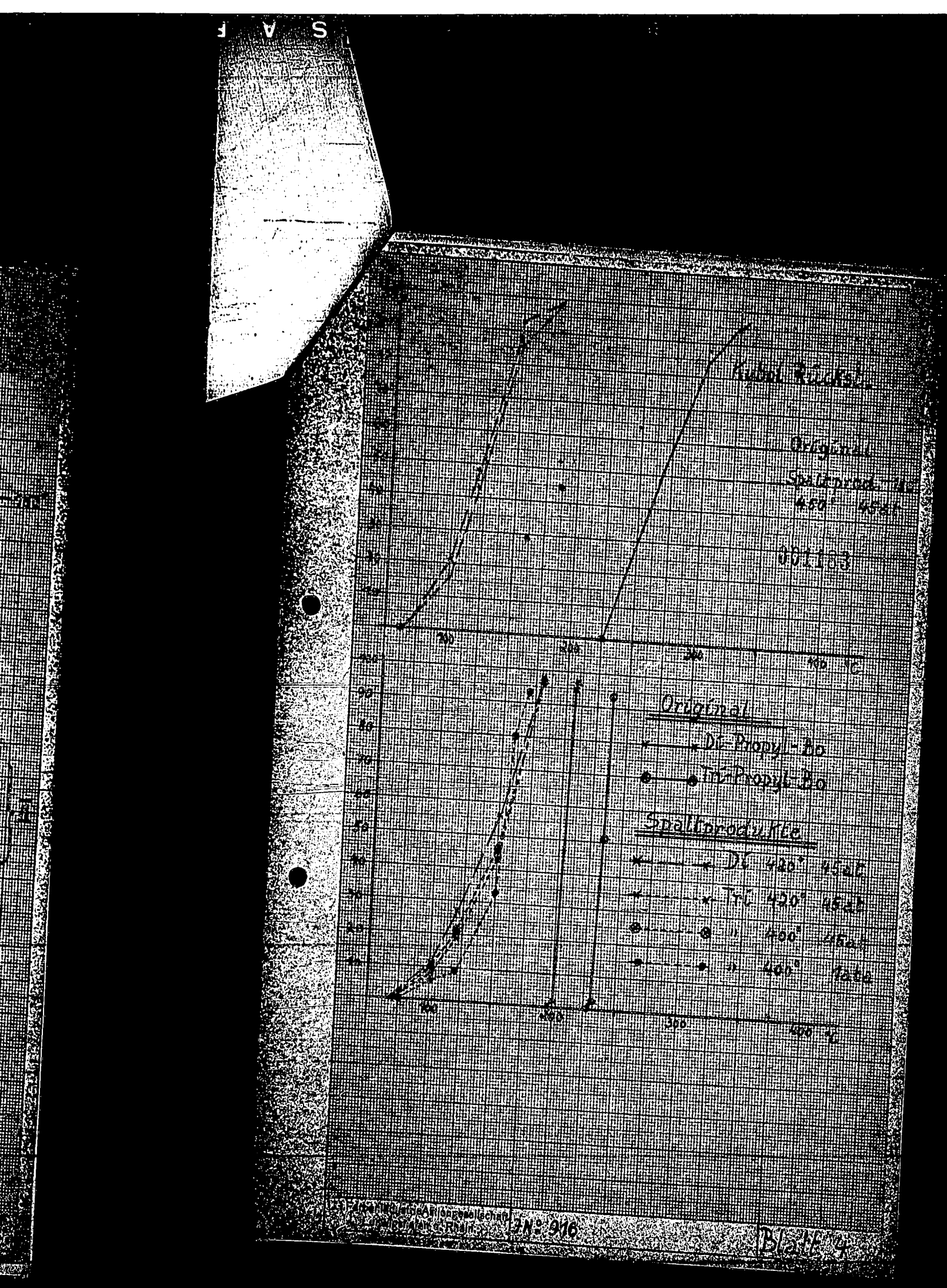
(Benzolabspaltung)

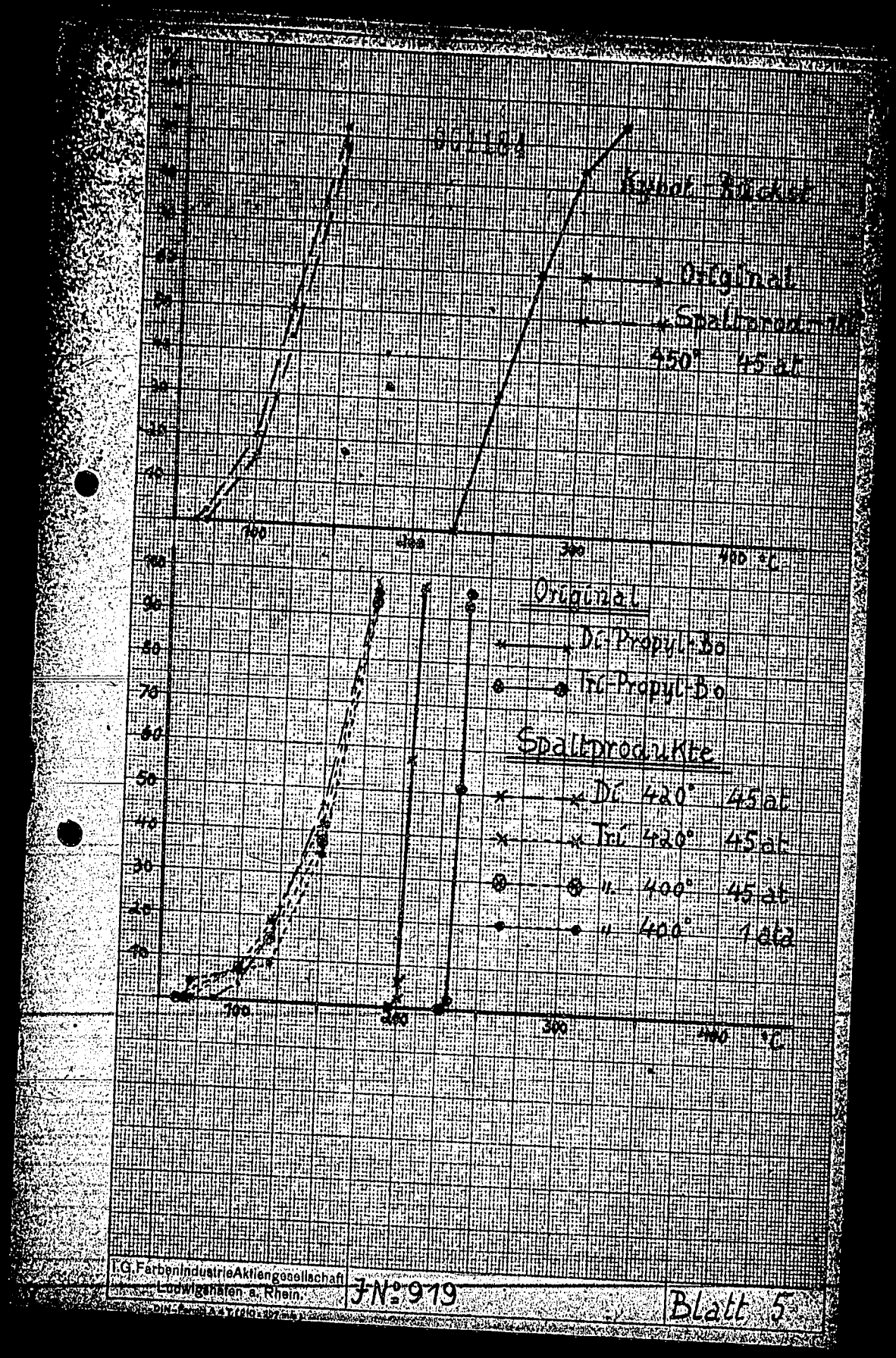
Bl. 1

Spaltergebnisse bei Alkylbenzolen

(Gas- und Koksbildung)


Original
Spaltprodukte
0,1182
Di-Propyl-Sn
Tri- " "
Di-Propyl-Sn
Tri-Propyl-Sn
I Original
II Spaltprodukte
K 6752 Dur. 1 60 Min. Blatt


Kubol Rudolstadt
Original
Spaltprod. 44
450° 45at
001163
Original
Di-Propyl-Ba
Tri-Propyl-Ba
Spaltprodukte
DI 420° 45at
TrI 420° 45at
" 400° 45at
" 400° 15at
100
200
300
400 °C
Chemische Fabrik Kalk Gesellschaft
Köln-Kalk
DN: 916
Blatt 4


Kpbat. Rückst.
Original
Spaltprod. 420° 45 at
Original
DC-Propyl-Bo
IrC-Propyl-Bo
Spaltprodukte
DC 420° 45 at
IrC 420° 45 at
" 400° 45 at
" 400° 1 Std
°C
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
FN: 919
Blatt 5

001185

Bag 2075

Item 160

Pressure-less Cracking of Paraffin Hydrocarbons

Hochdruckversuche
Lu 558

031186 19. Mai 1943 Pr/Fu

H/2075/660

Betr. Vortrag Frankfurt.

WS_2 bei der drucklosen Spaltung.

(s. Ber. 4111 v. 3.5.43 und 214301 v. 8.5.43 Pr.)

Zusammenfassung

Paraffinische Kohlenwasserstoffe (Reinsubstanzen, Erdölfraktionen) spalten im Temperaturbereich 400 - 460°C über WS_2 (= 3038) bei drucklosem Fahren im Porzellanrohr unter Aromatisierung des b-Mittelöls weitgehend zu H_2 und fest am Katalysator haftenden Produkten (wahrscheinlich aromatischer Natur) auf. Die Spaltung zu Benzin oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist gegenüber dieser Reaktion ganz unbedeutend. Die Siedegrenzen der Ausgangsöle sind für diesen Reaktionsablauf ohne Bedeutung.

gez. Pier

Gemeinsam mit: Dr. Meier

001187

Zur Ergänzung der in den obenerwähnten Berichten mitgeteilten Versuchsergebnisse wurde als Grundversuch die Spaltung von Bruchsaler Gasöl (D 1203) unter vergleichbaren Bedingungen (Du = 1,2 Vol/Vol/Std.) bei a) 400°C b) 460°C über 200 ccm Glasringe (Raschigringe) durchgeführt. Hierbei wurde das Öl kaum verändert. (s. Tab. 1)

Bei Auswertung der Versuche hat sich herausgestellt, daß die in obigen Berichten vermutete Aufspaltung paraffinischer Öle in H_2 und Olefin nicht oder doch nur in untergeordnetem Maße als Endreaktion eintritt. Da bei allen drucklosen Spaltversuchen über WS_2 neben viel abgespaltenem H_2 größere Mengen koksartiger Reaktionsprodukte auftreten, ist eher auf eine Cyklisierung (Aromatisierung), die thermodynamisch begünstigter ist als die Spaltung zu H_2 und Olefin, zu schließen.

Die Möglichkeit einer Aufspaltung zu Koks und H_2 ist weniger wahrscheinlich, da die Reaktionsprodukte, die aus reinen Kohlenwasserstoffen erhalten wurden, auf Aromatisierung hindeuten, und der Temperaturverlauf der Versuche nicht auf exotherme Reaktionen schließen ließ.

Spaltvorgang.

Tab. 1 gibt die mit verschiedenen Ausgangsölen und Katalysatoren erhaltenen Ausbeuteergebnisse wieder. (Die Ergebnisse sind teilweise bereits in den obengenannten Berichten enthalten). Man sieht zunächst, daß WS_2 bei allen geprüften Ausgangsölen starke Abspaltung von Trockengas verursacht, während über Glasringen bei 400° und bei 460° kaum eine Veränderung am Einspritzöl wahrgenommen werden kann. Der Materialverlust (4 %) ist überwiegend der unvermeidliche Manipulationsverlust und das gemessene Gas stammt größtenteils aus der Apparatur. Die Glasringe zeigten beim Ausbau keinen Koksansatz.

Ein typischer Spaltkatalysator (A 0108, Terrana) führt zwar zu starken Veränderungen des Einspritzöls (Benzin- und Flüssiggasbildung), auf die später zurückzukommen sein wird, spaltet aber im Vergleich zu WS_2 auch nur wenig Trockengas ab. (Vergl. Spalte 4 und 6). Die grundsätzlich verschiedene Gaszusammensetzung bei den beiden Katalysatoren kommt in den abgespaltenen Molen H_2/Mol Öl schon zum Ausdruck.

Die gasförmigen Spaltprodukte.

Tab. 2 gibt die Zusammensetzung und Menge der gasförmigen Spaltprodukte mit den Ölen und Katalysatoren der Tab. 1 genauer wieder. Die Gasmengen sind in Gew.% auf Einspr. und Mol/Mol angegeben. Die Tabelle enthält nur das Trockengas (H_2, CH_4, C_2H_4 und C_2H_6). Das bei der Spaltung über Glasringe aufgefangene Gas wurde nicht analysiert.

001188

Kennzeichnend für K 5058 ist der hohe H_2-Gehalt des Spalt-Trocken-gases. Auf Einspritzung bezogen werden zwischen 0,8 und 1,5 Gew.% oder 0,6 bis 1,27 Mol/Mol an H_2 abgespalten, bei K 6108 erreicht der H_2-Wert nur 0,03 % bezw. 0,04 Mol. Bei einer Spaltung, die nur zu Olefin + H_2 führt, müßte K 5058 ein b-Mittelöl rein olefinischer Art (Jod-Zahl [illegible] über 200) liefern können. Wie später gezeigt wird, erreicht man diese Jod-Zahl in keinem Versuch auch nur annähernd.

Die flüssigen Spaltprodukte.

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die flüssigen Spaltprodukte, die in den einzelnen Fällen erhalten wurden. Außer dem Spaltbenzin ist hier auch das Flüssiggas aufgenommen (C_3C_4-Fraktion). Für die Berechnung des Mol-Verhältnisses wurde für das Flüssiggas der Einfachheit halber die C_4H_{10}-Formel benutzt.

Über Glas und K 5058 werden nur sehr geringe Mengen flüssiger Spaltprodukte erhalten, der flüssige Anfall besteht hier im wesentlichen aus Spalt-b-Mittelöl. Dagegen zeigt Terrana (6108) starke Aufspaltung zu flüssigen bezw. leicht verflüssigbaren Produkten.

Tab. 4 gibt zusammenfassend eine Aufstellung der Gesamtspaltung in Gew.% auf Einspr. und in Mol/Mol Ausgangsöl.

Aus der Summe der % Zahlen geht hervor, daß von den Versuchen in den Spalten 1, 2 und 7 abgesehen, die nicht über WS_2 gefahren sind, ein erheblicher Betrag an 100 % fehlt, der auf Konto Koks + Verlust zu setzen ist. Rechnet man einen maximalen Manipulationsverlust von 4 % (nach den Versuchen über Glasringe), so betragen die Koksmengen, die beim Fahren über WS_2 entstehen:

10,3 % (Spalte 3, P 1203)
8,0 % (" 4, " ")
7,3 % (" 5, Oetan)
27,1 % (" 6, n-Heptan).

Über die Natur dieser koksartigen Abscheidungen können bisher noch keinerlei experimentell begründete Aussagen gemacht werden. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Polymerisate, die aus primär entstandenen Olefinen gebildet sind. Die Bildung dieser großen Mengen koksartiger Anteile ist aber, ebenso wie die starke H_2-Abspaltung, eine Eigentümlichkeit des WS_2 bei druckloser Fahrweise in Porzellan-Apparaturen. Das Siedeverhalten der Ausgangsöle spielt für den Ablauf dieser Reaktionen keine Rolle, sodaß man zusammenfassend für die drucklose Spaltung folgern kann:

Paraffinische, verdampfbare Kohlenwasserstoffe mit mehr als 6 C-Atomen werden über K 5058 zu H_2 und fest am Katalysator haftenden Polymerisations- bezw. Kondensationsprodukten aufgespalten. Im Temperaturbereich der drucklosen Spaltung (400-460°) beträgt die H_2-Abspaltung ca. 0,8 bis 1,6 Mol H_2 pro Mol Ausgangsöl. Die Menge anderer Spaltprodukte (Benzin, gasförmige Kohlenwasserstoffe) ist neben diesen Hauptreaktionsprodukten vernachlässigbar klein.

001189

Eigenschaften der flüssigen Spaltprodukte.

Untersuchungen der im Siedebereich des Benzins liegenden Produkte wurden nicht ausgeführt, da ihre Menge (abgesehen vom Vergleichsversuch über K 6108) zu gering war. Das über K 6108 erhaltene Spaltbenzin aus Cetan (19,8 %) hatte Jod-Zahl 152 entsprechend 60 % Monoolefinen.

Die Eigenschaften der verschiedenen b-Mittelöle, die (bis auf Vers. Spalte 7) mit dem flüssigen Anfall identisch sind, enthält Tab. 5.

Vers. Spalte 7, der Vergleichsversuch mit K 6108, liefert als einziger ein b-Mittelöl, dessen spez. Gew. niedriger ist als das des Einspritz-Produkts (Cetan). Der AP dieses b-Mittelöls ist trotz weitgehender Aufspaltung zu Benzin und Flüssiggas nur um 2,5° gesunken, die Jod-Zahl ist von 0 auf 8,1 gestiegen. Die Daten lassen nicht auf eine Aromatisierung des Cetans schließen. Aus Tab. 4 geht hervor, daß bei der Cetanspaltung über K 6108 nur vergleichsweise wenig Koks gebildet wird (1,03 % Koks + Verlust).

Die b-Mittelöle (flüssiger Anfall), die über Glasringe erhalten wurden (Vers. Spalte 1 und 2) zeigen gegenüber dem Einspritzprodukt (P 1203) nur geringe Änderung der Siedekurve und schwaches Ansteigen der Jod-Zahl, während AP und spez. Gew. nicht verändert sind. In Übereinstimmung mit dem negativen Spaltergebnis läßt sich aus diesen Daten nur auf eben beginnende Viskositätsbrechung des Öles schliessen.

Das über WS_2 aus P 1203 erhaltene b-Mittelöl (Vers. Spalte 3 und 4) zeigt zwar auch nur geringe Verschiebung in der Siedekurve gegenüber dem Ausgangsöl, aber deutliches Absinken des AP, wachsend mit steigender Spalttemperatur. Hier liegt eindeutig eine Aromatisierung vor; da die Jod-Zahl der b-Mittelöle bei Spalte 3 unter der des Ausgangsöls liegt, bei Spalte 4 nur ganz wenig höher und keinesfalls so hoch, daß die im Versuch abgespaltene H_2-Menge Olefinbildung verursacht hätte. Das Ansteigen des spez. Gew. (Spalte 4) spricht ebenfalls für eine Aromatisierung.

Die aus Cetan und n-Heptan über K 5058 erhaltenen b-Mittelöle (Spalte 5 und 6) zeigen ebenfalls starkes Absinken des AP und Ansteigen des spez. Gew. und des Brechungsindexes, also ebenfalls deutliche Aromatisierungserscheinungen.

Tabelle 1

Spaltung über WS_2 (K 5058) im Porzellanrohr.

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsöl	Bruchs. Gasöl F 1203 (Mol.Gew. = 200				M.G = 214 Cetan	M.G = 100 n-Heptan	Cetan
Katalysator	400 Glasringe		WS_2 (K 5058)		K 5058	K 5058	K 6108
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Du(V/V/Std.)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,3	1,2
Dauer	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
g Einspritzung	196	196	196	196	186	102	186
g Anfall (flüssig)	188	188	165	166	158	66,5	171
Gew.% Ausbeute	96	96	84	84,1	84,7	65,5	92
Liter Trockengas	0,45	0,45	20,8	31	36	33	2
Mol H_2 / Mol Öl	-	-	0,8	1,2	1,6	1,2	0,03

001190

Tabelle 2

Trockengas der katalytischen Spaltung

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsöl	Bruchs. Gasöl (P 1203)				Cetan	n-Heptan	Cetan
Katalysator	Glasringe		WS_2 (K 5058)		K 5058	K 5058	K 6108
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Du V/V/Std.	1,2		1,2		1,2	0,3	1,2
Dauer	1 Std.		1 Std.		1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
Trockengas, Gew.%	-	-	2,0	2,7	3,8	4,9	0,67
Zusammensetzung:							
% C_2H_6			1,1	1,0	1,0	1,6	0,25
% C_2H_4	-	-	-	-	1,1	-	0,15
% CH_4			0,1	0,5	0,3	0,9	0,24
% H_2			0,8	1,2	1,5	2,4	0,03
Mol C_2H_6			0,07	0,07	0,07	0,05	0,02
" C_2H_4	-	-	-	-	0,08	-	0,01
" CH_4			0,01	0,06	0,04	0,06	0,04
" H_2			0,80	1,20	1,60	1,20	0,03

Tabelle 3

Flüssige Spaltprodukte

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsöl	Bruchs. Gasöl (P 1203)				Cetan	n-Heptan	Cetan
Katalysator	Glasringe		WS_2 (K 5058)		5058	5058	6108
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Du (V/V/Std.)	1,2		1,2		1,2	0,3	1,2
Dauer	1 Std.		1 Std.		1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
Gew.% Spaltbenzin x)	0,0	0,0	3,6	1,5	0,8	3,0	19,8
Gew.% C_3C_4	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	9,3
Gew.% Mi'öl	96	96	79,6	83,8	84,0	61,0	69,2
Mol Bi	0,0	0,0	0,07	0,03	0,02	0,03	0,45
Mol C_3C_4	0,0	0,0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,34
Mol Mi'öl	0,96	0,96	0,80	0,84	0,84	0,61	0,69

x) Spaltbenzin = flüss. Anfall, der bis zum Siedebeginn des Einspr.-Prod. übergeht.

001792

Tabelle 4
Gesamtspaltung

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsöl	Bruchs. Gasöl (P 1203)				Cetan	n-Heptan	Cetan
Katalysator	Glasringe		WS_2 (K 5058)		K 5058	K 5058	K 6108
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Du (V/V/Std.)	1,2			1,2	1,2	0,3	1,2
Dauer	1 Std.			1 Std.	1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
Gew.% H_2	0,0	0,0	3,6	1,5	0,8	3,0	19,8
Gew.% C_3H_8	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	9,5
Gew.% C_2H_6	–	–	1,1	1,0	1,0	1,6	0,25
Gew.% C_2H_4	–	–	0,0	0,0	1,1	0,0	0,15
Gew.% CH_4	–	–	0,1	0,5	0,3	0,9	0,24
Gew.% b_2H_1 Öl	96,0	96,0	0,8	1,2	1,5	2,4	0,03
Summe Gew.%	96,0	96,0	79,6	83,8	84,0	61,0	69,2
% B. a. Ges.Ums.	0	0	85,7	88,0	88,7	68,9	98,97
% B. a. Gas (ohne H_2) Ges.Ums.	0	0	17,7	9,3	5,0	7,7	64,0
Mol Bi	0	0	24,0	18,5	20,0	14,1	96,8
" C_3H_8	0,0	0,0	0,07	0,03	0,02	0,0x)	0,43
" C_2H_6	0,0	0,0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,34
" C_2H_4	–	–	0,07	0,07	0,07	0,05	0,02
" CH_4	–	–	0,00	0,00	0,08	–	0,01
" b_2H_1 Öl	–	–	0,01	0,06	0,04	0,06	0,04
Summe, Mol	0,96	0,96	0,80	1,20	1,60	1,20	0,03
			1,77	2,20	2,65	1,95	1,56

x) Mit Mol-Gew. Heptan (= 98) berechnet.

01193

Tabelle 5

Kennzahlen der Flugzeugen Spritzprodukte

| Ol | Bromo- Gasöl P 1203 | | n-Heptan | | b-Bi:Öl aus P 1203 | | |

001195

Bag 2075

Item 161

Combination Process for Increasing the n-Benzine Yield on Catalytic Cracking

Hochdruckversuche
Lu 558

001196

5. Dezember 1942 Pz/Ki

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

Bei der Verarbeitung von Erdölprodukten auf L-Benzin durch katalytische Krackung hat man eine recht erhebliche Vergasung in Kauf 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 Krackung 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 Kracken auf L-Benzin ist demnach ziemlich erheblich, sodaß der Gedanke nahe liegt, dieses i-Butan einer Alkylierung zuzuführen. Bei reiner Erdölverarbeitung erhält man aber nur so wenig ungesättigtes Gas, daß der Butylenanfall zwischen ca. 0,2 und 0,6 Gew.%, der Butylen + Propylenanfall zwischen 0,6 und 1,8 Gew.% (bezogen auf Einspritzung) liegt. Eine Alkylierung wäre, um den i-Butananfall einer katalytischen Krackanlage auf Erdölbasis aufzuarbeiten, also immer auf Fremdolefine angewiesen.

Dieses Mißverhältnis kann man in sehr einfacher Weise dadurch beseitigen, daß man von Zeit zu Zeit zwischen die Erdölkrackung eine Krackung von Produkten der CO-H_2-Synthese einschiebt. Dabei ist es - wie weiter unten ausgeführt wird - gleichgültig, ob man Schwerbenzin- oder höhersiedende Fraktionen wählt.

Bei einer solchen Arbeitsweise würden, ohne jede Änderung der Krackanlage (man braucht nur ein zusätzliches zweites Einspritzgefäß 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 geradem Durchgang arbeiten kann, erhielte man aus einem gegebenen Erdölprodukt konstant:

30 % L-Benzin (stabilis.mit Jod-Zahl ≈20)
10 % Gas
3 % Koks
57 % Mittelöl
100 %

Die reine Vergasung bezogen auf L-Benzin + Vergasung beträgt 25 %.

Die 10 % Gas setzen sich zusammen aus 6 % Butan mit 90 % i-Butan. Der i-Butananfall wäre 5,4%.

Durch Alkylierung lassen sich aus 3,4 kg i-Butan mit 8,5 kg Alkylatbenzin (K = 150°) mit Jodzahl 6,3 und OZ = 78,5/99 oder 6,8 kg Alkylatbenzin (K = 75°) mit Jod-Zahl 1,0 und OZ = 86,5/109 herstellen.

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

a) Alkylat (E = 150°)		b) Alkylat (E = 75°)	
38,5 %	L-Benzin	36,8 %	L-Benzin
4,6 %	Gas	4,6 %	Gas
3,0 %	Koks	3,0 %	Koks
57,0 %	Mittelöl	57,0 %	Mittelöl
103,1 %		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 = 79/96 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_2-Synthesepodukts ist sehr einfach. Da hier hohe Jod-Zahlen erwünscht sind, würde man z.B. nach dem normalen 15 Min.-Krackcyklus für Erdöl ohne Regeneration von Zeit zu Zeit auf Syntheseprodukt umschalten, zweckmäßig unter Steigerung der Kracktemperatur x) und nur so viel Syntheseprodukt verarbeiten wie die Alkylierung gebraucht. Da diese Mengen relativ gering sind, kann man sogar an und für sich schwer spaltbare Fraktionen, wie Schwerbenzin einsetzen. Für die Verarbeitung kommen alle Spaltprodukte vom C_4 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 Syntheseprodukten gering.

Mit Syntheseprodukten wurden folgende Spaltungsergebnisse erhalten:

a) Kogasin 150 - 200°

75 % C_4 + Benzin - 75° (Jod-Zahl des Benzins = 210)
20 % C_4 + Benzin - 150° (Jod-Zahl des Benzins = 190)

b) Kogasin 200 - 350°

21,5 % C_4 + Benzin - 75° (Jod-Zahl des Benzins = 200)
27 % C_4 + Benzin - 150° (Jod-Zahl des Benzins = 185)

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

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

001198

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

Da eine solche kombinierte Krack-Alkylierungsanlage über eine C_4-Trennkolonne verfügen muß, wird man in ihr den gesamten Flüssiggasanfall der Anlage verarbeiten und das i-C_4 der Krackung des Syntheseprodukts noch zusätzlich gewinnen.

Den Berechnungen liegen reelle Zahlen aus der katalytischen Krackung 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

001199

Bag 2075
Item 162

Catalytic Cracking of divers Middle Oils to L- Benzine

Hochdruckversuche
Lu 558

001200

2. Dezember 1942

4) 2075/162

Katalytisches Kracken verschiedener Mittelöle auf L-Benzine.

(Versuche in der 50-Liter Apparatur, Of. 701, mit festangeordnetem Katalysator.)

Zusammenfassung.

Über Al-Silikat (K 6752) wurde

a) ein paraffinbasisches (Bruchsal P 1203)
b) ein gemischtbasisches (Rumänien P 1490)
c) ein asphaltbasisches (Reitbrook P 1338)

Mittelöl katalytisch gekrackt.

Ferner wurde

d) ein aufhydriertes Krack-b-Mittelöl aus Bruchsaler Öl (Krackrückstand von a) in gleicher Weise verarbeitet.

Aus allen Ausgangsölen liessen sich brauchbare L-Benzine (155er bezw. 165er Benzine) mit Ausbeuten von 25,0 bis 36,7 Gew.-% (bezogen auf Einspritzung) herstellen, die unraffiniert Jod-Zahlen zwischen 15,7 und 38,7 hatten.

Die Oktanzahl dieser Benzine liegt zwischen 73 und 79,8 (mit 0,12% Pb zwischen 90,2 und 93).

Die Überladekurven sämtlicher Krackbenzine liegen über der B_4-Kurve.

Der Aromatengehalt (ohne Olefine) liegt zwischen 17 und 20,5 Gew.%. Die Benzine aus gemischt- und asphaltbasischem Öl haben die meisten Aromaten.

Die in den Fällen a mit c erhaltenen Krackbenzine wurden zwecks Herabsetzung der Jod-Zahl über K 7360 (Tonerde-Mo) bei 25 at raffinierend hydriert. Hierbei wurde die Jod-Zahl auf 1,5 bis 2,5 gedrückt. Der im Falle b und c mit der Hydrierung eintretende geringe Abfall der Oktanzahl um 2 bis 3 Einheiten wird durch eine Erhöhung der Pb-Empfindlichkeit mehr als ausgeglichen.

Das Überladeverhalten der hydrierten Krackbenzine ist mindestens ebensogut wie das der nicht hydrierten.

Die Original-Krackbenzine sowie die aufhydrierten olefinfreien Krackbenzine wurden mit SO_2-Propan in Restbenzin und Extrakt zerlegt. Die Überladekurve des aus Bruchsaler Öl erhaltenen Restbenzins (mit 2 Gew.% Aromaten) lag trotz höheren Siedeendpunktes (153° gegen 145°) ebenso hoch wie die B_4-Kurve.

001201

Die aromatischen Extrakte enthalten

2,2 bis 7 % Benzol
19 bis 28 % Toluol
39 bis 51,6 % Xylol und
13,4 bis 17,2 % höhere Aromaten.

Der Rest entfällt auf Vorlauf, Zwischenfraktionen und Destillationsrückstand.

Die Oktanzahl der Restbenzine aus den nichthydrierten Krackbenzinen liegt zwischen 69,7 und 72,5 (mit 0,12 % Pb zwischen 91,2 und 94,5), die der Restbenzine aus hydrierten Krackbenzinen zwischen 69,2 und 73 (mit 0,12 % Pb zwischen 86 und 92).

Soweit das Material reichte, wurde bei einigen Benzinen eine Fraktions-Zerlegung vorgenommen.

Unter Mitarbeit von:

Dr. Fürst
Dr. Hirschberger/Lajus
Dr. Donath
Dr. Peters
Dr. Bueren
Dr. Meier
Dr. Dehn

gez. Pree

001202

Ergebnisse.

Zur Klärung der Frage, in welchen Mengen sich aus Mittelölen verschiedener Herkunft I.-Benzine durch katalytisches Kracken herstellen lassen, wurden größere Mengen von 3 verschiedenen Mittelölfraktionen (Bruchsal, Rumänien, Heitbrook) in der 50-Liter-Apparatur (Ofen 701 in Bau 493) über fest angeordneten synthetischen Si-Al-Katalysator (K 6752) gefahren.

Um von vornherein möglichst gesättigte Benzine zu erhalten, wurde bei niedrigen Temperaturen (400-420° bezw. 20,5 bis 21,7 mV) in 15 Min.-Cyklen gefahren. Der Öldurchsatz lag zwischen 0,4 und 0,52 Vol./Vol.Kat/Std.

Tab. I enthält die Daten der Einspritzöle, die Fahrbedingungen sowie Menge und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Um den Einfluß der Olefine bei den Krackbenzinen auszuschalten, wurden sie (von Dr. Donath) bei 16 mV (322°) und 25 at mit Du = 0,7 kg/Liter/Std. über den DHD-Katalysator K 7360 (Tonerde-Mo) schwach aufhydriert. In allen Fällen konnte die Jod-Zahl auf unter 4 herabgesetzt werden, ohne daß dabei die Aromaten verändert wurden. Zusammensetzung und Eigenschaften der aufhydrierten Krackbenzine sind ebenfalls in Tab. I eingetragen.

Da sich Erdöl-a-Mittelöle nur in einmaligem (geraden) Durchgang mit guten Ausbeuten auf relativ olefinarme Benzine katalytisch kracken lassen, wurde das aus Bruchsaler Mittelöl erhaltene Krack-b-Mittelöl (Spalte 2 der Tab. I) (von Dr. Bueren) über K 6/18 (Ni-W) bei 210 at, Du = 1 kg/Liter/Std., 15 mV (280°) 600 Liter Gas/kg Öl und (von Dr. Peters) über K 8376 (Tonerde-W-Ni) bei 250 at, Du = 1 kg/Liter/Std., 18 mV (357°C), 2000 Liter Gas/kg Öl mit 0,4 % CO_2, ohne Spaltung von AP. 56° auf AP. 72,4° bezw. 72° aufhydriert und dann erneut gekrackt (Spalte 10-12 der Tab. I).

a) Bruchsaler Gasöl (P 1203)

Der von 188° bis 370° siedende Anteil dieses Erdöls mit AP. 71,8 kann als Typ eines paraffinbasischen Mittelöls gelten. Das Öl ist verhältnismäßig gut spaltbar, der Anfall weist eine Benzinkonzentration (E = 165°) von 43,7 Gew.% auf. Die Koks- + Gasverluste betragen auf Benzin + Koks + Gas bezogen 29,8 %.

Die Vergasung besteht zum überwiegenden Anteil aus Butan (65 Gew.% der Gesamtgasmenge, davon ca. 90% i-Butan.

Die Gesamtvergasung (11,8 %) setzt sich zusammen aus:

0,05 %	H_2
0,35 %	$CH_4 + C_2H_6$
0,19 %	C_2H_4
0,83 %	C_2H_6
2,36 %	C_3H_6
0,29 %	C_3H_8
7,73 %	C_4H_8
11,80 %	C_4H_{10} (zu ca. 90 % i-C_4H_{10})

001203

Die Olefinvergas-ung (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8) beträgt 1,31 % (bezogen auf Einspritzung) und die Trockengasmenge (H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6) 0,59 Gew.%.

An H_2 werden somit pro to Mittelöleinspritzung (brutto) rund 5,5 Nm^3 erhalten.

Das stabilisierte Krack-L-Benzin hat bei E = 155° eine Jod-Zahl von 15,7 und 56,5 % bis 100° siedende Anteile. Es besteht zu 62,4 % aus Paraffinen und zu 19,5 % aus Aromaten (ungenau, da die Bestimmung durch Olefine gestört ist). Der Olefingehalt nach der H_2SO_4-Methode ist 3%, nach der Jod-Zahl 6%. Dampfdruck, gum-Test und Kupfer-Schale sind - ohne jede Raffination - in Ordnung. Oktanzahl und Überladung sind gut (75,2/92,8; besser als B_4).

Nach dem Aufhydrieren geht die Jod-Zahl auf weniger als 4 zurück. Das Benzin wird etwas flüchtiger (0% bis 100°), wodurch die Oktanzahl auf 76/94 ansteigt. Im Überladeverhalten wird das Benzin durch die Aufhydrierung ebenfalls etwas besser. Der wahre Aromatengehalt des aufhydrierten Krackbenzins ist 17 Gew.%.

Das bei der Krackung anfallende b-Mittelöl ist mit AP. 56° ein noch sehr gutes Dieselöl.

b) Rumänisches Gasöl (P 1490)

Das Einspritzöl mit AP. 63,5° bei den Siedegrenzen 180-357° kann als Typ eines gemischtbasischen Mittelöls gelten. Gegenüber dem paraffinbasischen Bruchsaler Öl geht die Spaltung etwas zurück (165er Benzinkonzentration im Anfall = 36,6 %). Die absolute Gasmenge geht fast auf die Hälfte zurück, dagegen steigt die Koksmenge etwas an.

Die Koks- + Gasverluste bezogen auf Benzin + Koks + Gas sind mit 27,7 % gegenüber dem Bruchsaler Öl nur wenig geringer.

Die Gesamtvergasung in Höhe von 6,7 % (bezogen auf Einspritzung) besteht wieder zum größten Teil aus Butan (51 %), das zu etwa 90 % in i-Form vorliegt. Die Gesamtvergasung setzt sich zusammen aus:

0,02 %	H_2
0,38 %	$CH_4 + C_2H_6$
0,19 %	C_2H_4
1,00 %	C_3H_6
1,26 %	C_3H_8
0,47 %	C_4H_8
3,38 %	C_4H_{10} (ca. 90 % i-C_4H_{10})
6,70 %	

Die Olefinvergasung (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8) beträgt 1,66 %, die Trockengasmenge (H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6) 0,59 %, alles bezogen auf Einspritzung.

001204

Pro Tonne eingespritztes Mittelöl werden rund 2,25 N m^3 H_2 (bratto) erhalten.

Die Jod-Zahl des stabilisierten Krackbenzins liegt mit 38,7 über doppelt so hoch wie beim Bruchsaler Öl. Bei Σ = 159° hat das Benzin 55 % bis 100° siedende Anteile. Der (durch Olefine beeinflusste) Aromatengehalt beträgt 24,5 Gew.%, der Olefingehalt nach der H_2SO_4-Methode 4 %, nach der Jod-Zahl 15 %. Dampfdruck und Teste sind auch hier ohne Raffination genügend, Oktanzahl (74,7) und Überladung gut.

Durch das Aufhydrieren wird die Siedekurve kaum geändert, die Oktanzahl fällt um 2,7 Punkte auf 72 ab (mit 0,12 % Pb 92). Das Überladeverhalten wird durch die Aufhydrierung nicht verändert.

Der wahre Aromatengehalt des olefinfreien Krackbenzins beträgt 20,0 Gew.%.

Auch hier kann das Krack-b-Mittelöl mit rund 52° noch als gutes Dieselöl Verwendung finden.

c) Reitbrook-Gasöl (1 338)

Der tiefe AP. 56° der Fraktion 193-350° weist auf ein asphaltbasisches Öl hin.

Die Spaltneigung ist etwa die gleiche wie beim rumänischen Öl. Bei etwas reduziertem Durchsatz beträgt die Benzinkonzentration 40,9 %. Die absolute Gasmenge ist größer als beim rumän. Öl und nur wenig geringer als beim Bruchsaler. Auffallend hoch ist die Koksmenge mit 6 %, wodurch die Koks- + Gasverluste, bezogen auf Benzin + Koks + Gas, mit 32,7 % den höchsten Betrag unter den hier verarbeiteten Ölen erreichen.

Die Gesamtgasmenge in Höhe von 10,6 Gew.% (bezogen auf Einspritzung) besteht aus:

0,06 %	H_2	
0,55 %	CH_4 + C_2H_6	
0,40 %	C_2H_4	
1,13 %	C_3H_6	
1,54 %	C_3H_8	
0,58 %	C_4H_8	
6,34 %	C_4H_{10}	(ca. 90 % i-C_4H_{10})
10,60 %		

Die Hauptmenge, nämlich rund 60 % der Gesamtvergasung besteht wieder aus Butan (davon 90 % i-Butan). Die Olefinvergasung beträgt 2,11 % (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8), die Trockengasmenge 1,01 % (H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6), alles auf Einspritzung bezogen.

Die H_2-Menge (brutto) beträgt 6,7 N m^3 pro to Mittelöleinspritzung

001205

Das stabilisierte Benzin hat Jod-Zahl 27,4 bei 58 % bis 100°. Der durch Olefine beeinflusste Aromatengehalt beträgt 24,5 Gew.%, der Olefingehalt nach der H_2SO_4-Methode 4 %, nach der Jod-Zahl 11 %. Oktanzahl und Ü[illegible]ung sind gut (79,3/90,2), dagegen ist die Pb-Empfindlichk[illegible]t noch hoch. Die Teste des unraffinierten Benzins sind bis auf den gum-Test in Ordnung.

Aufhydrierung beeinflußt die Siedekurve kaum, die Jod-Zahl fällt auf 2,5, der wahre Aromatengehalt ist 20,5 Gew.%. Der Abfall der Oktanzahl von 79,8 auf 77 wird durch Erhöhung der Pb-Empfindlichkeit (von 90,2 auf 94) mehr als kompensiert. Der gum-Test ist durch die Aufhydrierung verschlechtert. Das Überladeverhalten wird nicht geändert.

Der AP. des Krack-b-Mittelöls beträgt nur noch 30,5°, sodaß dessen Verwendung als Dieselöl für sich allein nicht mehr in Betracht kommt.

d) Vorhydriertes Krack-b-Mittelöl aus Bruchsaler Öl (P 1203).

Die Vorhydrierung über K 8376 (Tonerde-W-Ni) scheint etwas günstigere Ergebnisse geliefert zu haben als die über K 6718 (Ni-W), was aus der besseren Spaltung und geringeren Vergasung hervorgeht. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Siedebeginn der beiden aufhydrierten Öle verschieden ist (193° und 160°), wodurch im Falle von K 8376 Überschneidungen der Siedekurve des Krackbenzins mit dem Einspritzöl eingetreten sein können. Da die Anfälle der Krackung in den Einzelfällen für eine Gesamtuntersuchung nicht ausreichten, wurden die Krackprodukte vereinigt und gemeinsam untersucht. Dadurch sind eventuelle Unterschiede der beiden Krackbenzine nicht zu erkennen.

Die Aufspaltung scheint etwas schlechter zu sein als bei a-Mittelölen, dafür liegen die Vergasungswerte etwas günstiger.

Die Gesamtvergasung (4,7 Gew.%) setzt sich zusammen aus:

0,02 %	H_2
0,14 %	C_2H_4
0,17 %	$CH_4 + C_2H_6$
0,48 %	C_3H_6
0,87 %	C_3H_8
0,14 %	C_4H_8
2,88 %	C_4H_{10} (mit ca. 90 % i-C_4H_{10})
4,70 %	

Die Hauptmenge (ca. 60%) besteht wieder aus Butan, das zu 90 % in i-Form vorhanden ist. Die Menge der gasförmigen Olefine beträgt 0,76 Gew.%, die Trockengasmenge 0,33 Gew.%, alles auf Einspritzung bezogen.

An H_2 werden (brutto) 2,25 Nm^3 pro Tonne Öl gebildet.

001206

Das (bis 155° redestillierte) Krackbenzin mit Jod-Zahl 22,5 hat (stabilisiert) 61,5 % bis 100° siedende Anteile und bei Oktanzahl 73/93 nur 12 % Aromaten (neben Olefinen). Der Olefingehalt nach der H_2SO_4-Methode beträgt 3 %, nach der Jod-Zahl 9 %.

Das aufhydrierte Krack-b-Mittelöl gibt ein aromatenärmeres Krackbenzin als das a-Mittelöl. Der Naphthengehalt dieses Benzins ist mit 26 % höher als bei allen anderen Krackbenzinen. Demnach scheinen die durch die Vorhydrierung des b-Mittelöls entstandenen Verbindungen bevorzugt in Naphthene aufzuspalten.

Die Teste des Benzins sind ohne Raffination in Ordnung, das Überladeverhalten ist gut.

Im c-Mittelöl ist der AP. von ca. 72° auf 62,5° abgesunken.

SO_2-Propan-Zerlegung der Benzine (Tab. II)

Die aus a-Mittelölen gewonnenen katalytischen Krackbenzine liefern 20,5 bis 23 % Extrakt (76 bis 79,5 % Restbenzin), die aufhydrierten Krackbenzine 16,5 bis 19,5 % Extrakt. Danach werden durch das Aufhydrieren etwa 4 % Olefine in Paraffine umgewandelt.

Das aus dem vorhydrierten b-Mittelöl (P 1203) entstandene Krackbenzin liefert nur 9,4 % Extrakt.

Die aromatenarmen Restbenzine aus a-Mittelölen haben ohne Aufhydrierung Oktanzahl 69,7 bis 72 (M.-Meth.), mit 0,12 % Pb 91,2 bis 92,5, nach der Aufhydrierung 69,2 bis 73 bezw. 86 bis 92.

Die höchste Oktanzahl (72,5) hat das Restbenzin der Krackung vom vorhydrierten b-Mittelöl (P 1203). Bei diesem Restbenzin ist auch die höchste Pb-Empfindlichkeit (94,5).

Während die bis 100° siedenden Anteile der Restbenzine in der Oktanzahl nur wenig schwanken (78 bis 80, mit 0,12 % Pb 97-100,5), sind in den über 100° siedenden Anteilen grosse Unterschiede in der Oktanzahl vorhanden (47,3 bis 60,8). Die beste Oktanzahl in diesem Anteil hat mit 60,8 wieder das Benzin aus vorhydriertem b-Mittelöl (P 1203).

Den überwiegenden Anteil der Extrakte nimmt die Xylol-Fraktion mit 39 bis 51,6 % ein. Da das gute Überladeverhalten der katalytischen Krackbenzine in der Hauptsache auf ihrem Aromatengehalt beruht, das o-Xylol aber ein schlechtes Überladeverhalten zeigt, kann man annehmen, daß die Xylole der katalytischen Krackbenzine vorwiegend die m- und p-Form enthalten.

Die Toluol-Fraktion ist zu 19 bis 28 % in den Extrakten enthalten, höhere Aromaten (über Xylol) zu 8 bis 17,2 %.

Benzol ist in Mengen von 2,2 bis 7 % vorhanden.

Der Extrakt aus dem katalytischen Krackbenzin des vorhydrierten b-Mittelöls (P 1203) hat den geringsten Gehalt an Benzol (2,2 %) und Toluol (19,0%).

061207

Fraktions-Zerlegung (Tab. III)

Die Krackbenzine aus Bruchsaler Gasöl (P 1203) und Reitbrook-Gasöl (P 1338) wurden vor und nach der Aufhydrierung in folgende Fraktionen zerlegt:

- 75°
75 - 100°
100 - 120°
120 - 140°
140°

Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften der Einzelfraktionen enthält die Tabelle III.

In Kurvenblatt 1 und 2 sind die Mengen der Einzelfraktionen in Gew.%, die Gew.% Aromaten sowie die Oktanzahl (ohne und mit 0,12% Pb) graphisch dargestellt.

Die Darstellung zeigt, daß die Aromaten der unteren Fraktionen der nicht aufhydrierten Krackbenzine beträchtliche Mengen (bis zu 10%) Olefine enthalten, die durch die Aufhydrierung in Paraffine überführt werden, wodurch der wahre Aromatengehalt in den untersten Fraktionen stark absinkt.

gez. Free

Tabelle 7

Ofen 701/ Katalytische Krackversuche im 50-Liter-Ofen über K 6752 (Al-Silikat)

Einspr.-Produkt	Bruch-saler Gasöl P 1203			Rumän. Gasöl P 1490			Reitbrook Gasöl P 1338			Krack-b-Mittelöl aus P 1203			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10.	11 a) Vorhydr. über K 6718	11 b) Vorhydr. über K 8376	12
Temp.		410°			420°			420°					400°
Durchsatz (V/V/Std)		0,5			0,52			0,4					0,5
Dauer (Min.)		15			15			15					15
Spez. Gew. Anfall		0,766	Benzin v. Spalte 2 (E=155°) aufhydr. über K 7360 bei 16 mV 25 at Du = 0,7		0,790	Benzin v. Spalte 5 (E=159°) aufhydr. über K 7360 bei 16 mV 25 at Du = 0,7		0,800	Benzin v. Spalte 8 aufhydr. über K 7360 bei 16 mV 25 at Du = 0,7				a) 0,770 b) 0,766
Bi-Kons. (165°)	Einspr.-Produkt	43,7%		Einspr.-Produkt	36,6%		Einspr.-Produkt	40,9%		Einspritz-Produkt			a) 27,4% b) 32,8%
Gas+Koks / Bi+Gas+Koks		29,8%			27,7%			32,7%					a) 24,0% b) 20,7%
% Bi - 165° (stabilis.)		36,7			28,2			34,2					25,0 29,8
% Bi		47,7			61,0			49,2					67,1 62,4
% Gas		11,8			6,7			10,6					4,7 4,7
% Koks		3,8			4,1			6,0					3,2 3,1
Benzin		(red.-155°) 82,2% Ausb.											(red.-155°) 77,4% Ausb.
Spez. Gew.		0,722	0,720		0,733	0,731		0,731	0,726				0,718
A.P. I		47,7°	49°		41,7°	44,6°		41,3°	44,5°				50,8°
A.P. II		64,1°	63,2°		63,0°	61,8°		62,8°	61,9°				60,8°
Jod-Zahl		15,7	<4		38,7	1,5		27,4	2,5				22,5
Beginn		43°	44°		45°	46°		45°	40°				42°
- 70°		27	28,5		21	21		25	25				29
- 90°		47,5	52		45	43		47	47,5				56,5
- 100°		56,5	63		55	54		58	59				61,5
- 120°		74	81		73	75		77,5	79				80
- 150°		97	98,5		95	96,5		96	96				97
E		155°/98,8%	153°/99		159°/99	157°/99		160°/99	161°/99				155°/99
% Paraffine		62,4	63,6		55,0	57,0		54,5	58,0				59,0
% Naphthene		15,1	18,4		16,5	21,0		17,0	21,0				26,0
% Aromaten		19,5	17,0		24,5	20,0		24,5	20,5				12,0
% Olefine		3,0	1,0		4,0	2,0		4,0	0,5				3,0
OZ (Motor)		75,2	76		74,7	72		79,8	77,0				73
+ 0,12 % Pb		92,8	94		-	92,5		90,2	94,0				93
Dampfdruck		0,494	0,453		0,400	-		0,395	0,531				0,470
mg gum vorher		0,0			1,9	1,6		1,2	2,1				0,9
mg gum nachher		19,8/5,8			7,7	67,4/45,3		14,4/11,3	44,2/33,5				10,3/3,2
Kupfer-Schale		1,7 mg			3,0	1,0		2,2	2,9				1,8
Überladung		oa.0,5 at über B_4	oa. 1 at über B_4		oa.1,5 at über B_4	oa.1,5 at über B_4		oa.1,5 at über B_4	oa.1,5 at über B_4				oa.1,5 - 2 at über B_4
Krack-b-Mittelöl													
Spez. Gew.	0,812	0,818		0,835	0,842		0,848	0,878		0,804	0,800		0,805
A.P.	71,8°	56°		63,5°	51°		36°	30,5°		72,4°	72°		62,5°
Beginn	188°	184°		180°	180°		193°	187°		193°	160°		172°
- 200°	6,0	15,3		6,0	6,5		1,0	10		5,0	16,5		18,5
- 225°	22,5	48,0		19,0	29,0		11,0	38		35,0	44,5		30,5
- 250°	43,0	69,0		40,0	53,0		33,5	57		66,0	69,5		75,5
- 275°	63,0	84,5		56,0	73,0		54,5	75		88,0	86,0		91,0
- 300°	84,0	93,5		74,0	86,0		74,0	86		-	95,5		97,0
- 325°	96,0	96,8		86,0	93,0		87,0	94		-	-		-
- 350°	-	-		93,0	-		96,5	96,5		-	-		-
E	330°	346°		357°	350°		330°/96,5	360°		297°	309°		318°

Aromaten-Zerlegung und Restbenzin-Untersuchung der Kyeokbenzine von Tab. I

Tabelle V

Herkunft des Benzins:	Ruhrgas Gasöl P 1203	dto. aufhydr.	Rumän. Gasöl P 1490	dto. aufhydr.	Reißbrook Gasöl P 1358	dto. aufhydr.	Vergl. Kyeok Mittel aus 1
Spalte der Tab. I	2	3	5	6	8	9	12
% Restbenzin	79,5	82,0	75,0	79,4	76,0	77,5	88,0
% Extrakt	20,5	16,5	21,0	18,8	23,0	19,5	9,4
Restbenzin							
Spez. Gew.	0,696	0,695	0,705	0,705	0,704	0,699	0,707
A.P. I	62,9°	63,0°	60°	61,6°	59,7°	61,5°	58,8°
A.P. II	64,5°	63,2°	63,3°	62,6°	62,8°	61,9°	60,8°
Beginn	39°	44°	44°	45°	40°	41°	41°
- 70°	34 %	34 %	17 %	25,5%	33,5%	30,5%	32 %
- 90°	55,5%	59,5%	52,5%	53 %	58 %	57 %	56,5%
- 100°	65,5%	70 %	63,5%	63,5%	69 %	68,5%	65 %
- 120°	79,5%	85,5%	79 %	79,5%	85 %	85,5%	83,5%
- 150°	96,5%	97,5%	96 %	96,5%	97 %	96,5%	98 %
E	153°	151°	159°	155°	153°	155°	154°
% Paraffine	79,0	76,8	72,0	71,5	72,0	73,0	66,5
% Naphthene	17,5	22,2	21,5	26,5	22,0	26,5	29,0
% Aromaten	2,0	0,5	4,0	1,0	3,5	} 0,5	2,5
% Olefine	1,5	0,5	2,5	1,0	2,5		2,0
OZ (M)	69,7+)	72,0	70,5	69,2	72,0	73,0	72,5
+ 0,12 % Pb	91,2	92,0	91,2	86,0	92,5	91,8	94,5
Restbenzin - 100°							
OZ (M)	80,0			78,0	78,5	79,0	79,5
+ 0,12 % Pb	100,5			-	97,0	99,5	99,0
Restbenzin > 100°							
% vom Restbenzin	31,4			33,4	26,0	28,2	37,4
Spez. Gew.	0,745			0,746	0,751	0,751	0,754
A.P. I	61,7°			59,7°	57,1°	58,5°	56,2°
A.P. II	63,7°			61,4°	61,2°	60,1°	58,2°
Beginn	109°			100°	107°	106°	100°
- 120°	26%			46%	33,5%	46%	47,5%
- 150°	91,5%			91,5%	91,5%	93,5%	93%
E	160°			163°	166°	165°	163°
% Paraffine	76,0			69,5	65,5	66,0	58,5
% Naphthene	20,0			27,5	27,0	32,0	37,0
% Aromaten	2,5			2,0	5,0	} 2,0	2,5
% Olefine	1,5			1,0	2,5		2,0
OZ (M)	47,3			52,6	57,8	59,8	60,8
+ 0,12 % Pb	75,2			-	-	-	-
Extrakt							
Spez. Gew.	0,865	0,871	0,857	0,872	0,860	0,871	0,86
A.P.	- 55,8°	- 57,8°	- 51°	- 59,9°	- 53,1°	- 60,2°	- 54,
Podbi-Destillation:							
Beginn				73°	44°		62°
% Vorlauf	-		5,2	-		-	
% Benzol	5,2		5,4	3,7	4,5		2,0
% Zwischen-Fraktion	2,7		3,2	2,8	7,0	7,0	2,2
% Toluol	20,8		25,2	26,8	3,6	3,2	3,2
% Zwischen-Fraktion	3,8		2,4	2,4	27,4	28,0	19
% Xylol	51,6		40,6	48,4	4,9	5,0	4,
% höh.-Aromaten	15,4		17,2	15,6	39,0	41,4	48,8
% Verlust	0,5		0,8	0,3	8,0	14,8	13,4
% Rückstand					0,4	0,6	1,4
					5,2		5,4

+) Überlade-kurve deckt sich mit B_4-Kurve

15.2.60

Tabelle III

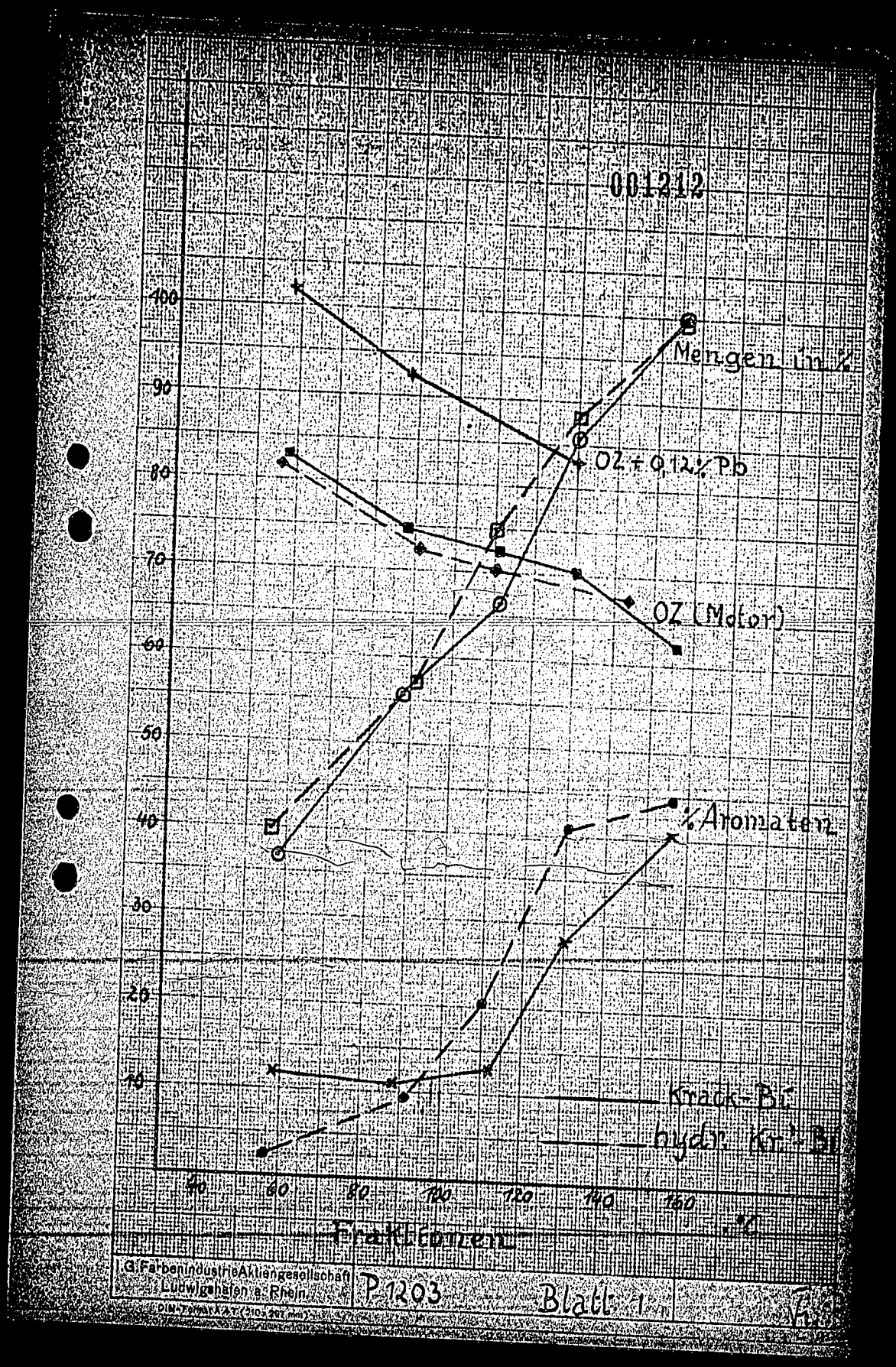
Fraktionierte Verarbeitung einiger Benzine von Tab. I

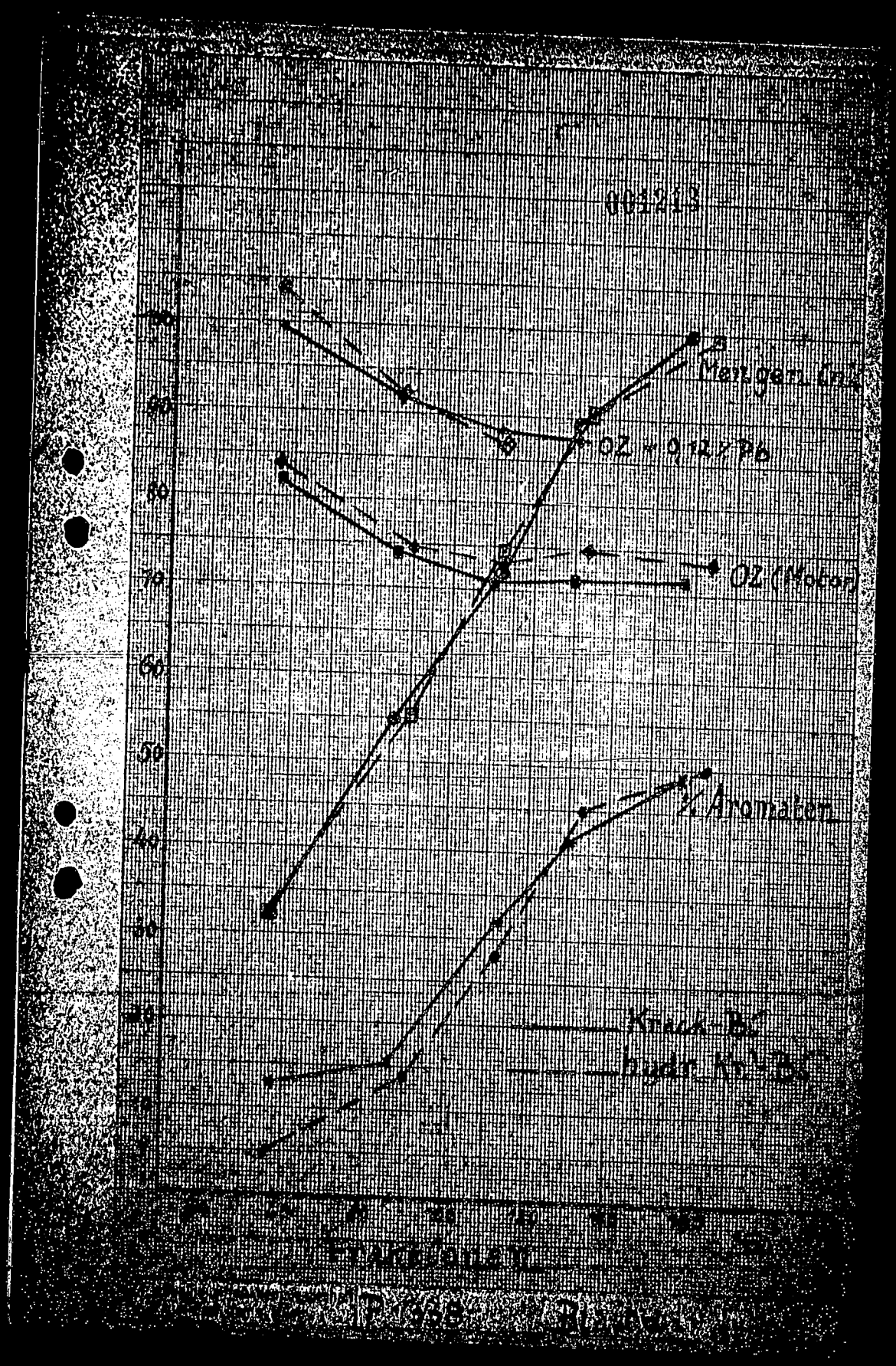
Destillation	Frakt. -75°	Krackbl P 1203	dto. hydr.	Krackbl P 1338	dto. hydr.	Frakt. 75-100°	Krackbl P 1203	dto. hydr.	Krackbl P 1338	dto. hydr.	Frakt. 100-120°	Krackbl P 1203	dto. hydr.	Krackbl P 1338
Destl. in Tab. I		2	3	8	9		2	3	8	9		2	3	8
Ausb. %		36,8	40,0	32,2	32,4		18,8	17,1	22,8	23,2		10,7	17,9	16,9
Spez. Gew.		0,657	0,661	0,661	0,656		0,718	0,724	0,723	0,726		0,756	0,759	0,766
A.P. I		56,6°	62°	52,4°	58,0°		52,1°	52,0°	47,3°	48,2°		49,1°	42,0°	31,1°
A.P. II		66,4°	64°	63,1°	62,0°		61,3°	59,8°	60,5°	59,6°		59,8°	59,5°	59,0°
	Beginn	36°	36°	35°	29°	Beginn	73°	78°	70°	72°	Beginn	98°	97°	98°
	- 40°	7,5	7,0	12,0	22,0	- 90°	28,0	4,0	29,0	19,0	- 100°	9,0	7,5	3,0
	- 50°	55,0	43,0	55,5	56,0	- 100°	74,5	66,0	76,5	70,0	- 110°	76,5	80,5	68,5
	- 60°	78,0	73,5	79,5	77,0		97,0	97,0	96,0	94,0	- 120°	96,5	96,0	92,5
	- 70°	93,0	94,5	95,0	92,5		104°	104°	103°	108°	E	124°	124°	126°
	- 80°	99,0	-	-	98,5									
	E	81°	76°	78°	81°									
% Paraffine		74,4	78,1	68,0	70,0		61,2	60,0	59,5	56,5		55,4	51,9	45,0
% Naphthene		10,1	19,4	19,0	25,0		24,8	30,5	25,0	29,5		28,6	27,6	23,0
% Aromaten		12,0	2,5	13,0	5,0		11,0	9,5	15,5	14,0		13,0	20,5	32,0
% Olefine		3,5	-	-	-		3,0	-	-	-		2,0	-	-
Gesamt-Produkt														
% Paraffine		27,3	31,3	22,0	22,7		11,5	10,2	13,6	13,2		5,9	9,3	7,6
% Naphthene		3,6	7,7	6,0	8,2		4,6	5,2	5,7	6,9		3,1	4,9	3,9
% Aromaten		4,4	1,0	4,2	1,5		2,1	1,7	3,5	3,1		1,4	3,7	5,4
% Olefine		1,5	-	-	-		0,6	-	-	-		0,3	-	-
OZ (M)		82,9	81,9	81,9	84,0		74,7	72,5	74,0	74,7		72,5	70,4	70,8
+ 0,12 % Pb		102,0	-	99,5	104,0		92,5	-	92,0	92,3		-	-	88,5

Ansatz	Kto. hydr.	Fraktion 120-140°	Kraokbi P 1203	dto. hydr.	Kraokbi P 1338	dto. hydr.	Fraktion > 140°	Kraokbi P 1203	dto. hydr.	Kraokbi P 1338	dto. hydr.
	1		2	3	8	9		2	3	8	9
	19,0		19,4	12,3	17,5	15,8		14,3	11,2	10,4	8,5
	0,766		0,784	0,789	0,797	0,801		0,794	0,801	0,819	0,821
	34,6°		38,5°	23,8°	21,6°	16,9°		29,3°	23,6°	15,7°	13,8°
	59,6°		63,4°	62,5°	61,1°	60,4°		67,8°	66,7°	64,4°	63,6°
	97°	Beginn	118°	121°	118°	122°	Beginn	140°	141°	142°	143°
	3,0	- 150°	64,0	62,5	66,0	40,5	- 150°	61,0	73,5	37,0	26,0
	74,0	- 140°	97,8	-	97,8	94,0	- 160°	92,0	94,5	83,5	79,0
	94,0	B	142°	139°	142°	144°	- 170°	98,6	98,0	95,5	93,0
	126°						B	172°	172°	174°	186°
	45,0		55,5	44,4	42,5	38,0		54,7	49,5	42,5	39,5
	27,0		15,5	14,6	16,0	17,0		4,3	6,0	8,5	10,5
	28,0		28,0	41,0	41,5	45,0		40,5	44,5	49,0	50,0
	-		1,0	-	-	-		0,5	-	-	-
	8,6		10,8	5,9	7,4	6,0		7,8	5,6	4,4	3,4
	5,1		3,0	1,9	2,8	2,7		0,6	0,6	0,9	0,9
	5,3		5,4	5,5	7,3	7,1		5,8	5,0	5,1	4,2
	-		0,2	-	-	-		0,1	-	-	-
	73,0		70,2	67,4+)	71,5	75,0		62,3	67,4+)	71,5	73,6
	86,8		83,0	-	87,5	-		-	-	-	-

+) Aus der Mischung aus Fraktion 120 - 140° und > 140°

001212


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
40
60
80
100
120
140
160
°C
Mengen in %
OZ + 0,12% Pb
OZ (Motor)
% Aromaten
Krack-Bz.
hydr. Kr.-Bz.
Fraktionen
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
P 1203
Blatt 1


Mergen. (n.)
OZ = 9 12 / 96
OZ (Motor)
% Aromaten
Klopf-Z.
hydr. Kr.-Bz.
% Aromaten

001214

Bag 2075

Item 4639

Catalytic Treatment of
Caucasian Middle Oils
by Cracking

Übersetzungsstelle
Berlin
der DAF
001215

Verhalten der Mittelfraktion 200-350° aus kaukasischem Rohöl (P 1546) durch katalytisches Kracken.

H-25 163

Zusammenfassung.

Der Mittelbenzin (200-350°) des kaukasischen Rohöls (P 1546) ist für eine Verarbeitung durch katalytisches Kracken hervorragend geeignet.

Man erhält im geraden Durchgang über Si-Al-Katalysator (K 572) 38 % Flugerbenzin (E = 165°) mit Oktanzahl = 78 (+ 0,09 % Pb = 81,6) und Jod-Zahl ca. 12. Das Benzin hat 22,5 % Aromaten (+ Olefine). Die Koks- + Gasverluste betragen auf Benzin + Koks + Gas betragen 38,2 %. Die Übersiedekurve dieses Benzins wird ca. 5 at höher liegen als die Destillate.

Beim Fahren auf Autobenzin (E = 200°) erhält man in geradem Durchgang 52,8 % Benzin mit 32,5 % Aromaten und Oktanzahl (Motor) = 70. Hierbei betragen die Koks- + Gasverluste 16,3 %.

Diese Ergebnisse wurden bei einem Durchsatz von 1 Vol.Öl/1 Vol.Kat/Std. und einer Temperatur von max 400° (20,5 at) in 15 Min.-Zyklen erhalten.

Es ist anzunehmen, dass sich die über 350° siedenden Anteile von Öl, soweit sie bis etwa 480°C verdampfbar sind, ebenfalls für eine Verarbeitung durch katalytisches Kracken eignen werden.

[redacted]

Bei den 3 Liter-Öfen durchgeführten Krackversuche über synth. Gleitmittelgasöl (K 6752) zeigten, dass sich das Öl mit sehr guter Ausbeute sowohl auf hochwertiges Fliegerbenzin wie auf Autobenzin verarbeiten lässt.

a) Kracken auf Fliegerbenzin.

Für die Fliegerbenzinherstellung konnte bei 460°C mit Durchsatz 1 Vol.Öl/Vol.Kat/Std. gefahren werden. Hierbei wurde eine 165°-Benzinkonzentration (stabilisiert) von 41,5 % in Anteil erhalten. Die Dauer des Krackcyklus betrug 15 Minuten.

Das stabilisierte Fliegerbenzin hatte Jod-Zahl 9,7 bis 12,0 entsprechend einem Olefingehalt von nur 3,8 bis 4,7 %. Die Oktanzahl (Motor-Methode) war 78, mit 0,09 % Pb 91,8.

Die Koks+ Gasverluste bezogen auf Benzin (-165°) + Koks + Gas betragen 28,8 %.

Bezogen auf Einspritzung wurden erhalten:

38,0 %	stabilis. Benzin (E = 165°)
46,6 %	Krack-Mittelöl > 165°
11,1 %	C_3C_4
0,9 %	Trockengas (H_2, CH_4, C_2H_4 bzw. C_2H_6)
3,4 %	Koks
100 %	

Das Benzin enthält 22,5 % Aromaten (+ Olefine). Danach liegt die Überladekurve zwischen der B_4- und C_1-Kurve.

Entsprechend der starken Aufspaltung (und dem niedrigeren Siedebeginn) hat das Krack-Mittelöl höheres spez. Gewicht und tieferen Anilinpunkt als das Ausgangsmittelöl (0,876/25° gegen 0,856/62,5°). Als Dieselöl kann es wegen zu niedriger Cetanzahl keine Verwendung finden, dagegen würde es ein gutes Ausgangsöl für die Gasphase-Hydrierung bilden. Man könnte das Krack-Mittelöl aber auch bis zur völligen Aufspaltung katalytisch auf hochwertiges Autoben- - weiter Kracken. Einer Weiterverarbeitung durch thermische Kra- ng ist natürlich ebenfalls möglich. Für die Vergrösserung der Fliegerbenzinausbeute oder die Erzeugung von Hochleistungskraftstoff bieten Kombinationen mit Vorhydrierung bzw. IHD in Betracht.

b) Kracken auf Autobenzin.

Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Ausgangsma- terials wurde hierbei ebenfalls in 15 Min.-Cyklen gearbeitet. Dementsprechend hat das Autobenzin (E = 200°) die sehr niedrige Jod-Zahl von 14,3.

Die 200°-Benzinkonzentration im Abtreiber beträgt 58 %, der Gas- + Koksverlust bezogen auf Benzin + Gas + Koks = 36,3 %.

001217

Das Autobenzin hat bei 39,2 % bis 100° eine Oktanzahl (Motor) von 79 und 32,5 % Aromaten (+ Olefine).

Das Krack-Mittelöl hat Anilinpunkt = 33,5°, somit als Dieselöl eine zu tiefe Cetanzahl. Für die Weiterverarbeitung gilt auch hier das bereits beim Fliegerbenzin gesagte.

Eine Verarbeitung des anfallenden Flüssiggases durch Polymerisation bzw. Alkylierung würde wegen des niedrigen Olefingehaltes zweckmässig mit einer Butan-Dehydrierung gekuppelt werden.

Die der Krackung auf Autobenzin wurden erhalten:

52,9 %	Benzin (E = 200°)
36,8 %	Krack-Mittelöl >200°
6,1 %	C_3C_4
0,9 %	Trockengas (H_2CH_4, C_2H_4 bzw. C_2H_6)
3,3 %	Koks
100,0 %	

a) Verarbeitung der Schweröl-Anteile durch katalytisches Kracken.

Versuche konnten nicht angestellt werden, weil kein Material zur Verfügung stand, doch lässt sich auf Grund früherer Erfahrungen mit anderen Ölen sagen, dass aus den über 350° siedenden Anteilen des kaukasischen Rohöls - soweit sie bei Temperaturen bis etwa 480° verdampfbar sind - durch schonendes Kracken (neben Benzin) ein im Siedebereich von 200-350° übergehendes Mittelöl (Dieselöl) in einer Menge von etwa 35 bis 40 % bezogen auf eingesetztes Schweröl sich gewinnen lässt, das man z.B. durch erneute katalytische Krackung zu etwa 25-30 % in Fliegerbenzin oder zu 35-40 % in Autobenzin (neben Krack-Mittelöl, Gas und Koks) umwandeln könnte.

Kz. 190
Ges. Kr 96

Unter Mitarbeit von:

Dr. Hirschberger/Lajus
Dr. Fürst
Dr. Meier
Dr. Dehn

Analyse der Waschmittel-Mittelöl (Kp. -270) auf

Analysator: E 5752 (Bl-41)
Analysatum: 4006 (20,5 mV)
Durchsatz: 1 Vol/l Vol/Std.
Dauer: 15 Minuten.

Ausgangsmaterial		0,782	0,785	0,780	
Anteile	bezogen		38,0 (E=165°)	52,9 (E=200°)	
	auf	Min.	46,6	36,8	
Frischgas	Anfall	Spritz-	11,1	6,1	→ 0,79% C_2H_6
Koks		produkt	0,5	0,9	1,83% C_3H_8 •
			3,4	3,5	0,27% C_4H_8
					3,21% C_4H_{10}
Konzentration			41,5		6,10%
Koks/Bi+Gas+Koks			28,8	58,0	
				16,5	
Anteile					24,6 Vol.% CnHm
					33,4 Vol.% H_2
					42,0 Vol.% Kf (Mittl. $C_{2,11}$)
Spez.Gewicht		0,728	0,722	0,752	
Anilinpunkt I		44	42,5°	53°	
Anilinpunkt II		63,5°		65°	
Siedung					
70°		45°	46°	46°	
100°		27	22,5	10,5	
120°		59	57,5	39,5	
150°		74	74,5	50,0	
180°		94,5	95,0	71,5	
				90,5	
Endsiedung		167°/98,5	168°	204°/98,5	
Aromaten		12,0	9,7	14,5	
Naphthene		22,5		32,5	
Paraffine		16,4		15,5	
Olefine		60,1		50,5	
Verlust (%)		1,0		1,5	
0,85 % Ob		77,0	78	79	
		91,8	89		
Koks-Mittelöl					
Spez.Gewicht		0,856	0,875	0,880	0,892
Anilinpunkt		51,8°	26°	24,5°	35,5°
Siedung		200°	180°	182°	212°
250°		28	63,5	65,5	44,5
275°		51	79,5	79,5	72,0
300°		68	89,0	89,5	85,5
325°		84,5	94,5	94,0	92,0
350°		96	97,0	97,0	95,5
		353°/98%	360°	358°	360°
Laufnummer			3915-17	3913/14	3918/19

001219

Bag 2075

Item 4164

Treatment of Synthetic Middle Oil by Catalytic Cracking and Alkylation

001220

4/2015/76

6. Juni 1942.

Verarbeitung von Synthese-Mittelöl (Dr.Michael) durch katalytisches Kracken und Alkylierung.

Zusammenfassung.

Mittelöle der CO-H$_2$-Synthese (Dr.Michael) lassen sich durch katalytisches Kracken leicht und mit hoher Ausbeute in stark ungesättigtes Benzin u.Mittelöl mit niedrigerem Anilinpunkt als das Ausgangsöl, Flüssiggas mit über 50 % Olefinen, wenig Trockengas und Koks umwandeln.

Die Vergasungs- und Koksgehalte, bezogen auf Benzin -150° + Gas + Koks betragen nur 27,2 % (bei Verarbeitung von Kogasin 36,5 %).

Durch anschliessende Alkylierung des ungesättigten Krackbenzins werden, bezogen auf das Ausgangsmittelöl, 15,3 % bezw. 11,1 % eines Alkylatbenzins (E = 165°) erhalten, das bei Jod-Zahlen von 20-30 eine Oktanzahl von 83,2, mit 0,12 g Pb von 102 hatte.

Durch die Kombination : Katalytisches Kracken + Alkylierung konnten aus dem Mittelöl 97,9 bezw. 99,4 % flüssige Reaktionsprodukte erhalten werden.

Bei verbesserten Alkylierungsbedingungen würden Ausbeute und Qualität der Alkylate noch wesentlich besser werden.

Anhang 2a

Die Mittelöl der CO-H$_2$-Synthese (Dr. Michael) in Siedebereich [illegible] wurden [illegible] Kohlen [illegible]

Weiter wurden folgende Analysen erhalten:

Schema 2a:

100 kg Mittelöl (200-320°)
AP = 54°

Kat.-Hydrieren (K 6752)
(420° | Pm = 1 Vol./Vol./Std; 1 Std)

28,1 kg Bz (umgetrieben) E = 150°

60,5 kg b-Mittelöl >150°

3,6 kg Flüssiggas mit:
0,49 kg C_3H_8
0,23 kg C_3H_6
1,51 kg C_4H_{10}
1,15 kg i-C_4H_{10}
0,20 kg n-C_4H_{10}
3,60 kg

1,4 kg Trockengas mit:
0,59 kg CO_2
0,34 kg C_2H_4
0,06 kg C_2H_6
0,11 kg CO
0,25 kg CH_4
1,40 kg

10,0 kg Schwerbz 150-200°

38,5 kg b-Mittelöl >200°
AP = 80°

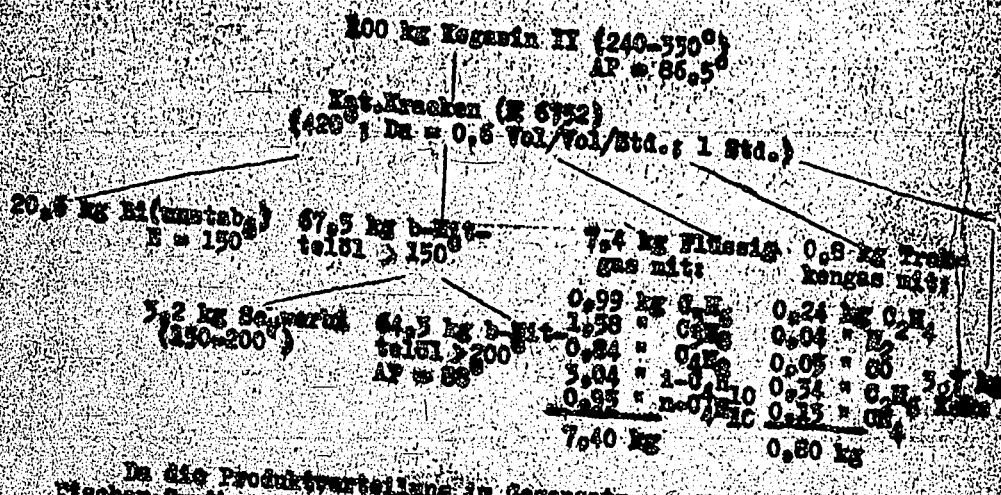
Beim Arbeiten auf Benzin mit E = 165° bezw. E = 180° erhält man:
30,1 kg Bz (E = 165°) und 61,5 kg b-Mittelöl >165°
34,9 kg Bz (E = 180°) und 57,0 kg b-Mittelöl >180°.
Die Gas- und Kohlenteile bleiben unverändert.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Benzine und b-Mittelöle enthält die Tabelle 1. Im Falle des 150er Benzins ist das Schwerbenzin (150-200°) und eine Mittelölfraktion >200° mehr.

Alle unter den angewandten Krackbedingungen erhaltenen Benzine haben hohe Zahlen, die zwischen 150 und 205 liegen und die Oktanzahlen entsprechen. Als Beispiel wurden [illegible] gehalten von etwa 67 - 81 %. Als Lösungsmittel kommen sie auf diesem Grunde nicht in Betracht, obwohl auch die Oktanzahl der mit 0,12 % Fe versetzten Benzine unter 80 bleibt.

001222

Schema 1a:



Da die Produktverteilung im Gegensatz zur Verarbeitung von Fischer-Synthesenprodukten sehr günstig ist (Schema 1a) (Koks + Gas/Benzin (-150) + Koks + Gas ist nur 27,2 %), und da ferner stark olefinische Krackgase mit hohen i-Butangehalt anfallen, sollte versucht werden, aus dem Krackbenzin durch Alkylierung ein den Anforderungen an 87er Benzin entsprechendes I-Benzin herzustellen, das durch Zumischung der aus den Krackgasen durch Alkylierung oder selektive Polymerisation gewinnbaren hochklopffesten Anteile weiter verbessert werden könnte.

Die Alkylierungen, die von Herrn Dr.Reuter ausgeführt wurden (s.anliegender Sonderbericht) zeigen, dass es im Prinzip möglich ist, das Krackbenzin durch Alkylierung weiterzuverarbeiten. Die hierbei erzielte Ausbeute und die Qualität der Alkylate lässt noch zu wünschen übrig. Es ist aber sicher, dass bei Änderung der Arbeitsweise, insbesondere bei grösserem i-Butanüberschuss die Alkylatausbeuten besser und die Qualität (z.B. Alkylate, besonders in Hinblick auf die Jodzahl, befriedigend wird.

Als Ausgangsmaterial für die Alkylierung wurde zuerst (Schema 2) das unstabilisierte Krackbenzin mit E = 150° verwendet.

Bei 0° wurden bei einem Benzin:i-Butanverhältnis von 1:1,07 bis 1:1,72 (gewichtsmässig) entsprechend einem Olefin : i-Butanverhältnis (Jodzahl = 184) von 1:1,47 bis 1:2,36 mit 2,25 Gew.-Teilen 98 %iger H2SO4 pro Gew.Teil Olefin Ausbeuten an Alkylat + nichtumgesetztem Benzin in Höhe von 98 bis 106 % bezogen auf eingesetztes

Diese Ausbeuten sind verglichen mit denen der Butylen-Butan-Alkylierung (ca. 200 % auf Olefin) und der von reinen Olefinen (ca. 150 % auf Olefin) gewonnen der Krackbenzin-Alkylierung sehr niedrig.

Wie aus den hohen Jodzahlen der Alkylatbenzine (E = 200°) mit Werten von 29,8 und 36,2 hervorgeht, ist neben der Alkylierung in beträchtlichem Masse eine Polymerisation der Olefine eingetreten, was, wie schon angedeutet wurde, wohl auf nicht genügend hohen i-Butan-

001223

schuss zurückzuführen ist.

In allen Fällen sind aber die Krackbenzine durch die Alkylierung soweit verbessert worden, dass das 200er Benzin nach Zusatz von 0,12 % Pb Oktanzahl zwischen 87,4 und 92,8 hat.

Bei richtiger Ausführung der Alkylierung steht zu erwarten, dass Alkylate mit Jod-Zahl 0 und noch höherer Oktanzahl bei grösserer Ausbeute an Alkylat erhalten werden. Ebenso dürfte das Verhältnis Alkylatbenzin ~200°:Alkylat >200° das hier etwa 65:35 ist, sich damit zugunsten des Benzinanteils ~200° ändern, da die dann nicht mehr zur Polymerisation kommenden, mehr als 4 C-Atome enthaltenden Olefine, mit dem i-Butan Alkylate bilden, die niedriger sieden als die jetzt gebildeten Polymerisate.

Bei Alkylierung des Gesamtbenzins (E = 150°) ist es schwierig, wenn nicht unmöglich, das Alkylat von den nicht alkylierbaren Benzinanteilen zu trennen, da sich diese Anteile, soweit sie bis 150° sieden, im Siedeverhalten überschneiden. Vom Alkylat abtrennbar sind nur die leichten Anteile mit weniger als 8 C-Atomen.

Es ist aber wahrscheinlich, dass der nicht alkylierbare Benzinanteil, der im Alkylatbenzin verbleibt, dessen Qualität verschlechtert. Um dies festzustellen, wurde vom Krackbenzin nur die bis 75°C siedende Fraktion, die etwa die Kohlenwasserstoffe C_4 bis C_6 umfasst, mit i-Butan alkyliert. Das hierbei entstehende Alkylat kann als niedrigsten Kohlenwasserstoff nur Oktan mit einem Siedepunkt von etwa 120° enthalten. Durch Entfernung der bis 75°C siedenden Anteile aus dem Alkylat erhält man dann ein Reaktionsprodukt, das frei von ursprünglichen Krackbenzinanteilen, also reines Alkylat ist.

Bei Alkylierung einer solchen (Schema 3) bis 75° siedenden Krackbenzinfraktion mit Jod-Zahl 25 wurden Gesamtalkylatausbeuten in Höhe von 110 bis 122 % bezogen auf eingesetztes Krackbenzin (E = 75°) erhalten.

Die bis 75° abgetoppten Alkylatbenzinanteile (E = 200°) hatten Jod-Zahlen zwischen 18,7 und 67,5, enthielten also ebenfalls noch erhebliche Mengen Polymerisationsprodukte.

Die Oktanzahl von 3 Versuchen betrug 83,7 bezw. 82,2 bezw. 83,4 mit 0,12 % Pb 98,3 bezw. 99 bezw. 96.

Der abgetoppte Vorlauf mit E = 75 hat Jod-Zahl 30,4 (ca. 9 % Olefine) und Oktanzahl = 82,2 (mit 0,12 % Pb = 104).

Der aus dem nicht abgetoppten Gesamtalkylat herausgeschnittene L-Benzinanteil mit E = 165° hat bei einer Jod-Zahl von 54,1 eine Oktanzahl von 83,2 (mit 0,12 % Pb = 102).

Das nicht für die Alkylierung verwendete von 75° ~ 165° siedende Krackbenzin hat bei einer Jod-Zahl = 106 die Oktanzahl = 70,9, mit 0,12 % Pb = 83,2.

Bei kombinierter Verarbeitung des Synthese-Mittelöls durch katalytisches Kracken + Alkylierung wurden folgende Ausbeuten an Einzelprodukten erhalten:

- 5 -

100 kg Mittelöl
Kat.-Kreislauf
26,1 kg Kracb-Benzin ~150°
Alkylierung
37,8 kg Alkylat
b-Mittelöl
Gas
Koks

17,8 kg Alkylat-Benzin
E = 200°
Jod-Zahl = 30
Oktanzahl = 76/92,8

20,0 kg Alkylat
> 200°

oder (geschützt)

15,3 kg Alkylat-Benzin
E = 165°

12,5 kg Alkylat
> 165°

---

100 kg Mittelöl
Katal.-Kreislauf
30,1 kg Benzin ~165°
Destillation
61,8 kg Mittelöl
Gas
Koks

13,0 kg Benzin ~75°

17,1 kg Benzin 75-165°
Jodzahl = 106
Oktanzahl = 70,9/83,2

Alkylierung
45,9 kg Alkylat

12,9 kg Alk.-Benzin ~200°
Jod-Zahl = 55
Oktanzahl = 75/96

3,0 kg Alkylat
> 200°

oder

11,1 kg Alk.-Benzin ~165°
Jod-Zahl = 54
Oktanzahl = 85,2/102

4,8 kg Alkylat
> 165°

Die Gesamtausbeute an flüssigen Produkten beträgt unter Berücksichtigung des aus dem Kreislaufgas durch Alkylierung gewinnbaren Gutes:

	nach Schema 2	nach Schema 3
[illegible]	19,3 %	11,1 %
[illegible]	[illegible]	17,4 %
C-Alkylat (i-Octan)	36,1 %	7,1 %
[illegible]	30,8 %	61,5 %
Alkylat >165°	12,9 %	4,8 %
	99,4 %	97,9 %

Dazu kommt noch 0,49 % Propylen und 0,34 % Äthylen, die auf Schmieröl verarbeitet werden können.

Insgesamt gesehen ist die Ausbeute an verwertbaren flüssigen Produkten mit 97,9 bezw. 99,4 Gew.% sehr hoch. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass die Alkylierungsergebnisse weit besser ausfallen müssen als bei diesen ersten orientierenden Versuchsdurchgang.

Da das Krack-Mittelöl einen bedeutend höheren Anilinpunkt als das Synthese-Mittelöl hat (80°C gegen 54°!) ist anzunehmen, daß es mindestens noch einmal mit guter Ausbeute katalytisch gekrackt werden kann. Das >165° siedende Alkylat wird sich ebenfalls durch katalytisches Kracken gut verarbeiten lassen.

Unter Mitarbeit von:
Dr. F[illegible]
Dr. Eufe
Dr. Dahn.

gez. Frese.

001226

001227

Bag 2075

Item 165

Cracking with Synthetic

Aluminium Silicate

001228

Hochdruckversuche
Lm 558.

9. Mai 194[illegible] Kr/Le.

4/2017/165

Der Temperatureinfluss beim Kracken von Bruchsaler Gasöl und Reitbrookgasöl mit synthetischem Aluminiumsilikat.

(Kracken und Hydrieren 10. Mitteilung).

Zusammenfassung.

Beim Kracken von redestillierten Bruchsaler- und Reitbrookgasölen über den Kontakt 6752 (synthetisches Aluminiumsilikat) in einem 3-Liter-Ofen mit 1/2 -Stunden-Zyklen wurde die Temperatur zwischen 20 mV (392°) und 25 mV (476°) variiert.

Hinsichtlich des Ausgangsproduktes wurde beim Kracken von Reitbrooköl im ganzen Temperaturgebiet eine höhere Benzinkonzentration und höhere Anteile an Niedrigsiedenden erzielt als beim Kracken von Bruchsaler Gasöl. Die Reitbrook-Krackbenzine zeigen eine bessere Qualität als Benzine aus Bruchsaler Gasöl. Ihre wesentlich höhere Oktanzahl ist darauf zurückzuführen, dass das Aromatenmaximum in höheren Fraktionen liegt, dass die Benzine naphthenischer und die Paraffine verzweigter sind.

Die Menge an butanfreiem Benzin bis 155° nimmt erst bei Temperaturen über 24 mV stärker zu.

Die bis 100° siedenden Anteile im Benzin nehmen besonders beim Kracken des Bruchsaler Gasöles im Gebiet von 20 bis 23 mV stark zu, bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt der Gehalt an Niedrigsiedenden.

Die Vergasung ist bei Bruchsaler Gasöl höher als bei Reitbrooköl und nimmt mit steigender Temperatur bis 23 mV stark zu, während beim Reitbrooköl die Vergasung im ganzen Temperaturgebiet annähernd konstant ist. Die Vergasung setzt sich fast ausschliesslich aus C_3 und C_4-Kohlenwasserstoffen zusammen. Die Koksabscheidung ist bei Reitbrooköl höher als bei Bruchsaler Gasöl. Eine Temperaturabhängigkeit der Koksbildung wurde nicht festgestellt.

Mit steigender Temperatur nehmen die Aromaten und die Ungesättigten im Benzin linear zu.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Grassl
" Günther
" Rotter
" v. Püner

ges. Trofimow.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt von

Dr. Fürst
" Dähn
" Kelp
" Wittmann.

20310

061229

Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden druckles und ohne Wasserstoff im 3 000 ccm Ofen im Halbstunden-Perioden durchgeführt. Nach je 11 Perioden, die einen Versuchsabschnitt bilden, wurde die Temperatur um 1 mV (ca. 17°) erhöht. Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses beim Kracken von Bruchsaler Gasöl wurde der Kontakt zu Beginn und Ende der Versuchsreihe bei folgenden Bedingungen geprüft: Druck 250 at, 21,0 mV und 1,5 kg Einfüllprodukt/3 ohm Gas. Es wurden jeweils dieselben Ergebnisse erhalten. In jeder zweiten Periode eines Versuchsabschnittes wurde die bei der Reaktion entstandene Gasmenge bestimmt. Bei anschliessender Regeneration des Kontaktes durch Abbrennen mit Luft, wurde aus dem gebildeten CO_2 die beim Kracken entstandene Koksmenge bestimmt. Das Regenerationsgas wurde zur Bestimmung des gebildeten CO_2 in mit Barytwasser gefüllte Waschfläschchen geleitet. Der ausgefallene Niederschlag von Bariumcarbonat wurde filtriert, gewaschen, in einer bestimmten Menge Salzsäure gelöst und der Säureüberschuss mit Natriumhydroxyd zurücktitriert.

Von dem Sammelprodukt eines jeden Versuchsabschnittes wurde eine eingehende Untersuchung durchgeführt.
Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt und zum Teil graphisch in Abb. 1 bis 5 dargestellt.

Einfüllprodukte.

Die wichtigsten Eigenschaften der angewandten Einfüllprodukte sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

Produkt	P 1203 red. 3.11.41	P 1338 red. 25.2.42.
Spez. Gewicht	0,809	0,846
Anilinpunkt °C	67,5	55,5
Siedebeginn °C	163	187
-180°	8	-
-200°	18	5
-225°	32	20
-250°	49	39
-275°	69	64
-300°	88	85
-325°	99	98
Siedeende °C	325/99 %	330/98 %

001230

Diskussion der Versuchsergebnisse.

I. Unterschied der Krackbenzine mit Bruchsaler- und Reitbrookgasöl.

Reitbrooköl gibt im ganzen Temperaturgebiet höhere Benzinkonzentration und höhere Anteile an Niedrigsiedenden als Bruchsaler Gasöl. Die Vergasung ist bei Bruchsaler Gasöl höher, die Koksabscheidung hingegen bei Reitbrooköl. Der Gehalt an Aromaten im Krackbenzin ist bei den beiden Ausgangsprodukten nicht sehr verschieden. Das Minimum der Anilinpunktskurve aber liegt beim Krackanfall aus Reitbrooköl tiefer und bei einer wesentlich höheren Fraktion (140-160°) als bei Bruchsaler Gasöl (110-220°). Bei höheren Arbeitstemperaturen sind die Reitbrookbenzine etwas aromatenreicher (39 % bezw. 33 %), bei allen Arbeitstemperaturen reicher an Naphthenen. Die wesentlich höhere Oktanzahl der Reitbrookkrackbenzine ist aber nur zu erklären, wenn man ausserdem einen besonders hohen Isoparaffingehalt annimmt. Auch bei der Benzinisierung über Kontakte vom Typ 6434 ist die besonders gute Klopffestigkeit des Reitbrookbenzins nur durch verzweigte Paraffine zu erklären. (Vgl. Zusammenstellung Ro/20275i vom 15.5.1942 "Kracken und Hydrieren" 8.Mitteilung).

II. Der Temperatureinfluss.

Der flüssige Anfall zeigte im allgemeinen eine gelbgrüne bis grüne Färbung. Die Menge an butanfreiem Benzin bis 155° nahm im Temperaturbereich von 20 bis 25 mV, d.h. von 390 bis 476° nur wenig zu. Sowohl beim Kracken des Bruchsaler Gasöles als auch des Reitbrookgasöles wurde im Temperaturgebiet von 21,5 bis 23,5 eine gewisse Abnahme der Benzinkonsentration beobachtet, und erst über 23,5 mV nimmt die Spaltung mit der Temperatur stark zu. Die bis 100° siedenden Anteile im Benzin nehmen besonders beim Kracken des Bruchsaler Gasöles im Gebiet von 20 bis 23 mV stark zu und zwar von 42 bis 57 %. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur sinkt der Gehalt an Leichtsiedenden. Beim Kracken des Reitbrookgasöles werden schon bei 20 mV sehr viel Leichtsiedende (57 % bis 100°) gebildet und bei steigender Temperatur bis 22 mV eine geringe Zunahme derselben beobachtet, bei weiterer Temperatursteigerung von 23 auf 25 mV wird eine starke Abnahme der leichtsiedenden Anteile festgestellt. Diese Temperaturabhängigkeit zeigt die nachfolgende Tabelle:

Produkt	P-1203 (Bruchsaler Gasöl)						P 1338 (Reitbrook Gasöl)					
Temperatur mV	20	21	22	23	24	25	20	21	22	23	24	25
Anfall spes.Gew.	0,783	0,788	0,786	0,790	0,790	0,790	0,808	0,802	0,812	0,816	0,817	0,822
155°-Bi Konz.)0	20,0	19,8	17,8	17,4	18,9	22,8	25,6	28,1	21,9	21,8	22,3	25,0
155°-Bi-Leist.	0,095	0,096	0,086	0,085	0,091	0,102	0,12	0,13	0,10	0,10	0,10	0,10
% -100° im Bi	41	44	52	57	45	41	57	62	69	62	60	47

001231

Die Vergasung ist bei Bruchsaler Gasöl höher als bei Reitbrookö1, und nimmt mit steigender Temperatur bis 23 mV stark zu (von 24 % auf 48 %). bei weiterer Temperatursteigerung wird eine konstante Vergasung von 35 % beobachtet. Bei Reitbrookö1 beträgt die Vergasung im ganzen Temperaturgebiet ca. 28 %. Die zweimal erhaltenen Werte von 17 % dürften auf Fehlbestimmungen (fehlerhafte Probenahme) zurückzuführen sein. Die Vergasung besteht unabhängig vom Ausgangsprodukt fast ausschliesslich aus C_3 und C_4-Kohlenwasserstoffen. Beim Kracken von Bruchsaler Gasöl wurden im Temperaturgebiet von 23 mV 1 - 2 % Methan und Äthan in der Gaszusammensetzung festgestellt. Die Summe von Benzin + C_3 und C_4-Kohlenwasserstoffen ist in beiden Fällen annähernd konstant, wobei der Gesamtanfall aus Bruchsaler Gasöl mehr C_3 und C_4-Kohlenwasserstoffe enthält als aus Reitbrookö1. Die Menge an C_3 und C_4-Kohlenwasserstoffen nimmt beim Kracken des Bruchsaler Gasöls nur wenig mit der Temperatur zu. Ein Maximum an Gasbildung wird bei 23 mV beobachtet. Beim Kracken des Reitbrookö1es wird im niederen Temperaturgebiet mehr C_3 + C_4-Kohlenwasserstoff gebildet als im höheren. Wie schon erwähnt, ist die Koksabscheidung bei Reitbrookö1 höher als beim Bruchsaler Gasöl. Eine Temperaturabhängigkeit der Koksbildung wurde nicht festgestellt. In folgender Tabelle ist die Abhängigkeit der Vergasung und der Zusammensetzung des Gesamtanfalls von der Temperatur wiedergegeben:

Produkt	P 1203 (Bruchsaler Gasöl)						P 1338 (Reitbrook-Gasöl)					
Temp. mV	20	21	22	23	24	25	20	21	22	23	24	25
Vg/Vg + Bi	23,6	30,2	36,0	48,1	36,6	35,2	25,2	28,4	16,8	28,6	17,4	29,2
Bi - 155°	18,8	17,6	15,6	14,2	17,1	20,0	23,0	23,5	20,5	19,3	20,8	22,7
C_3 + C_4	6,0	8,8	10,0	13,6	9,8	11,0	7,9	10,5	4,0	7,1	4,2	9,2
C_1 + C_2	⇦	0,4	⇦	2,4	⇦	⇦	⇦	⇦	⇦	⇦	⇦	⇦
Mittelöl>155°	74,9	73,0	73,6	67,3	73,1	68,2	66,2	60,2	75,1	69,2	71,2	68,1
Koks	0,3	0,2	0,8	2,5	0,0	0,8	2,0	5,8	2,4	4,4	3,8	⇦

Zusammensetzung des Benzins. Mit steigender Temperatur wird beim Kracken von beiden Ölen eine Zunahme der Aromaten und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzin beobachtet, wobei im höheren Temperaturgebiet aus Reitbrookö1 mehr Aromaten gebildet werden als aus Bruchsaler Gasöl (steilerer Anstieg der Kurve zwischen 22 und 25 mV). Die Bromzahl vom Benzin bis 155°, der Fraktion 75-100° und der Fraktion 140-180° zeigt eine fast lineare Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur, wobei die Bromzahl im Krackbenzin aus Bruchsaler Gasöl wesentlich höher ist als aus Reitbrookö1. Bei der Betrachtung der Bromzahlen der 20°-Benzinfraktionen bis 200° in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt sich, dass besonders in den niedrigsiedenden Fraktionen (bis 100°C) die Bildung an ungesättigten Kohlenwasserstoffen stark mit der Temperatur zunimmt, z.B. bei der Fraktion 50-75° (bei Reitbrookö1) hat die Bromzahl bei 20 mV den Wert von 11, bei 25 mV hingegen einen Wert von 55. Bei Bruchsaler Gasöl wurden diese Bestimmungen nicht ausgeführt, man kann jedoch dieselben

-5-

001232

Ergebnisse vermuten. Die Bildung der Olefine nimmt mit steigenden Siedekennziffern der Fraktionen ab. Bei Benzinfraktionen über 155° beträgt der Unterschied innerhalb der Arbeitstemperaturen von 20 und 25 mV nur 6-10 Einheiten in der Bromzahl.

Die Ergebnisse veranschaulicht folgende Tabelle:

Produkt	P 1203 (Bruchsaler Gasöl)						P 1338 (Reitbrook Gasöl)					
Temperatur	20	21	22	23	24	25	20	21	22	23	24	25
Paraffine	66	60	60	59	55	48,5	57,5	56,5	53,5	52,5	43,5	33,5
Naphthene	15	16	13,5	10,5	13,5	11	20,0	18,5	19,5	14,5	15,5	15,5
Aromaten	17,5	20	22,5	26,0	29	32	20,0	21,0	22,0	27,0	34,5	39,5
Ungesättigte	1,5	4	4	4,5	2,5	8,5	2,5	4,0	5,0	6,0	6,5	9,5
Bromzahl Fl-155°	15,9	20,3	29,2	"	37,7	35,3	8,4	14,5	18,7	19,9	"	28
" 75-100°	2,5	"	"	"	"	"	9,2	14,1	16,8	23,1	30,7	40,5
" 140-160°	3,9	"	"	"	"	4,5	2,6	3,6	4,2	3,7	5,5	7,2

001233

Tabelle 2.

Der Temperatureinfluss auf die Produkteigenschaften beim Kracken von P 1203 (Bruchsaler Gasöl) über Kontakt 6732 (synth. Aluminiumsilikat).

Bedingungen: drucklos, Gas x o. , Ofen 22, Ofenblatt 4410.

Temperatur MV/°C		20/391	21/408	22/425	23/442	24/459	25/476
Anfall: spez. Gewicht		0,783	0,788	0,786	0,790	0,790	0,790
155°-Benzin Konz.	C_4 ⇔	20,0	19,8	17,8	17,4	18,9	22,8
Leistung	frei	0,099	0,096	0,086	0,083	0,091	0,102
% V/V ÷ Bi		23,6	30,2	36,0	48,1	36,6	35,2
Gesamtanfall Bi-155°		18,8	17,6	15,6	14,2	17,1	20,0
C_3+C_4		6,0	8,8	10,0	13,6	9,8	11,0
$C_3+C_4^=$		⇔	0,4	⇔	2,4	⇔	0,0
Mittelöl 155°		74,9	73,0	73,6	67,3	73,2	68,2
Koks		0,3	0,2	0,8	2,5	0,0	0,8
Benzin: spez. Gewicht		0,721	0,722	0,717	0,718	0,730	0,738
Anilinpunkt I/II		49/64	47/64	45/64	42/65	38/64	35/64
Bromzahl		15,9	20,3	29,2	9,8(?)	37,7	35,3
% ⇔ 100°		41	44	52	57	45	41
Siedeende °C		160	163	160	154	163	160
Paraffine		66	60	60	59	55	48,5
Naphthene		15	16	13,5	10,5	13,5	11
Aromaten		17,5	20	22,5	26,0	29	32
Ungesättigte		1,5	4	4	4,5	2,5	8,5
Oktanzahl CFR Motor		68	70,6	72	71,6	69,5	67,4
Motor+0,12 Pb		⇔	⇔	87	87,5	86,2	83,0
Fraktion 140-160°							
spez. Gewicht		0,769					0,780
Anilinpunkt I/II		48/66					35/66
Aromaten		21					54
Paraffine/Naphthene		67/10					53/7
Bromzahl		3,7					4,5
O.Z. Motor		45,2					49
Fraktion 75 - 100°							
spez. Gewicht		0,735					0,738
Anilinpunkt I/II		47/59					29/60
Aromaten		15					54
Paraffine/Naphthene		55/29					37/17
Bromzahl		23					
O.Z. Motor		⇔					

001234

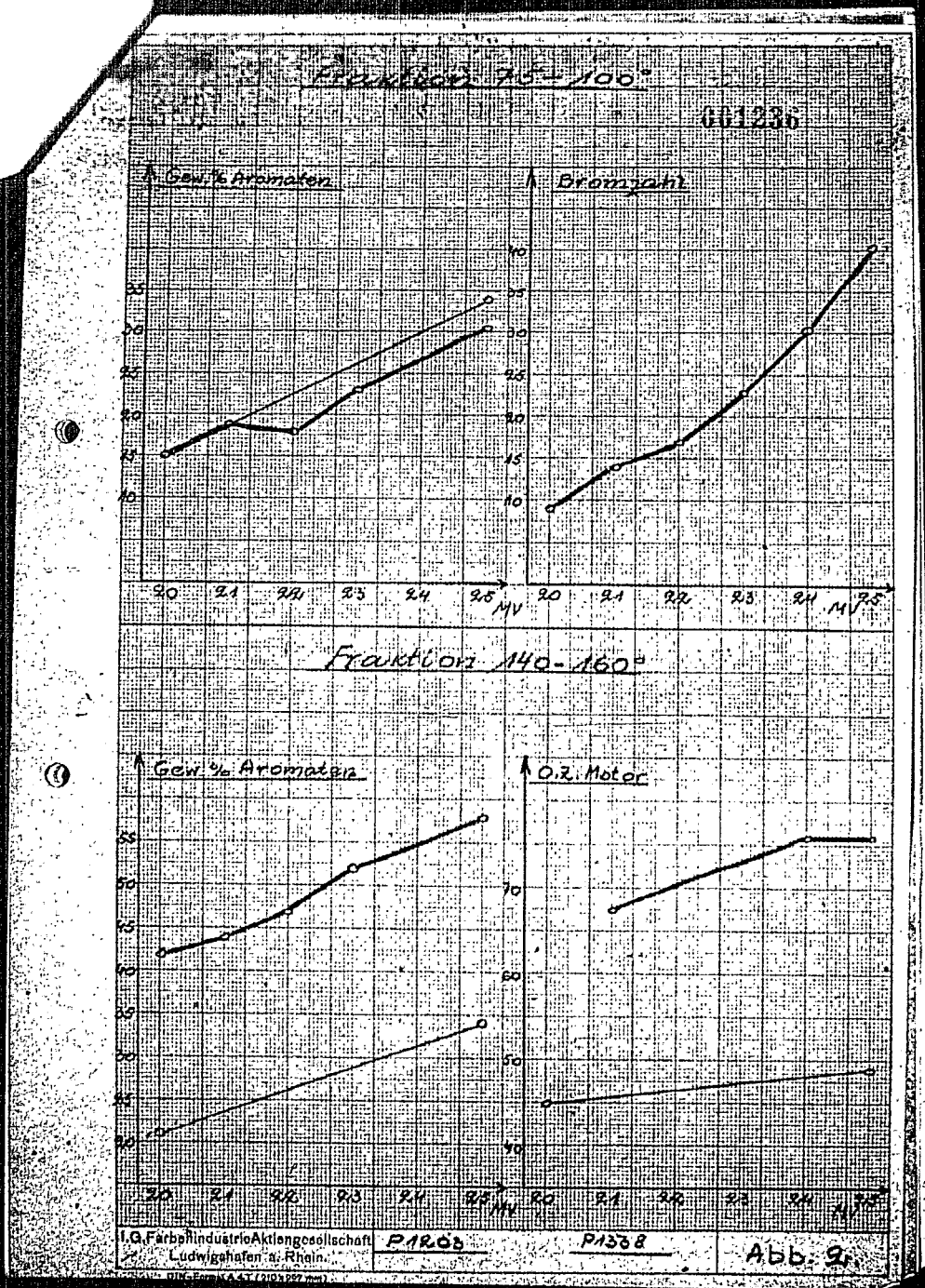
Tabelle 2.

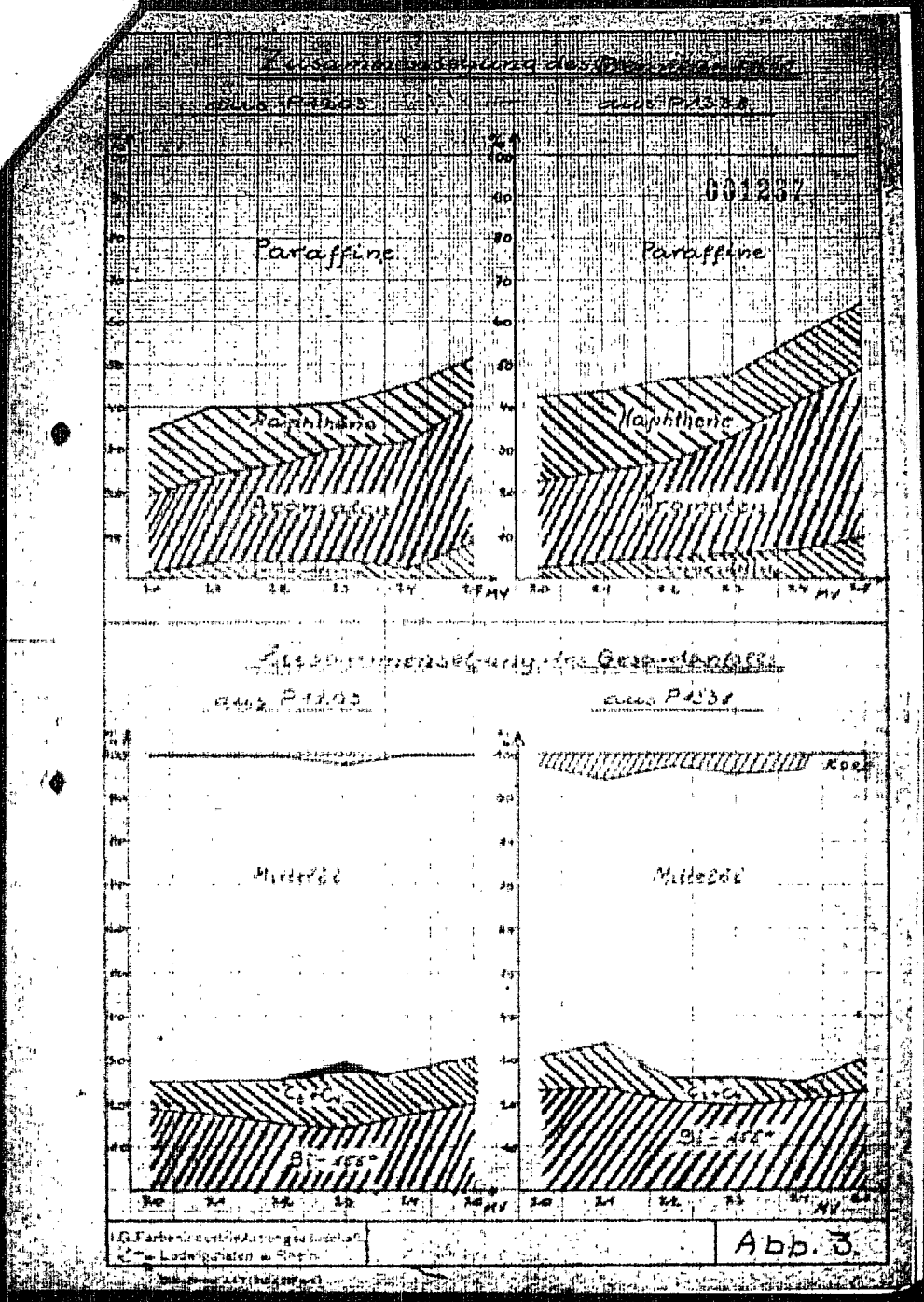
Der Temperatureinfluss auf die Produkteigenschaften beim Kracken von P 1338 (redest. Reitbrook Gasöl) über Kontakt 6752 (synth. Aluminiumsilikat)

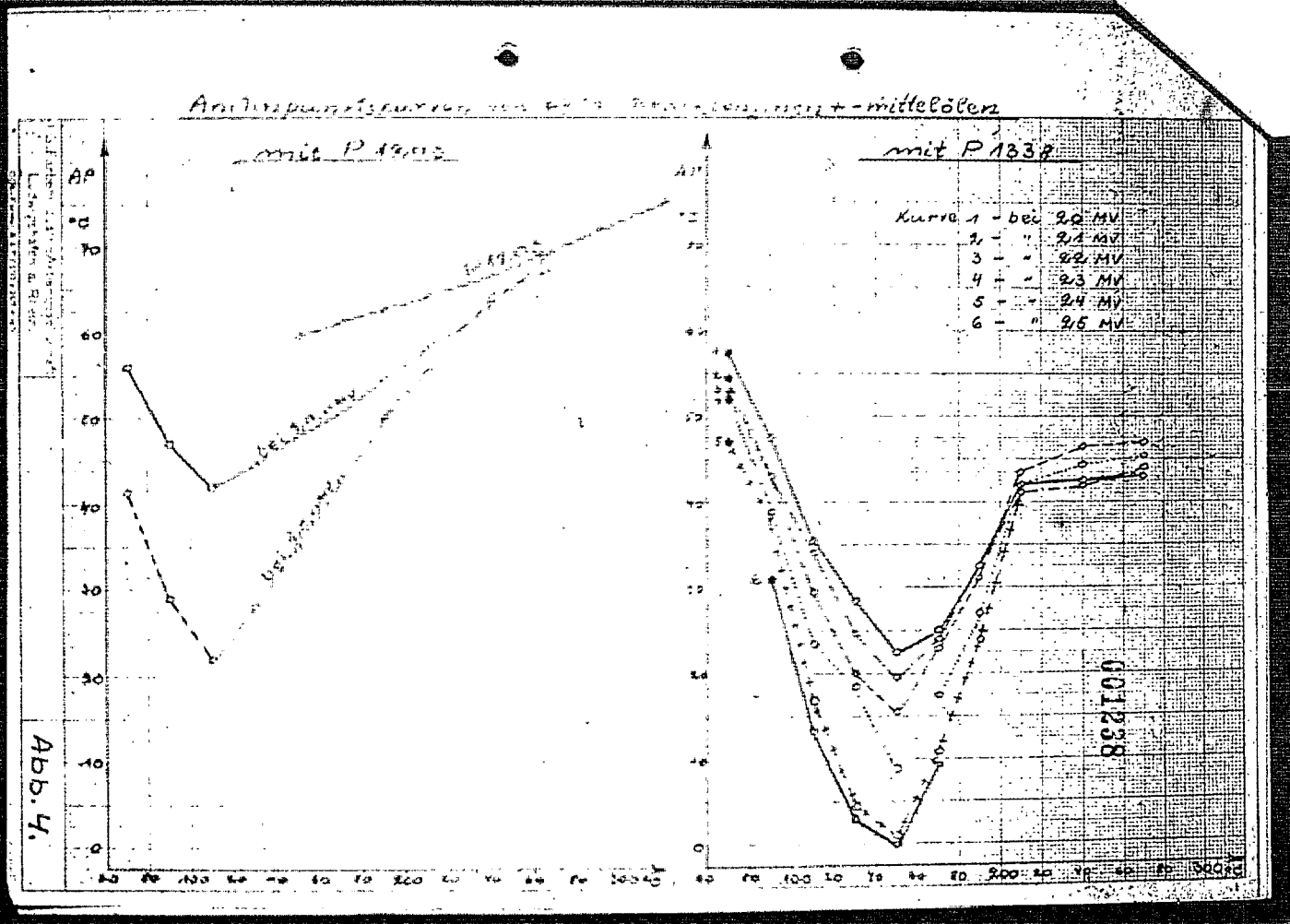
Bedingungen: druckloso, Gas x o., Ofen 22, Ofenblatt 4543o

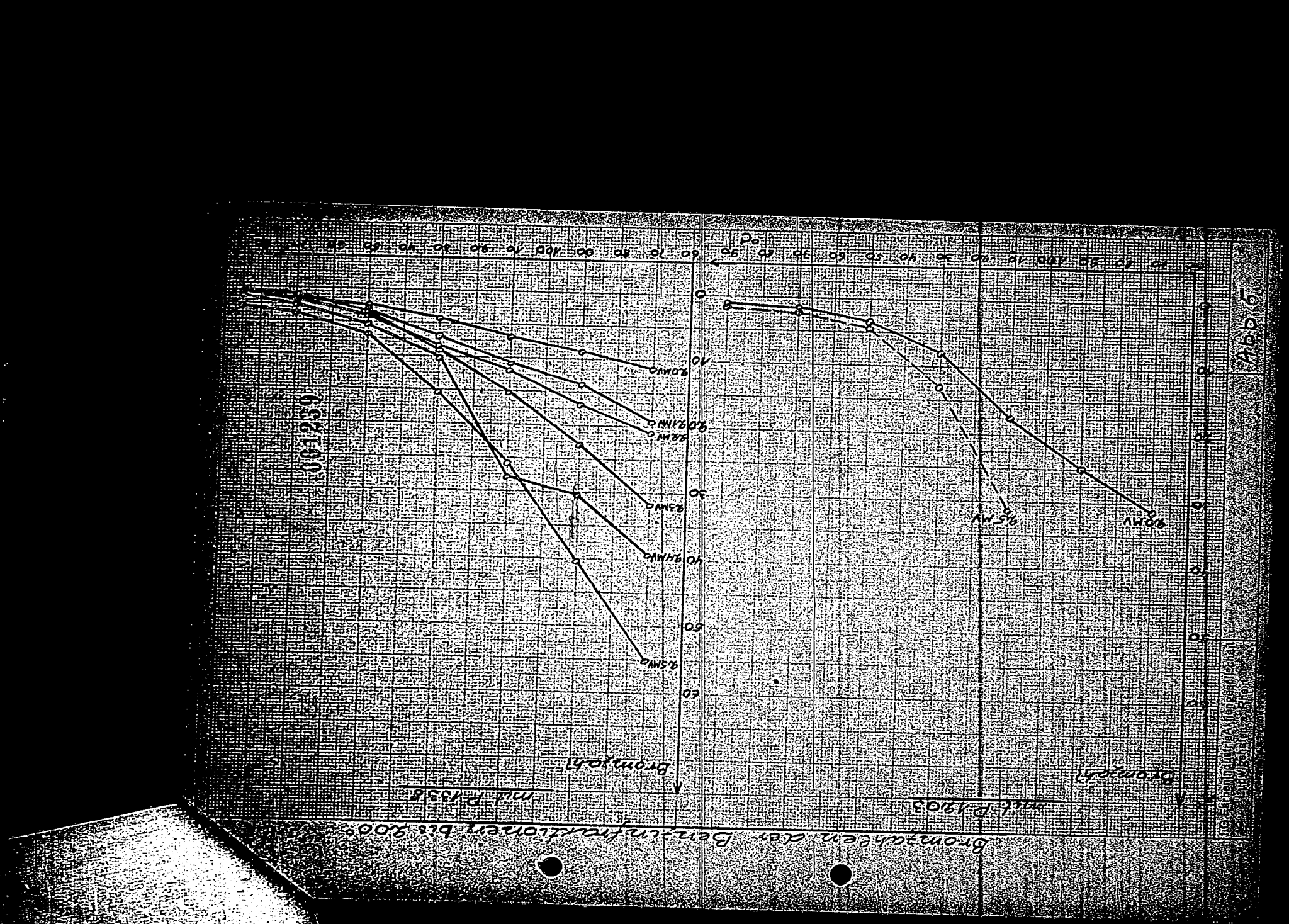
Temperatur NV	20	21	22	23	24	25
Anfall: spez.Gewicht	0,800	0,805	0,812	0,816	0,817	0,822
155°-Benzin kons. C_4- frei	25,8	28,1	21,9	21,8	22,3	25
Leistung	0,12	0,13	0,10	0,10	0,10	0,10
% V/V + Bi	25,2	28,4	16,8	28,6	17,4	29,2
Gesamtanfall: Bi-155°	23,0	23,5	20,5	19,3	20,8	22,7
C_3+C_4	7,9	10,5	4,0	7,1	4,2	9,2
C_1+C_2	⇦	⇦	⇦	⇦	⇦	⇦
Mittelöl 155°	66,2	60,2	73,1	69,2	71,2	68,1
Koks	2,9	5,8	2,4	4,4	3,8	⇦
Benzin: spez.Gewicht	0,720	0,720	0,720	0,721	0,735	0,752
Anilinpunkt I/II	45/62	44/62	42/62	39/63	30/62	23/61
Bromzahl	8,4	14,5	18,7	19,9	⇦	28
% -100°	57	62	63	62	60	47
Siedeende °C	154	153	157	153	156	169
Paraffine	57,5	56,5	53,5	52,5	43,5	35,5
Naphthene	20,0	18,5	19,5	14,5	15,5	15,5
Aromaten	20,0	21,0	22,0	27,0	34,5	39,5
Ungesättigte	2,5	4,0	5,0	6,0	6,5	9,5
O.Z. CFR Motor	74,4	74,7	75,2	74,7	75,8	76,3
Motor + 0,12 Pb	92,0	90,8	90,4	90,1	⇦	⇦
Fraktion 140-160°						
spez.Gewicht	0,802	0,806	0,807	0,814	0,817	0,818
Anilinpunkt I/II	22/62	19/62	15/61	9/62	1/-	0/61
Aromaten	42	44	47	52	⇦	58
Paraffine/Naphthene	42/14	40/14	35/14	33/11	⇦	27/11
Bromzahl	2,6	3,6	4,2	3,7	5,5	7,2
OZ. Motor	⇦	67,8	⇦	⇦	76,3	75,8
Fraktion 75-100°						
spez.Gewicht	0,724	0,730	0,722	0,730	0,723	0,732
Anilinpunkt I/II	47/59	43/59	43/58	39/59	38/-	31/59
Aromaten	15	19	18	23	⇦	32
Paraffine/Naphthene	54/28	49/28	47/29	45/26	⇦	41/22
Bromzahl	9,2	14,1	16,8	23,4	30,7	40,5
OZ. Motor	⇦	⇦	⇦	⇦	⇦	⇦

% Benzin-Ass.-im Anfall
% Benzin im Benzin
Gramm Anilin
Gramm Anilin
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
P.12,05
P 1398
4551


Fraktion 95-100°
661236
Gew.% Aromaten
Bromzahl
MV
Fraktion 140-160°
Gew.% Aromaten
O.Z. Motor
MV
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
P1805
P1388
Abb. 9.


Paraffine
Naphthene
Aromaten
Paraffine
Naphthene
Aromaten
001237
Mittelöl
Mittelöl
Abb. 3.


mit P 1332
mit P 1338
Kurve 1 – bei 2,0 MV
2 – " 2,1 MV
3 – " 2,2 MV
4 – " 2,3 MV
5 – " 2,4 MV
6 – " 2,5 MV
Abb. 4.
001238


Bromkohl
Bromkohl
Bromkohl
Bromkohl

001240

Bag 2075

Item 166

Production of 20,000 Tons per month of L-Benzine at Gelsenberg by Catalytic Cracking

Hochdruckversuche
Lu 558

15. März 19[illegible]

001241

5/2075/166 Herstellung von 80 000 mato I.-Benzin bei Gelsenberg durch katalytisches Kracken.

1.) Ausgangsprodukt (Schema 1)

27 000 bzw. 28 700 mato verhydriertes Steinkohle-B.-Mittelöl (Siedegrenzen: 170-325°).

Für die Erzeugung von 80 000 mato Fliegerbenzin durch katalytisches Kracken wäre die Voranordnung einer Krackanlage mit 8 Ofeneinheiten à 150 m³ Kontaktraum nötig (bei Durchsatz 0,5 kg/Ltr. Kontakt/Std und einem Verhältnis von Fahrzeit: Regenerations- und Umstellzeit von 1:2). Außerdem müßten 25,5m³ Hochdruckraum (200 at) für die Aufhydrierung der Krack-Mittelöle vorhanden sein (bei Durchsatz 1,2 kg/Ltr. Kontakt/Std).

Unter diesen Voraussetzungen könnte ein Fliegerbenzin (E=165°) mit OZ/+0,09 Pb=78/91 erzeugt werden, das in der Überladung etwa 1 at besser als VT 705 sein würde. Die Jod-Zahl dieses Benzins würde etwa 15-20 sein (entsprechend ca. 6-8 % Olefine). Um die Jodzahl auf unter 4 herabzusetzen müßte entweder (praktisch verlustlos bei gleichbleibender Qualität) aufhydriert werden oder eine Raffination mit z.B. H_2SO_4 vorgenommen werden.

Bei der H_2SO_4-Raffination ist mit einem Verlust von ca. 5 % zu rechnen, sodaß in diesem Falle die Menge des Ausgangs-B.-Mittelöls sich von 27 000 mato auf 28 700 mato erhöhen würde.

Für die raffinierende Hydrierung müßte eine zusätzliche Druckapparatur oder Gasphasehydrierung (25 at) mit 40 m³ Kontaktraum zur Verfügung stehen (Durchsatz: 0,7 kg/Ltr./Std.

Bei dieser Arbeitsweise könnte das übrigbleibende Sumpfphase- und Vorhydrierungsbenzin (ca. 38 % des Vorhydrierungsabstreifers) = 16 500 bzw. 19 500 mato E=170° nach dem DHD-Verfahren mit etwa 68 % Ausbeute bei 50 % Aromaten auf Hochleistungsbenzin (13 500 mato bzw. 16 000 mato) verarbeitet werden, wofür 1 bis 2 Einheitskammern erforderlich wären.

001242

2.) Ausgangsprodukt (Schema 2).

18 000 bzw. 19 000 moto verhydrierte Steinkohlen-B-Mittelöl (165-325°) + 7000 moto s-Verhydr.-Benzin (E-165°).

Das B-Mittelöl liefert durch katalytisches Kracken (mit Aufhydrierung der Krack-Mittelöle) 15 000 moto Krackbenzin (E-165°) von gleicher Qualität wie im Fall 1).

Erforderlicher Ofenraum:

3 kat. Krackeinheiten zu je 90 m^3 Kontaktraum
17 m^3 Hochdruckraum (300 at)
26 m^3 Druckraum (80 at) bzw. Hochdruckkammern.

Durch Zumischung von 7000 moto Sumpf- und Verhydrierungsbenzin (E-165°) mit OZ=63 würden 20 000 moto Flugbenzin mit E-165 und OZ=75 erhalten, das infolge Mehrgehalts an Aromaten etwas bessere Überladung als B_4 zeigen würde.

Bei Ersatz der raffinierenden Hydrierung durch H_2SO_4-Wäsche würde sich die erforderliche Menge B-Mittelöl von 18 000 moto auf 19 000 moto erhöhen.

gez. Free

Henke 0273

Kapazität 2!

Schema 1

061243.

Erzeugung von 80 000 mato Fliegerbenzin bei Gelsenberg durch katalytisches Kracken.

(ohne Berücksichtigung des Sumpf- und Vorhydr.-Benzins- 170°)

a) 87 000 mato

vorhydriertes Steinkohlen-B-Mittelöl 170 - 325°

b) 88 700 mato

katalytisches Kracken
(3 Kammern je 150 m^3 Katalysator)

Aufhydrierung der Krack-Mittelöle
(25,5 m^3 Hochdruckraum 200 at)
zurück zum katalytischen Kracken.

80 000 mato
Fliegerbenzin (E-165°)
mit Jod-Zahl 15-20

raff. Hydrierung
über K 7560
(40 m^3 Druckraum 25 at)
oder Gasphasekammer

80 000 mato
Fliegerbenzin
0Z/0,09 Pb-78/91
Jod-Zahl < 4
Überladung:
1 at besser als VT 705

81 000 mato
Fliegerbenzin (E-165°
Jod-Zahl 15-20

H_2SO_4-Raffination

20 000 mato
Fliegerbenzin (E-165°
0Z/0,09 Pb-78/91
Jod-Zahl < 4
Überladung:
1 at besser als VT 7

Schema 2.

Erzeugung von 20 000 moto Fliegerbenzin bei Salzbergen durch katalytisches Kracken.

(unter Mitverwendung des Sumpf- und Vorhydr.-Benzins-165°).

a) 18 000 moto + 2 200 Vorhydr. B. — b) 18 000 moto + 8 200 Vorhydr. B.

verhydriertes Steinkohlen-B-Mittelöl 165 - 325°

↓

katalytisches Kracken
(5 Kammern je 90 m³ Katalysator)

↓ ↑

Aufhydrierung der Krack-Mittelöle
(17 m³ Hochdruckraum 200 at)
zurück zum katalytischen Kracken.

↓

13 000 moto
Fliegerbenzin (E-165°)
Jod-Zahl 15-20

↓

reff. Hydrierung
über K 7360
(20 m³ Druckraum 95 at
oder Gasphasekammer)

↓

13 000 moto
Fliegerbenzin OZ=78
Jod-Zahl < 4

13 700 moto
Fliegerbenzin (E-165°)
Jod-Zahl 15-20

↓

H_2SO_4-Raffination

↓

13 000 moto
Fliegerbenzin OZ=78
Jod-Zahl < 4

13 000 moto Krack-Fliegerbenzin E-165°
+ 7 000 moto s+Vorhydr. Benzin

20 000 moto Fliegerbenzin
OZ_o = 78

Überladeverhalten: etwas besser als B_4.

061245

Bag 2075

Item 167

Catalytic Cracking of a

B- Middle Oil (from Bruchsaler)

Produced by $AlCl_3$ Cracking

Hochdruckversuche
Lu 356

001246

11. Februar 1942 Fr/Bl

Katalyt. Kracken eines Mittelöls (aus Bruchsaler Gasöl) mit der Al Cl$_3$-Krackung.

Bruchsaler Gasöl (P 1203) vom spez. Gew. 0,814, Anilinpunkt =72° und den Siedegrenzen 174-345° wurde mit Al Cl$_3$ gekrackt. Das nach Abdestillieren des Benzinanteils zurückgebliebene (teerfreie) Mittelöl hatte folgende Eigenschaften:

Spez. Gew.	0,797
Anilinpunkt	=81,5°
	185°
- 200°	40%
- 225°	21,0%
- 250°	40,0%
- 275°	58,5%
- 300°	77,5%
- 325°	92,0%
- 350°	97,5%
	356°/98,5%
	Rü = 1,5%

Gegenüber dem Original-Gasöl war es bei wenig veränderten Siedegrenzen leichter und H_2- reicher (höherer Anilinpunkt) geworden infolge Verschwindens H_2- armer Anteile durch Teerbildung bei der Al Cl$_3$- Behandlung.

Dieses Mittelöl wurde im 200cc-Ofen über K 6752 (synthetisches Al-Silikat) bei Temperaturen von 420°, 440° und 460° katalytisch gekrackt.

Der Durchsatz betrug in allen Fällen 1,2 Vol/Vol/Std., die Krackdauer 1 Std. Alle Versuche wurden drucklos gefahren.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten: (bei 240cc Einspritzung).

Temp.	Gew.% flüss. Anfall	Spez. Gew. flüss. Anfall	l Flüssiggas	l Trockengas	cc Gasbenzin
420°	87	0,776	1,4	1,17	1
440°	85	0,774	3,4	1,26	2,3
460°	80	0,774	3,8	1,52	6

001247

Menge und Eigenschaften der erhaltenen Krackbensine und b-Mittelöle waren:

Temp.	Vol.-% Benzin bis 180° bezogen auf Einspr.	Spez. Gew. A.P. vom Benzin		Jod-Zahl 180°	Spez. Gew. A.P. vom b-Mittelöl	
420°	10,3	0,739	64°	6,3	0,794	80°
440°	17,2 ca. 3% in Ausfall	0,722	63°	28,5	0,794	80°
460°	17,8	0,720	58,5°	32,0	0,798	79°

Mit steigender Kracktemperatur steigt der Umsatz zu Benzin (Destillat und Gasbenzin). Am stärksten wirkt sich die Temperaturerhöhung beim Übergang von 420° auf 440° aus. Die C_3 C_4- Menge erhöht sich hierbei um mehr als das doppelte, während die Trockengasmenge im ganzen überprüften Temperaturbereich nur sehr wenig ansteigt.

Temperaturerhöhung verändert die Selektivität der Spaltung zu ungunsten des Benzinanteils. Die Spaltung wird von der Mitte der Kette mehr ans Ende verschoben, ohne daß aber endständige Gruppen mit weniger als 3 C-Atomen in nennenswerter Menge abgespalten werden.

Ähnliche Vorgänge spielen sich bei der katalytischen Krackung von Kogasin II ab. Auch hier bewirkt Temperaturerhöhung eine bevorzugte Abspaltung von Flüssiggas.

Durch die Al Cl_3-Behandlung werden aus dem paraffinbasischen Bruchsaler Öl wahrscheinlich alle nichtparaffinischen Anteile entfernt, wodurch das Restöl in seiner Zusammensetzung dem rein paraffinischen Kogasin sehr ähnlich wird (hoher Anilinpunkt, niedriges spez. Gew.).

Der Anilinpunkt des Krackbenzins ist ebenso wie beim Krackbenzin aus Kogasin sehr hoch, Aromaten sind kaum vorhanden. Die Jod-Zahlen sind im Vergleich zu Kogasin-Krackbenzin niedrig (6,3 bis 32 gegen ca. 100).

Die Krack-b-Mittelöle sind denen aus Kogasin wieder sehr ähnlich, sie haben den ähnlich hohen Anilinpunkt und das niedrige spez. Gew. des noch nicht gekrackten Öles. Auch im Mittelöl-

001248

anteil ist daher keine Aromatenbildung durch das katalytische Kracken anzunehmen.

Der Mitteldlanteil der Al Cl_3-Krackung von Bruchsaler Gasöl dürfte durch katalytisches Kracken rückstandslos aufspaltbar sein (wie Kogasin).

gez. Free

Bag 2075

001249

Item 168

Comparison of the Cracking Activity of K 6102 and K5058 under conditions of Catalytic Cracking

Hochdruckversuche
Za 355 -5/267/48 11. Februar 1948 Fe/Ka

Vergleich der Spaltaktivität von K 6108 und K 5038 unter dem Gesichtspunkt der katalytischen Krackung.

Über beide Katalysatoren wurde unter gleichen Versuchsbedingungen eine Bruchsaler Gasölfraktion (P-1203) katalytisch gekrackt.

Die Versuche wurden in 200cc-Öfen durchgeführt. Während über K 6108 (Ferrana, unbehandelt) dreimal gekrackt wurde (2 Regenerationen), wurde der nicht durch Abbrennen regenerierbare K 5038 nur einmal verwendet.

Es wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten:

Temp.	:	460°C
Durchsatz	:	1,2 Vol/Vol/Std.
Dauer	:	1 Std.
Druck	:	drucklos

Das für die Versuche verwendete Bruchsaler Gasöl hatte folgende Eigenschaften:

Spez.Gew. 0,830
A.P. = 70°
188°
= 200° 4,0%
= 225° 16,0%
= 250° 32,0%
= 275° 48,0%
= 300° 68,0%
= 325° 84,0%
= 350° 93,0%
353°/96,5%
RK = 1,5 %

001251

Bei der Krackung wurden folgende Ergebnisse erhalten: (aus 240 cc Zitronenspritsaure).

Katalysator	% flüss. Anfall (ohne Gasbenzin)	Spez. Gew. Anfall	cc Gas-benzin	l-Flüssig-gas	l-Trocken-gas
K 6108	77	0,806	6	3,2	4,2
K 3058	76	0,826	-	0,4	19,3

Bei etwa gleichem Anfall an flüssigen Reaktionsprodukten bildet K 3058 fast fünfmal mehr Trockengas (H_2,CH_4) als K 6108. Die Spaltung zu Flüssiggas (C_3C_4) und zu Gasbenzin geht bei K 3058 fast vollständig zurück.

Unter den Bedingungen der katalytischen Krackung spaltet K 3058 vornehmlich endständige Gruppen bzw. H_2 ab, während bei K 6108 die Spaltung mehr nach der Mitte zu verlagert wird. Dies zeigt sich auch in dem durchaus verschiedenen Spez. Gewicht des flüssigen Anfalls.

Die Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte lieferte folgendes Ergebnis:

Katalysator	Vol.% Benzin (E=180°) bez. a. Einsatz	Spez. Gew. (Benzin)	A. P. (Benzin)	Spez. Gew. (b-Mittel)	A. P. (b-Mittel)
K 6108	16,5	0,748	42°	0,828	62°
K 3058	1,2	-	-	0,824	65°

Die Abspaltung endständiger Gruppen lässt keine Benzinbildung aus Mittelölen erwarten, wohl aber die nach der Mitte zu einsetzende Spaltung.

Dementsprechend enthält das über K 3058 erhaltene flüssige Reaktionsprodukt nur 1,2 Vol % Benzin, während das über K 6108 erhaltene 16,5 %, also etwa 14 mal mehr hat.

gez. Free

001252

Bag 2075

Item 169

Catalytic Cracking of Bruchsaler Gas Oil (P1203 in 50-Liter Oven

Nachdruckversuche
Zu 558

001253

26. 1. 1942. Dr/Pf.

5207/f

1-Ihrung
Ol-Ue
VeNo

Katalytisches Kracken von Bruchsaler Gasöl (P 1203) im 20 Ltr.-Ofen (Ofen 70)

(2. Bericht, Fortsetzung v. Bericht 19 694 i v. 15.12.41).

Ha. Pf
1/4 Rö

Zusammenfassung.

Aus hochparaffinischem Bruchsaler Gasöl (P 1203) mit den Siedegrenzen 168 - 330° läßt sich bereits unter milden Krackbedingungen (400°C) über synthetischem Si-Al-Katalysator (K 6752) ein Benzin herstellen, das bei E = 155, Jodzahl 15,7 (entsprechend 6 % Olefinen) und ca. 1½ Gew.% Aromaten eine bessere Überladekurve hat als B4.

Die Überladekurve des aus diesem Benzin isolierten Restbenzins (79,5 % vom Ges.-Benzin) ist ebenso gut wie die B4-Überladekurve.

Nach Aufhydrieren des Krackbenzins auf eine Jodzahl unter 4 wird das Überladeverhalten des Benzins bei gleichbleibender OZ (M) = 76 um ca. 0,5 atm im mageren Gebiet besser.

ges. Free

Gemeinsam mit:

Dr. Hirschberger
" Lafus
" Dehn

19852

061254

Ausführung.

Das aus einer Bruchsaler Gasölfraktion (P 120); Fraktion 187 - 329°C durch katalytischen Kracken über Si-Al-Katalysator (K 6712) bei 400°C, Durchsatz 0,5 Vol./Vol./Std. in 15 Min.-Cyklen erhaltene Benzin (38,7 % mit E = 165°) wurde auf E = 155° redestilliert. Mit dem redestillierten und C_4-frei gemachten Produkt wurden folgende Untersuchungen vorgenommen:

1) Überladeverhalten des Gesamt-Benzins
2) Fraktionszerlegung durch Destillation
3) Zerlegung in Aromaten und Restbenzin
4) Überladeverhalten des Restbenzins
5) Aufhydrierung des Krackbenzins und Überladeverhalten des hydrierten Produkts.

Ergebnisse.

1.) Das nicht weiter vorbehandelte C_4-freie Krackbenzin mit E = 155° und OZ = 76,0 (+ 0,12 Pb = 93,5) wurde im Überlademotor mit B_4-Kraftstoff verglichen. Im Gebiet von λ = 0,75 bis λ = 1,2 liegt das Krackbenzin durchweg 0,5 atm besser als B_4. Im fetten Gebiet (λ = 0,75 - 0,65) nähert es sich allmählich der B_4-Kurve, liegt aber auch hier immer noch etwas höher.

2.) Das Benzin wurde durch Destillation in folgende Fraktionen zerlegt: bis 75°, 75-100°, 100-120°, 120-140°, 140° bis E. Die Fraktionen werden auf Siedeverhalten, Zusammensetzung und OZ (K.-Meth.) untersucht. Tabelle 1 enthält die zahlenmäßigen Ergebnisse, Kurvenblatt 1 die zeichnerische Darstellung der Ergebnisse.

001255

Der Aromatengehalt des Benzins steigt von 110° an fast linear mit der Siedekurve an (von etwa 12 auf 40,5 %). Danach enthält das Benzin an Aromaten hauptsächlich Xylole und höhere Aromaten. Da die Überladekurve aber gut ist, ist das Vorhandensein größerer Mengen O-Xylol unwahrscheinlich. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Aromatenbestimmung nach A.P. infolge Vorhandenseins von Olefinen ungenau ist. Der wirkliche Aromatengehalt dürfte niedriger sein (in Gesamtbenzin 14-15 % statt 19,5 %).

Der Anilinpunkt I fällt mit steigenden Siedepunkten der Fraktionen anfangs (bis 110°) langsam (von 56,5° auf 49°), dann schneller ab (von 49° auf 29,5° in der Fraktion 140-172°). Der Anilinpunkt II geht bei 110° durch ein Minimum (bei 59,5°).

Die Oktanzahl fällt mit steigenden Siedepunkten, am stärksten von der 1. zur 2. (von 82,9 auf 74,7) und von der vorletzten zur letzten Fraktion (von 70,2 auf 62,3).

3.) Die Ergebnisse der Zerlegung des Benzins in Aromaten und Restbenzin enthält Tabelle 2. Wie aus der A.P. I - Kurve der Fraktion zu schließen war, bestehen die Aromaten zum größten Teil (51,6 % des Extraktes) aus Xylolen.

4.) Die Überladekurve des Restbenzins deckt sich mit der B_4-Kurve. Im fetten Gebiet (zwischen λ = 0,6 und 0,75 liegt sie etwas tiefer (ca. 0,25 atm). Kurvenblatt 2 zeigt den Verlauf der O.Z. des Restbenzins in Abhängigkeit vom Siedepunkt.

5.) Das Krackbenzin mit E = 155° wurde von Herrn Dr. Duisath über K 7360 von Jodzahl 15,7 auf Jodzahl unter 4 aufhydriert. Bedingungen: 16 MV, 25 atm, Du = 0,7 Kg/Ltr./Std.). Die O.Z. (M) war mit 76,0 die gleiche wie vor der Hydrierung. Die Überladekurve dieses aufhydrierten Krackbenzins lag im fetten Gebiet (zwischen λ = 0,7 - 0,9) etwas etwas höher als die des nicht aufhydrierten

001256

Benzine. Im mageren Gebiet (zwischen λ = 0,9 und 1,2) geht sie mit zunehmender Vermagerung bis etwa 0,3 atm höher als die Kurve des nicht hydrierten Krackbenzins. Gegenüber der B_4-Kurve liegt sie im Gebiet λ = 1,0 - 1,2 um ca. 1 atm, im Gebiet λ = 0,7 - 1,0 um ca. 0,3 atm besser. Durch das Anhydrieren wird danach ein positiver Effekt hinsichtlich der Überladefähigkeit erreicht.

Tabelle 1.

Mittlerisches Kracksbenzin (E.-15,0°) aus Bruchsaler Sand (F 1202)

Verlagerung in Fraktionen.

Fraktion	-75°	75-100°	100-120°	120-140°	>140°	Ges.-Bz.
Gew.%	36,8	18,8	10,7	19,4	14,3	100
Spez.Gew. 15°	0,657	0,718	0,756	0,784	0,794	0,722
A.P. I °C	56,6	52,1	49,1	38,5	29,3	47,7
A.P. II "	66,4	62,3	59,8	63,4	67,8	64,1
ASTM						
Beginn °C	36	73	98	118	140	45
- 30°	—	—	—	—	—	—
- 40°	5,5					
- 50°	53,0					1,8
- 60°	76,0					11,0
- 70°	91,0					26,5
- 80°	97,0	27,5				37,5
- 90°		74,0				46,5
- 100°		96,5	8,5			55,5
- 110°			76,0			64,0
- 120°			96,0	3,5		73,0
- 130°				64,0		82,0
- 140°				97,0		90,5
- 150°					61,0	96,0
- 160°					92,0	
- 170°					98,6	
E	81°/97,5	104°/98,5	124°/98,7	142°/98,6	172°/98,9	155°/98,0
RÜ	0,9	1,2	1,0	1,2	1,1	1,2
Verl.	1,8	0,3	0,3	0,2	—	0,9
Paraffine	74,4	62,2	55,4	55,5	54,7	62,4
Naphthene	10,1	24,8	28,6	15,5	4,3	15,1
Aromaten	13,9	11,0	13,0	26,0	40,5	19,5
Olefine	3,5	3,0	2,0	2,0	0,5	3,0
Segment-Produkt						
Paraffine	27,3	11,5	5,9	10,8	7,8	63,3
Naphthene	3,6	4,6	3,1	3,0	0,6	14,9
Aromaten	4,4	2,1	2,4	5,4	5,8	19,1
Olefine	1,3	0,6	0,3	0,2	0,1	2,7
OZ (M.-Meth.)	102	74,7	72,5	70,2	62,3	75,2
+ 0,12 g Pb		92,5	—	82,0	—	92,8

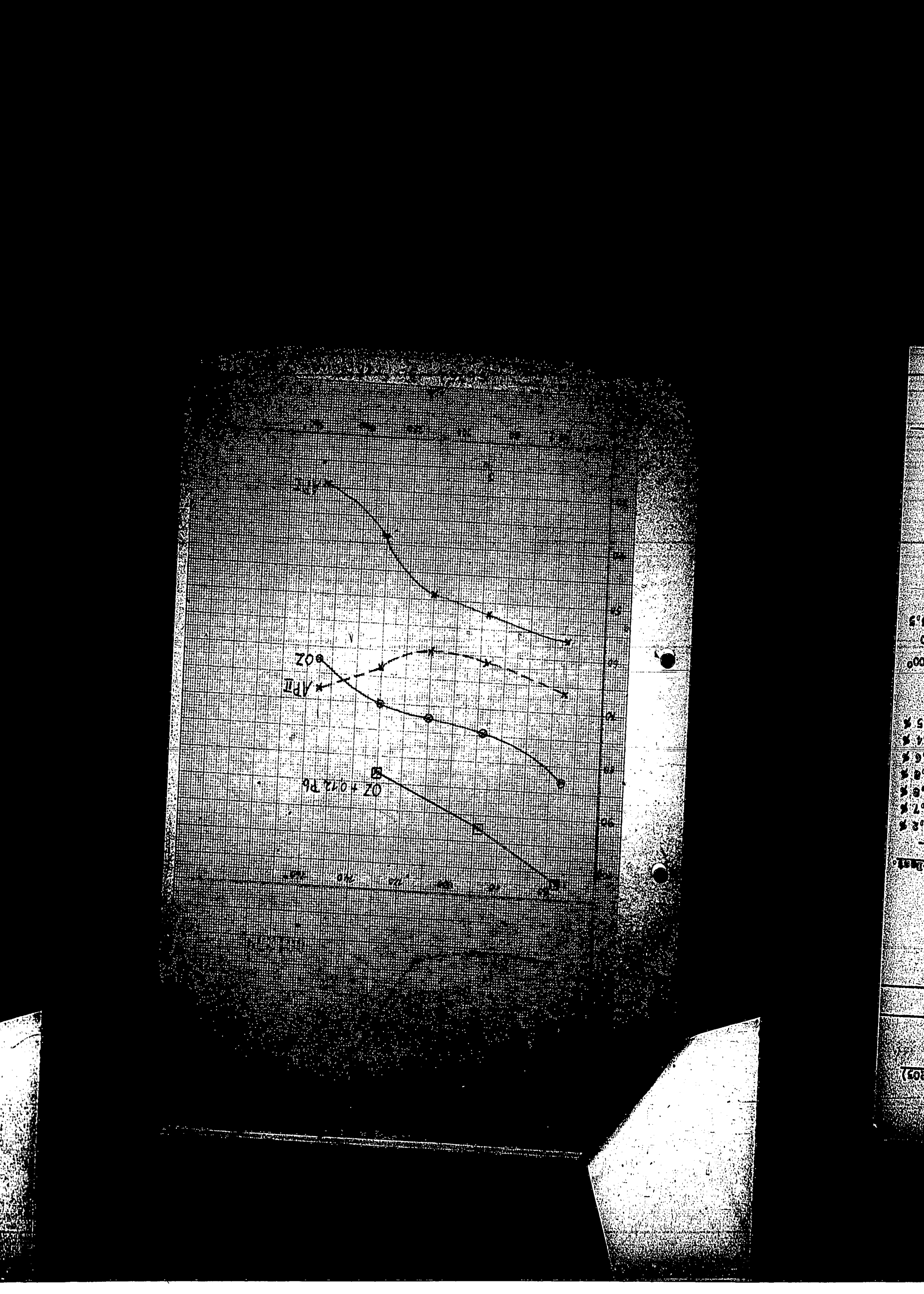
Tabelle d. - 001258

Katalytisches Krackbenzin (E - 155°) aus Bruchsaler Gasöl (P 1805)

SO_2 - Propan - Verlegung.

5 x 100 % SO_2 1 x 100 % Propan

	Gesamtprodukt	Restbenzin	Restbenzin >100°	Extrakt
Gew.%	100	79,5	31,4	20,5
Spez. Gew. 15°	0,722	0,696	0,745	0,845
A.P. I °C	47,7	62,9	61,7	- 55,8
A.P. II "	64,1	64,8	63,7	
Jod-Zahl	13,7			
ASTM				
- 50°	43°	39°	109°	
- 60°	1,8	4,0		Fodbielniak-Dest.
- 70°	11,0	18,0		Vorlauf .--
- 80°	26,5	32,3		Benzol 5,2 %
- 90°	37,5	43,8		Sw.-Prakt. 2,7 %
- 100°	46,5	54,0		Toluol 20,8 %
- 110°	55,5	64,0		Sw.-Prakt. 3,8 %
- 120°	64,0	71,0		Xylol 51,6 %
- 130°	73,0	78,0		Höh.Arom. 15,4 %
- 140°	84,0	85,0	25,5	Verlust 0,5 %
- 150°	90,5	91,0	57,0	
E	96,0	95,0	78,0	
Rü	155°/98,0	152°/97,2	91,0	
Verl.	1,2	1,2	160°/98,2	
% Paraffine	0,8	1,6	1,4	Restbenzin -100°
% Naphthene	62,4	79,0	0,4	OZ (M) = 80,0
% Aromaten	15,1	17,5	76,0	+ 0,12 Pb =105,5
% Olefine	19,5	2,0	20,0	
OZ (M-Methode)	3,0	1,5	2,5	
+ 0,12% Pb	76		1,5	
Dampfdruck	93,5	69,7	47,3	
O_2-Bombe	0,494	91,2	75,2	
Guntest vor	Abfall			
" nach	0,0 mg			
Cu-Schale	19,8/5,8			
	1,7 mg			


APII
OZ
OZ + 0.22 P6


160°
140
120
100
80
60
40
20
0Z

Bag 2075 001261

Item 170

Cracking with Moving Catalyst

by Dr. Peters

Hochdruckversuche
Lu 558

10. Januar 1942 Ps/Ki

5/2075 001262

Zur Frage des Krackens mit bewegtem Kontakt.

Referiert im Kolloquium am 10.1.1942

von K. Peters.

Das Abklingen des Kontaktes erfolgt für die verschiedenen Teilreaktionen des Krackprozesses sehr verschieden schnell. Ein Krackkontakt erfordert deshalb in jeder Phase seines Abklingens eine besondere sorgfältige Anpassung der Arbeitsbedingungen an seinen jeweiligen Aktivitätszustand. Bei der diskontinuierlichen Fahrweise stellen die gewählten Arbeitsbedingungen immer eine Kompromißlösung dar, die einen gewissen Verzicht auf optimale Ausnutzung der Kontaktwirkungen bedeutet. Bei bewegtem Kontakt hat man demgegenüber in der Apparatur einen stationären Zustand, der für jeden Teil des Reaktionsraumes eine entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen erlaubt, die eine optimale Ausnutzung der dort im Dauerzustand herrschenden Kontaktaktivität ermöglicht.

Bei der künftigen Entwicklung der Krackverfahren wird man deshalb den Verfahren mit bewegtem Kontakt besondere Beachtung schenken müssen. Abgesehen von der zweifellos schwierigen Aufgabe, brauchbare großtechnische Apparaturen für das katalytische Kracken mit bewegtem Kontakt zu konstruieren, interessieren vor allem die allgemeinen Zusammenhänge zwischen dem Abklingen des Kontaktes einerseits und dem Spaltvorgang andererseits.

Einen Beitrag zu diesen Fragen liefern einige Versuche, die hier in der Kammer 305 vor drei Jahren ausgeführt worden sind.

061263

Es wurde ein Schneckenofen verwendet, der eine Veränderung des Kontaktdurchsatzes in weiten Grenzen erlaubte.

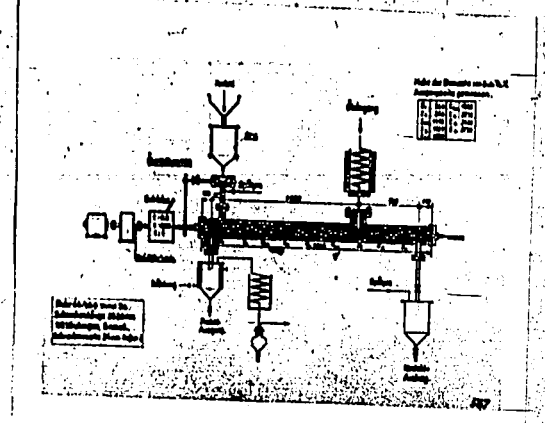


Abb. 1

Als Ausgangsöl wurde Elverather Gasöl und als Kontakt Granosil, eine gekörnte Bleicherde verwendet. Diese hat zwar als Krackkontakt keine besonders hohe Aktivität, das ist aber für die grundsätzlichen Versuche nicht besonders wichtig, weil es dabei weniger auf die absolute Höhe der Spaltung, als auf ihre Abhängigkeit vom Kontaktdurchsatz ankam. Die Temperatur wurde bei allen Versuchen mit etwa 450° am Kontakteingang und 460° im Hauptteil der Krackzone eingehalten. Der Kontakt wurde im Gegenstrom zum Produktdampf bewegt. Variiert wurde der Öl- und Kontaktdurchsatz. Der Füllungsgrad des Krackraumes mit Kontakt betrug 50 bis 75 %.

Wie sich die Ausbeuten an Benzin, Flüssiggas, Trockengas und Koks in Abhängigkeit vom Öl-Durchsatz ändern wenn man den Kontaktdurchsatz verdoppelt, zeigt Abb. 2.

001264

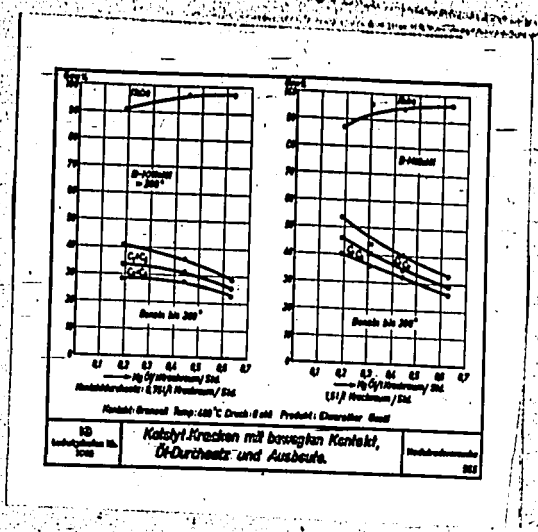


Abb. 2

Für Öldurchsatz 0,5 kg Öl je Liter Krackraum und Stunde bekommt man z.B. eine Steigerung der Benzinausbeute von 26 auf 33 %. Bei kleineren Öldurchsätzen sind die Unterschiede noch wesentlich größer. Bei Durchsatz 0,2 wurden so z.B. bei 0,75 l Kontakt je Liter Krackraum und Stunde 28 % Benzin erhalten gegenüber 40 % bei der doppelten Kontaktmenge.

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Ölspaltung von der je Zeiteinheit durchgesetzten Kontaktmenge bei vier verschiedenen Öldurchsätzen. Auch in diesem Diagramm sind die aus 100 kg

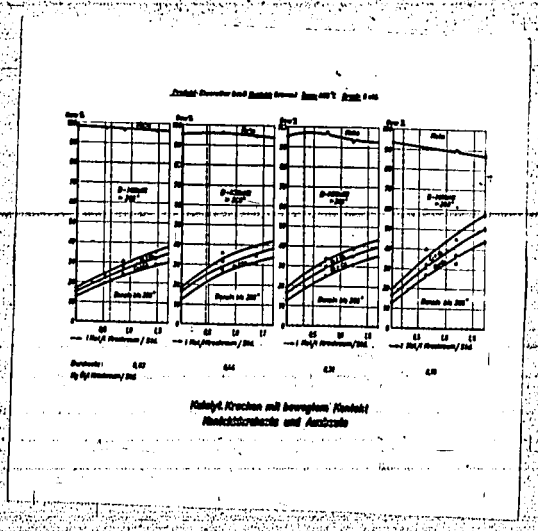


Abb. 3

001265

Öl unter den verschiedenen Versuchsbedingungen gebildeten Mengen Benzin, Flüssiggas, Trockengas und Koks abzulesen. Man erkennt den starken Anstieg der Krackwirkung mit steigendem Kontaktdurchsatz, der naturgemäß beim kleinsten Öldurchsatz am größten ist. Als besonderer Vorteil des bewegten Kontaktes zeigt sich hier besonders deutlich der steigende Umsatz von Mittelöl zu Benzin bei einmaligem Durchgang. Mit steigendem Kontaktdurchsatz steigt natürlich auch die Koks- und Gasbildung an. Sie nimmt aber nicht in gleich starkem Maße zu wie die Ölspaltung zu Benzin, d.h. die bevorzugte Spaltung von Mittelöl zu Benzin tritt umso stärker in Erscheinung je schneller der Kontakt bewegt wird. Diese Zunahme der Selektivität des Krackprozesses wird aus dem folgenden Diagramm (Abb. 4) deutlich.

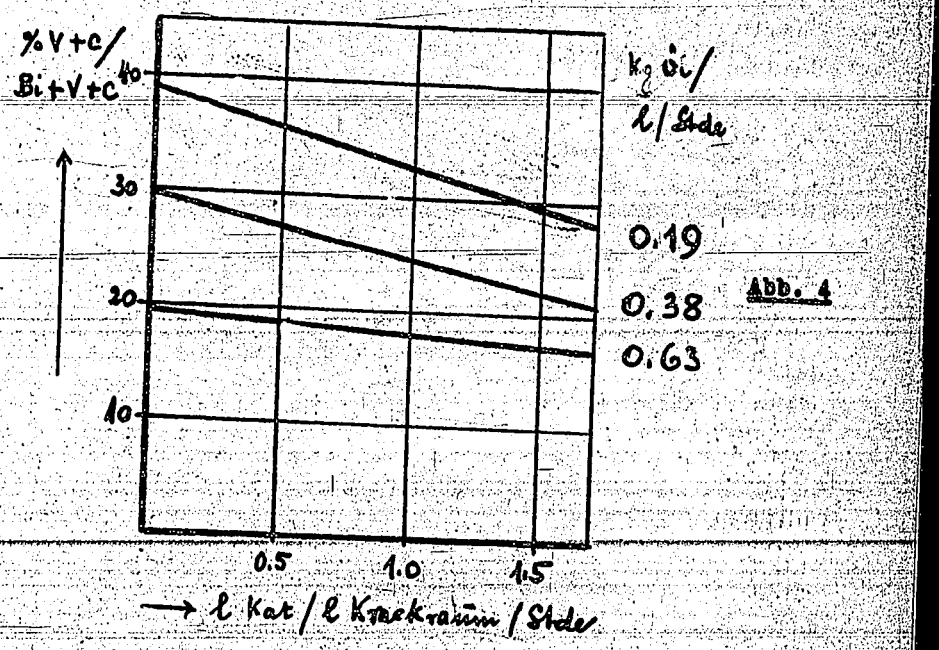


Abb. 4

061266

in dem als Ordinate das Verhältnis von C_1C_2-Gas + Koks zu Benzin + Flüssiggas + C_1C_2 Gas + Koks aufgetragen ist, was dem Gas + Koks-Verlust entspricht, der eintreten würde, wenn die Krack-B-Mittelöle nach dem Aufhydrieren in den Krackprozess zurückgeführt würden.

Erwähnt sei noch, daß verschiedene Beobachtungen darauf schließen lassen, daß eine 100 %ige Ausfüllung des Kontaktraumes mit Katalysator nicht unbedingt die besten Ausbeuten geben muß. Vielmehr scheint zwischen 50 und 75 %igem Füllungsgrad ein Optimum der Benzinausbeute und ein Minimum der Koksabscheidung zu liegen. Diese Beobachtungen bedürfen jedoch noch einer Bestätigung.

Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Aktivität des verwendeten Granosil-Kontakts (3) mit der Aktivität von Terrana (2) und dem synthetischen Aluminiumsilicat (1) nach Versuchsergebnissen, die Herr Dr. Free ebenfalls vor etwa drei Jahren beim Kracken von Elverather Gasöl in 200 cm^3 Öfen bei 1-Stunden-Cyklen gewonnen hat.

	1	2	3	4	5
	Synthet. Al-Silikat	Terrana	Granosil	Granosil	Granosil
Kontakt	ruhend	ruhend	ruhend	ruhend	bewegt
Apparatur	200 cm^3	200 cm^3	200 cm^3	Schneckenofen	
Cyklus	1 Stde	1 Stde	1 Stde	3 Stden	ca 20 Min
% Bi bis 200°	55	28	24,7	13	35
C_3C_4 Gas	4	3	4	4	5
C_1C_2 Gas	1,5	2,5	0,8	2	3
Koks	4	6	5,3	5	6
M'öl > 200°	55,5	60,5	65,1	76	51

Die beiden letzten Spalten geben die Versuchsergebnisse im Schneckenofen bei ruhendem Kontakt im 3 Stunden Cyklus und bei bewegtem Kontakt wieder, wobei die Verweilzeit des Kontaktes im Ofen etwa 20 Min. betrug. Man sieht, daß bei der Fahrweise mit bewegtem Kontakt mit Granosil die gleiche Spaltung und eine nur wenig schlechtere Selektivität erreicht wurde wie mit dem damaligen synthetischen Kontakt bei 1 Stunde Cyklus.

ges. Peters

001267

Bag 2075-

Item 171

$AlCl_3$ Cracking

Kondruckversuche
Lu 538

001268
5/2075/47 7. 1. 1948. Kr/Kr.

$AlCl_3$ - Krackung.

Es konnte bestätigt werden, dass teilweise hydrolisiertes $AlCl_3$ bessere Benzinausbeuten bei H_2-reichen Ölen (Kogasin II) gibt als trockenes.

In 4-stündiger Reaktionszeit wurden bei 200°C mit 15 % $AlCl_3$ aus anhydriertem Kogasin II mit H_2O-haltigem $AlCl_3$ 43% Benzin (E = 200°) erhalten, während unter gleichen Bedingungen mit trockenem $AlCl_3$ nur 10,6 % gebildet wurden.

Die Zusammensetzung des Krackbenzins ist von der Zusammensetzung des Ausgangsproduktes abhängig.

Das rein paraffinische Kogasin II gab (nach A.P.) rein paraffinisches Benzin, das bei einem E = 150° in stabilisiertem Zustand O.Z. = 68 hatte.

Das paraffinbasische Bruchsaler Erdöl-Mittelöl gab ein Krackbenzin (E = 148°) mit 7,2 % Aromaten. Nach der Stabilisierung war dieses Benzin unterriedegerecht geworden. Es hatte nur 42 % bis 100° bei E = 148°. In diesem Zustand hatte es O.Z. = 71,8, mit 0,12 % Pb = 88,4.

Das von 150 - 200° siedende Krack-Schwerbenzin hatte O.Z. = 40 und A.P. = 60,5°.

Die $AlCl_3$-Krackbenzine haben äußerst niedrige Jod-Zahlen. Bei den Benzinen mit E = 150° liegen sie unter 1.

Das Schwerbenzin 150-200° aus Bruchsaler Mittelöl hatte Jod-Zahl 5,3.

Ges. Frey

1.476.47

001269

Bag 2075

Item 1-72

Composition of Cracked Benzine from Hydrogen-rich Petroleum Middle Oil as related to Cracking Temperature

001270

Hochdruckversuche
A/558

5/2097/42

26. Dez. 1941. Dr/Ri.

Führung f. H.

Zusammensetzung von Krackbenzinen aus H_2-reichem Erdöldestillat in Abhängigkeit von der Kracktemperatur.

P 189-Fischer

Nr 16
Ob Ok

Zusammenfassung.

Im Temperaturbereich 420 bis 480° bewirkt steigende Kracktemperatur eine zunehmende Aromatisierung der schweren Anteile (150 - 200°) des Krackbenzins. Mit zunehmendem Aromatengehalt dieser Anteile steigt die O.Z. ebenfalls an. Der Anilinpunkt des Schwerbenzins wird durch die Kracktemperatur wenig beeinflußt.

Im Leichtbenzinanteil steigt der Olefingehalt bei Durchsatz 1,2 mit der Kracktemperatur an, bei Durchsatz 0,5 fällt er bei Erhöhung der Kracktemperatur von 420 auf 450° ab. Temperatursteigerung auf 480° bewirkt dann keine weitere Erhöhung des Olefingehaltes mehr.

Da bei merkbarer Aromatenzunahme in den Krackbenzinen die Olefinbildung zurückgeht, ist anzunehmen, daß eine Aromatenbildung aus den Olefinen stattfindet.

Durch Temperatur- und Durchsatzänderung beim katalytischen Kracken hat man eine Möglichkeit, die oberen Benzinanteile im Klopfwert erheblich zu verbessern.

Unter Mitarbeit von: Soz. Free

Dr. Fürst
" Meier
" Dehn.

A 9580

001271

Ausführung.

Eine Dieselölfraktion aus Elwerather Öl wurde über Si-Al-Katalysator (K 6752) bei Temperaturen von 420°, 450° und 480° und Durchsatz 1,2 bezw. 0,6 Vol./Vol./Std. gekrackt. Die Dauer des Krack-Cyklus betrug 60 bezw. 15 Minuten.

Der flüssige Produktanfall (ohne C_3C_4) wurde in Benzin mit E = 150°, i. Schwerbenzin 150-200° und Krack-b-Mittelöl über 200° zerlegt.

Von den einzelnen Fraktionen wurden die spezifischen Gewichte, die Anilinpunkte und die Siedekurven bestimmt. Von den beiden Benzinfraktionen außerdem noch die Jod-Zahl, die O.Z. (Motor) und, soweit das Produkt reichte, die O.Z. (Motor) + 0,12 % Pb.

Die Ausbeuteergebnisse sind in Zahlentafel 1 (als Mittelwerte aus mehreren Versuchen) zusammengestellt.

Zahlentafel 2 enthält die Untersuchungsergebnisse der Benzine und Krack-b-Mittelöle und Zahlentafel 3 die Zusammensetzung der Vergasung, getrennt in Flüssiggas (C_3C_4) und Trockengas (C_0-C_2).

Die Kurvenblätter 1 bis 3 enthalten die Untersuchungsergebnisse der Krackbenzine in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen in graphischer Darstellung, Kurvenblatt 4 und 5 die Zusammensetzung der Vergasung.

Ausbeute und Produktverteilung (Zahlentafel 1).

Steigende Kracktemperatur vergrößert naturgemäß die Spaltung (Abnahme des Krack-b-Mittelöls), das gleiche gilt für Durchsatzverminderung und Verkürzung des Krackcyklus.

Während Koks- und Gasmenge, insbesondere die Flüssiggasmenge, mit steigender Temperatur stark zunehmen, ist die Zunahme der Benzinanteile weniger groß. Infolgedessen wird mit zunehmender Temperatur das Verhältnis von Gas + Koks : Bz + Gas + Koks ungünstiger.

001272

Bei gleicher Cykluslänge führt Durchsatzverringerung von 1,2 auf 0,6 Vol./Vol./Std. zu besserer Produktverteilung, während Abkürzung des Krackcyklus von 60 auf 15 Min. bei gleichem Durchsatz (1,2), besonders bei 450 und 480°, zu bedeutend schlechterer Produktverteilung führen.

Krackprodukte (Zahlentafel 2).

Vergleicht man die Jod- und Oktan-Zahlen der mit Durchsatz 1,2 in 60 und 15 Min.-Cyklen bei den Temperaturen 420°, 450° und 480° erhaltenen Krackbensine mit E = 150° (Kurvenblatt 1), so sieht man, daß die Jod-Zahlen mit steigender Temperatur ansteigen. Da sich die Jod-Zahlen in diesem Fall auf Produkte gleichen Mol-Gewichts beziehen, nimmt also der Olefingehalt des Krackbenz. s (mit E = 150°) mit der Spalttemperatur zu. Die absolute Höhe sowie die Steigerung der Jodzahl ist für 60 Min.-Cyklen höher als für 15 Min.-Cyklen. Nach der Jod-Zahl berechnet hat das in 60 Min.-Cyklen erhaltene 150er Benzin:

ca. 18 % Olefine bei 420°
" 25 % " " 450°
" 40 % " " 480° .

Das unter gleichen Bedingungen in 15 Min.-Cyklen erhaltene 150er-Benzin hat:

ca. 15 % Olefine bei 420°
" 16 % " " 450°
" 26 % " " 480° .

Die Verkürzung des Krack-Cyklus von 60 auf 15 Minuten wirkt sich demnach, wie schon bekannt[1], in den untersuchten Temperaturbereich in einer Abnahme des Olefingehaltes der Krackbenzine aus.

(Der nur geringe Unterschied der Jod-Zahlen bei 420° zwischen 60 und 15 Min.-Cyklus könnte seinen Grund in einer Fehlbestimmung der Jod-Zahl haben.)

1) s. Bericht Fr. v. 31.3.38, I2 7141.

Die O.Z. des 150er Benzins zeigt keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. Im Mittel bleibt sie bei Temperaturänderung etwa auf gleicher Höhe. Dagegen wird die O.Z. des Schwerbenzins 150 - 200° bei Erhöhung der Krackteperatur erhöht.

Da das 150er Benzin mit Temperatursteigerung olefinreicher dabei in der O.Z. aber nicht besser wird, kann die O.Z. durch Änderung des Olefingehaltes kaum beeinflußt werden, eine Tatsache, die sich bei katalytischen Krackbenzinen immer wieder zeigt.

Wie aus Kurvenblatt 2 ersichtlich wird, sinkt der Anilinpunkt des 150er Benzins mit steigender Temperatur nur wenig ab (bei 60 Min.-Cyklen von 47° auf 39°, bei 15 Min.-Cyklen von 49 auf 43°). Dieses Absinken ist wahrscheinlich nur eine Folge des steigenden Olefingehaltes.

Der Anilinpunkt des Schwerbenzins 150 - 200° sinkt bei Temperatursteigerung beträchtlich (von 31° auf 9,5° in 60 Min.-Cyklen, von 26° auf 6° in 15 Min.-Cyklen) dagegen bleibt die Jod-Zahl in diesem Anteil leidlich konstant. Der Schwerbenzinanteil hat bei 60 Min.-Cyklen im Mittel eine Jod-Zahl von 16, bei 15 Min.-Cyklen von 11, entsprechend einem Olefingehalt von 9,5 % bezw. 6,5 % (Mol-Gew. des Schwerbenzins = 150). Das Absinken des Anilinpunktes in diesem Anteil wird also auf steigender Aromatisierung beruhen, die eine Erhöhung der O.Z. zur Folge hat.

Der Einfluß der Siedekurve ist bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Bei den 150er Benzinen aus 60 Min.-Cyklen ist die Abweichung der Siedekurven gering, sodaß sich eine Korrektur erübrigen würde. Die Benzine aus 15 Min.-Cyklen werden mit steigender Temperatur flüchtiger. Dies ist eine Folge des in größerer Menge gelösten Butans (höhere C_3C_4-Vergasung).

In Kurvenblatt 3 sind die mit Durchsatz 0,6 in 60 Min.-Cyklen erhaltenen Benzine ausgewertet. Hier ist der mit Temperatursteigerung eintretende Abfall der Jod-Zahl im 150er und im Schwerbenzin bemerkenswert.

001274

Beim 150er Benzin fällt die Jod-Zahl von 53,5 auf 45,5 der Olefingehalt von 21 % auf 18 %. Da gleichzeitig der Anilinpunkt abfällt (von 47,5° auf 39°) ist unter diesen Fahrbedingungen eine durch die Temperatursteigerung eintretende Aromatisierung des 150er Benzins anzunehmen. Die Flüchtigkeit des (unstabilisierten) Benzins steigt auch hier mit Erhöhung der Krackteperatur.

Im Schwerbenzin (150 - 200°) fällt die Jodzahl von 13,6° über 12,8 auf 6,8 (Olefine - 8 %, 7,5 %, 4 %), der Anilinpunkt von + 23,5° auf - 0,5°, was ebenfalls auf verstärkte Aromatenbildung schließen läßt.

Die O.Z. der 150er Benzine wird durch die Temperatur nicht eindeutig beeinflußt, die der Schwerbenzine zeigt aber deutlichen Anstieg in Abhängigkeit von der Temperatur (Aromatenbildung).

Krack-b-Mittelöle (Zahlentafel 2).

Das spezifische Gewicht der Krack-b-Mittelöle liegt in allen Fällen höher als das des Einspritzöls. Mit Steigerung der Kracktemperatur ist ein Anstieg des spezifischen Gewichtes der b-Produkte verbunden. Anilinpunkt und Siedekurve zeigen keine eindeutige Beziehung zur Kracktemperatur. Bei 15 Min.-Cyklen und Durchsatz 1,2 scheint der Anilinpunkt des b-Produktes mit Erhöhung der Kracktemperatur abzufallen. Bei Durchsatz 1,2 und 60 Min.-Cyklen scheint bei Temperaturerhöhung eine Vermehrung der bis 270° siedenden Anteile einzutreten. Der Endpunkt der b-Produkte liegt mit 356 bis 360° nur wenig höher als derdes Einspritzproduktes (345°).

Vergasung (Zahlentafel 3).

In der C_3C_4-Fraktion steigt der C_4H_8-Gehalt mit Erhöhung der Kracktemperatur, der C_3H_6-Gehalt bei 60 Min.-Cyklen und Durchsatz 1,2 ebenfalls.

Der Propangehalt steigt bei Durchsatz 1,2 und 60 Min. nur wenig, bei 15 Min. und Durchsatz 1,2 fällt er mit steigender Temperatur stark ab.

001275

Der Butangehalt fällt bei 60 Min.-Cyklen und Durchsatz 1/2 bei Temperatursteigerung stark, bei 15 Min.-Cyklen ist keine deutliche Temperaturabhängigkeit erkennbar.

Der Gehalt der Butanfraktion an i-Buten nimmt mit Steigerung der Kracktemperatur und Verkürzung des Krackcyklus ab (bei 60 Min.-Cyklen nicht ganz eindeutig).

Der Äthylengehalt des Trockengases nimmt mit steigender Krackteperatur deutlich ab, dagegen steigt der Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Der H_2-Gehalt schwankt nur wenig innerhalb der einzelnen Versuchsreihen, er steigt mit Verkürzung des Krackcyklus bezw. Verminderung des Durchsatzes.

Tabellentafel 1 (Ausbeute).

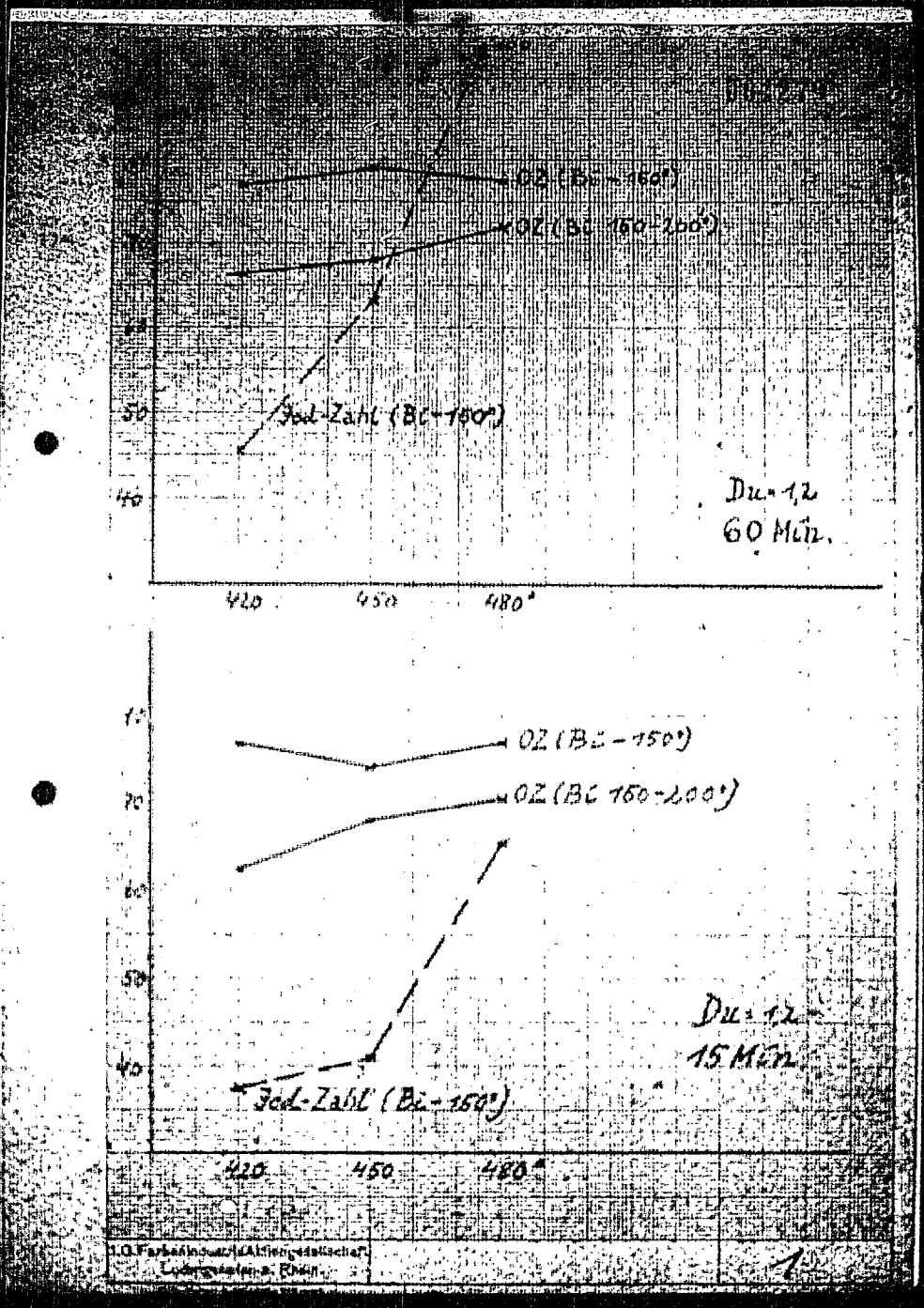
Produkt:	Elverather Dieselöl (P 189)								
Katalysator:	Si - Al (K 6752)								
Temperatur	420°	450°	480°	420°	450°	480°	420°	450°	480°
Du (V/V/Std.)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	0,6
Dauer, Min.	60	60	60	15	15	15	60	60	60
Gew.% Bi -150°	15,8	16,8	18,3	19,6	20,9	20,7	19,6	21,4	22,9
" " " 150-200°	7,2	7,0	7,2	7,0	8,4	7,8	6,1	6,5	8,0
" " Rk	70,1	68,0	63,8	62,8	55,9	50,1	64,6	60,3	52,8
" " C_3O_4	2,2	3,4	4,6	2,5	5,2	7,7	3,4	4,8	7,5
" " Gas + Koks + Verl.	4,7	4,9	6,1	8,5	9,6	13,7	6,3	7,0	8,8
1 Gas (C_0-C_2)	29	33	57	13	14	22	27	33	52
Spez.Gew.Anfall	0,817	0,817	0,816	0,813	0,810	0,808	0,810	0,810	0,806
Bi-Konzentration (E = 150°)	16,9%	18,2%	20,5%	22,0%	24,4%	26,2%	21,7%	23,4%	27,3%
Bi-Leistung (E = 150°)	0,15	0,17	0,185	0,188	0,207	0,210	0,098	0,104	0,116
für Bi - 150° Gas + Koks / Bi + C + K (einschl. C_3O_4)	30,5%	33%	37%	35,1%	41,5%	50,8%	33,1%	35,5%	41,5%
für Bi - 150° Gas + Koks / Bi + C + K (ohne C_3O_4)	23 %	22,5%	25%	29,8%	31,5%	40,0%	24,4%	24,7%	27,7%
Bi-Konzentration (E = 200°)	24,7%	25,8%	28,5%	29,8%	34,4%	36,1%	28,4%	32,0%	36,0%
Bi-Leistg. (E = 200°)	0,234	0,240	0,256	0,256	0,289	0,288	0,128	0,144	0,157
für Bi bis 200° Gas + Koks / Bi + C + Koks (einschl. C_3O_4)	25,1%	25,9%	29,5%	28,5%	33,5%	42,9%	27,5%	29,6%	34,0%
für Bi bis 200° Gas + Koks / Bi + C + K (ohne C_3O_4)	16,9%	17,1%	19,2%	23,8%	24,6%	32,5%	19,7%	20,1%	22,1%

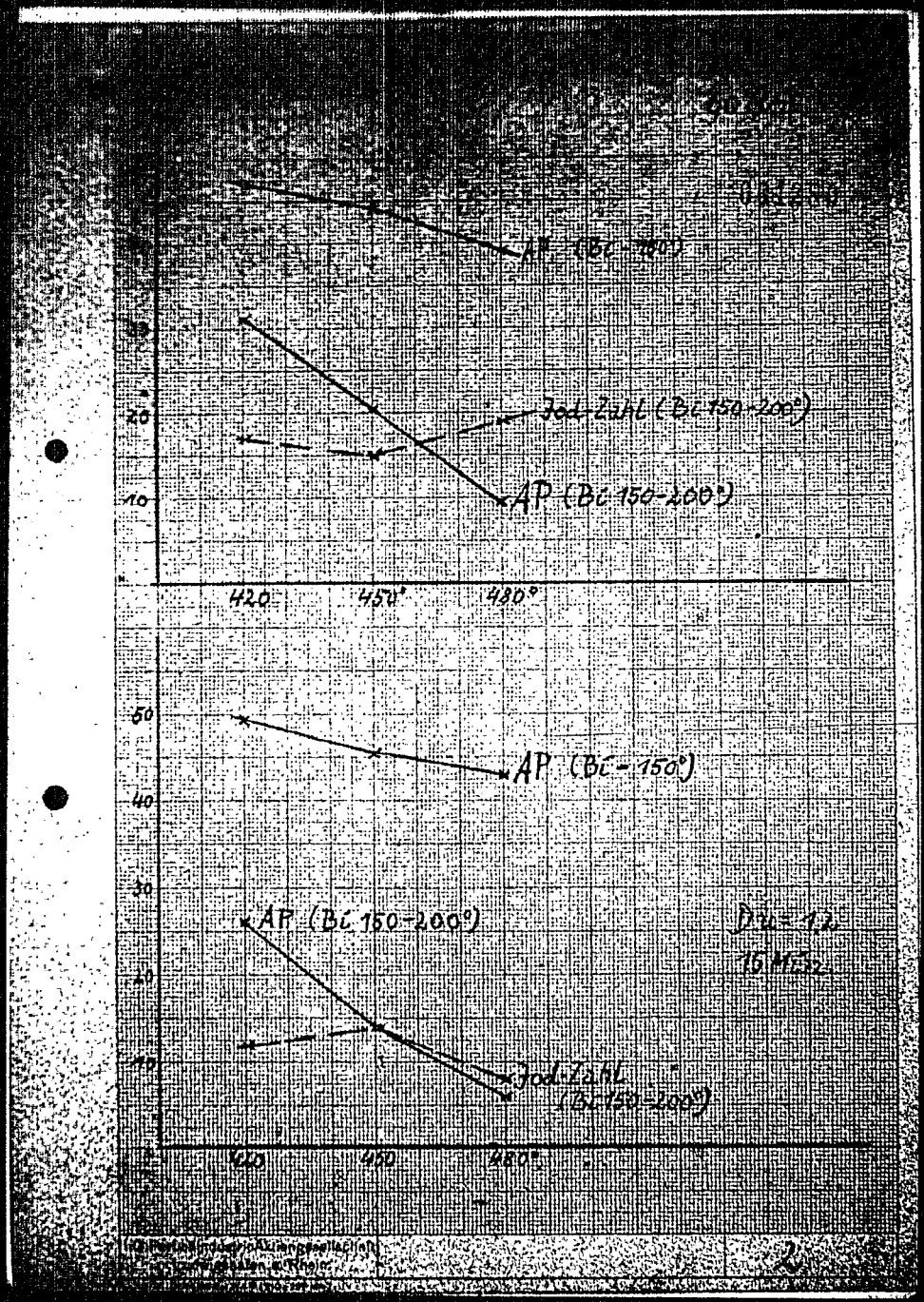
Tabelle X 2 (Benzin und Mittelöl). 001277

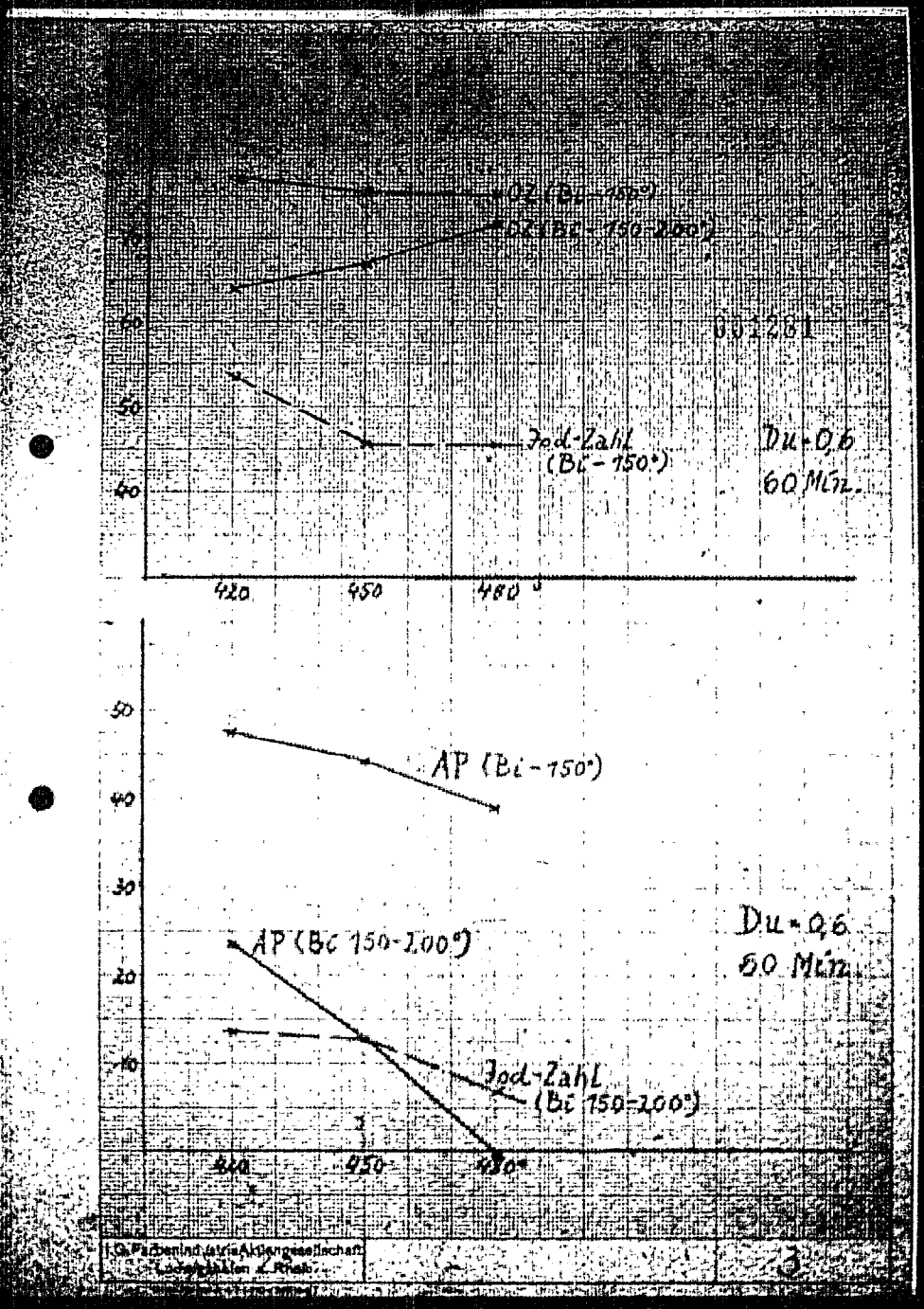
Elwerather Dieselöl					K 6752 (Si + Al)					
Temp.	Min-	420°	450°	480°	450°	450°	480°	420°	450°	480°
Pm (V/V/Std.)	spr.-	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	0,6
Dauer Min.	Prod.	60	60	60	15	15	15	60	60	60
Bi - 150°										
Spez. Gew.		0,6945	0,697	0,696	0,702	0,697	0,695	0,694	0,698	0,696
A.P.		47°	44°	39°	49,5°	45,5°	43°	47,5°	44,2°	39°
Beginn		25°	24°	26°	29°	28°	26°	22°	26°	22°
- 90°		58%	58,5%	64%	52%	59%	65,5%	60%	65%	67%
-100°		68%	67,5%	72,5%	62%	69,5%	73 %	68,5%	70,5%	74%
E		153°	153°	153°	153°	153°	152°	150°	150°	152°
Jod-Zahl		45,5	63	100	37,5	41	65,4	55,5	45,5	45,5
O.Z. (M)		77	79	77,5	76,8	74	76,7	77,2	75,3	75
O.Z. (M)+ 0,12% Pb		89	91,5	88	92,4	92	89,8	91	87,6	87,6
Bi 150-200°										
Spez. Gew.		0,812	0,817	0,826	0,808	0,821	0,829	0,816	0,824	0,826
A.P.		31°	2[illegible],5°	[illegible],5°	26°	14°	6°	23,5°	12,8°	-0,5°
Beginn		154°	155°	154°	155°	155°	156°	152°	153°	156°
- 170°		46%	48%	49,5%	49%	56%	54%	48,5%	46,5%	48%
E		218°	216°	207°	207°	205°	208°	212°	207°	208°
Jod-Zahl		17	15	19	12	14	8	13,6	12,8	6,8
O.Z. (M)		66,2	68	72	62,5	68	70,5	64	66,8	72,6
+ 0,12%Pb		77,2	79	81	—	—	—	—	—	—
Öl Unters.										
Spez.Gew.	0,846	0,850	0,852	0,854	0,853	0,855	0,858	0,852	0,853	0,858
A.P.	70,5°	65,6°	67°	66,3°	63,8°	60,8°	60,8°	62,5°	64°	62°
Beginn	237°	246°	241°	245°	238°	232°	222°	233°	243°	242°
- 250°	2,0	2,0	3,5	—	6,0	8,0	10,0	9,0	2,5	3,0
- 275°	9,5	23,5	25,0	27,5	34,0	38,5	33,5	32,0	27,5	32,0
- 300°	42,2	57,5	60,8	62,5	68,5	69,0	66,5	64,5	64,0	65,5
- 325°	85,0	89,0	88,0	89,5	91,5	91,0	89,0	83,5	90,0	89,5
- 350°	—	96,5	96,0	97,8	98,5	97,0	95,5	96,5	97,0	96,0
E	343/ 99%	360°	360°	356°	355°	360°	360°	3[illegible]°	360°	360°

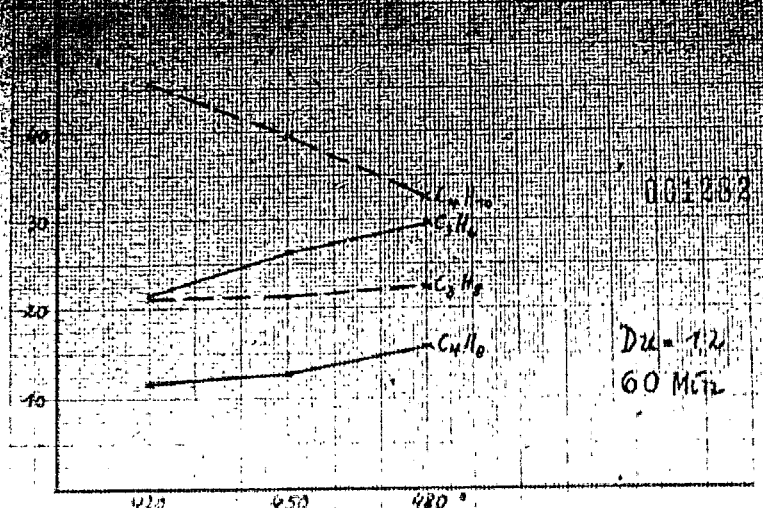
Tafelblatt 3 (Versamng). 001270

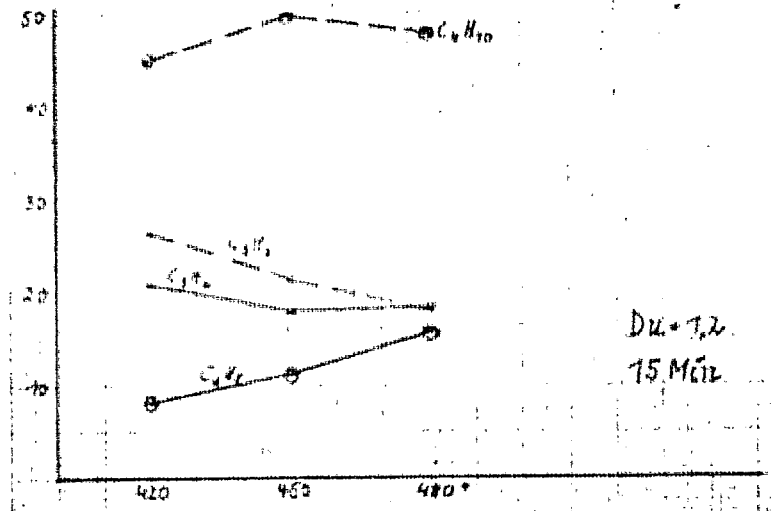
Temp.	Ilverather Dieselöl (P 189) 420°	450°	480°	K 6752 (81-A1) 420°	450°	480°	420°
Du (V/V/Std.)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6
Dauer, Min.	60	60	60	15	15	15	60
Flüssiggas							
a) Vol.%							
C_3H_6	24,4	27,6	32,1	22,2	19,7	20,0	21,5
C_3H_8	22,3	21,5	23,2	26,9	22,3	18,9	27,1
C_4H_8	9,8	10,1	12,9	6,6	9,2	12,8	9,3
C_4H_{10}	36,8	30,1	25,8	34,6	39,4	37,6	33,4
iC_4 im C_4H_{10}	97	91,5	95	88	84	80	85
C_5	6,7	10,7	6,0	9,7	9,3	10,7	8,7
b) Gew.% (C_5-frei)							
C_3H_6	21,7	26,3	29,5	20,7	17,9	18,4	19,9
C_3H_8	21,0	21,3	22,4	26,3	21,3	18,1	26,3
C_4H_8	11,7	12,7	15,7	8,2	11,2	15,7	11,4
C_4H_{10}	45,6	39,5	32,4	44,8	49,6	47,9	42,4
Trockengas							
a) Vol.%							
Cm Hn		23,5	18,5	32,4	20,0	15,5	14,1
H_2		44,0	40,4	53,0	50,2	51,0	58,0
Zunahme		(17,6)	(11,2)	(1,2)	(15,6)	(13,2)	(15,4)
KW		32,5	41,1	14,6	29,8	33,5	27,9
Mittl. C		1,59	1,29	1,08	1,63	1,44	1,67
b) Gew.%							
Cm Hn		42,9%	36,4%	72,0%	40,0%	33,0%	32,3%
H_2		5,7%	5,7%	8,3%	7,2%	8,0%	9,6%
KW		51,6%	58,2%	19,8% zu viel Luft	52,9%	58,0%	58,1%


OZ (Bz – 160°)
OZ (Bz 160–200°)
Jod-Zahl (Bz–160°)
Du = 1,2
60 Min.
420
450
480°
OZ (Bz – 150°)
OZ (Bz 150–200°)
Jod-Zahl (Bz–150°)
Du = 1,2
15 Min.
420
450
480°

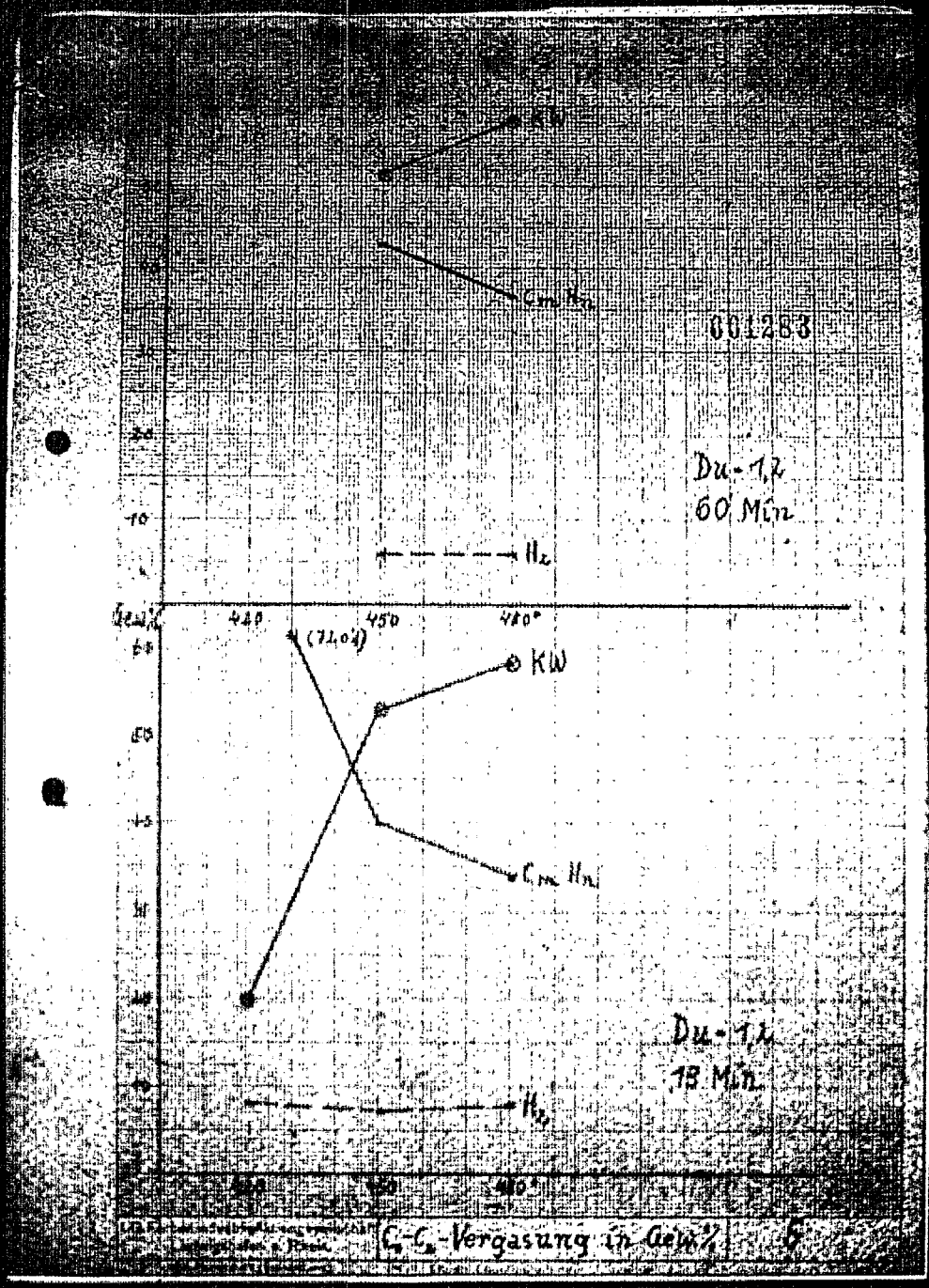

AP (BC 150-200°)
Jod-Zahl (BC 150-200°)
AP (BC 150-200°)
420
450°
480°
AP (BC - 150°)
AP (BC 150-200°)
Jod-Zahl (BC 150-200°)
420
450
480°


OZ (Bi - 150°)
OZ (Bi - 150-200°)
60
50
40
Jod-Zahl
(Bi - 150°)
Du = 0,6
60 Min.
420
450
480
50
40
30
AP (Bi - 150°)
AP (Bi 150-200°)
Du = 0,6
60 Min.
20
10
Jod-Zahl
(Bi 150-200°)
420
450
480





C_3 C_4 - Vergasung in Gew-%


KW
$C_m H_n$
H_2
Du-1,2
60 Min.
(72,0%)
450
480°
KW
$C_m H_n$
H_2
Du-1,2
18 Min.
480°
C_1-C_4-Vergasung in Gew%

001283

001284

Bag 2075

Item 173

Catalytic Cracking in the 50-Liter Apparatus

Archiv-Exemplar
Bericht 1228
001285

15. 12. 1941.

5/2075/6

Katalytische Krackung in der 50 Ltr.-Apparatur
(Ofen 701)

1. Bericht
Verarbeitung einer Bruchsaler Gasölfraktion (P 1203).

Zusammenfassung.

Beim katalytischen Kracken von Bruchsaler Gasöl (P 1203) wurden erhalten:

39,5 % Rohbenzin - 165° (unstabilisiert)
44,2 % Krack-b-Mittelöl
0,7 % Destillations-Verlust
11,9 % Gas (C_3-haltig)
3,9 % Koks
100,0 %.

Nach Zusatz des C_5-Anteils der Vergasung zum Benzin und nach der Stabilisierung bleiben

38,7 % stabilis. Benzin 165 und
12,5 % Gas.

Das unstabilisierte Benzin hatte 0,3 % (E) - 78,5 und Jod-Zahl - 16,4.

001286

Der zur Erzeugung größerer Mengen von katalytischem Krack-Benzin gebaute Ofen für 56 Ltr.-Katalysator wurde mit Bruchsaler Gasöl (P 1203) angefahren.

Daten des Gasöls:

Spez. Gew. = 0,812
A.P. = 71,8°

Beginn	168°
- 200°	6,0 %
- 225°	22,5 %
- 250°	43,0 %
- 275°	63,0 %
- 300°	84,0 %
- 325°	96,0 %

330°/98,5 %.

Das Gasöl wird auf L-Benzin gekrackt, wobei unter folgenden Bedingungen gefahren wird:

Katalysator: Synth. Al-Silikat (K 6752)
Temperatur : 415°C nach der 5. Regeneration auf 400°C zurückgenommen
Durchsatz : 0,46 Vol./Vol. Kat./Std.
Zyklusdauer: 15 Minuten
Druck : drucklos.

Die Ergebnisse der 1. bis 13. Fahrperiode sind für die folgende Bilanz benutzt worden. Um den Ofen schnell auf Produktion zu bringen, wurde mit einer vorhandenen Breipumpe angefahren, die durch eine etwa 25 m lange Rohrleitung mit dem Ofen verbunden war. Dadurch entstanden größere Verluste, sodaß die Bilanz nur auf 89,8 % aufging. Abweichend von der Arbeitsweise mit kleinen Öfen (3 Ltr.) wurden die Vergasungsprodukte nicht in Flüssiggas und Trockengas zerlegt, sondern als ganzes während der jeweiligen Krackperiode aufgefangen und in der Podbielniak-Apparatur untersucht.

Da die Breipumpe die verhältnismäßig kleinen Ölmengen nur sehr unregelmäßig förderte, wurde nach 13 Krackperioden das Öl aus der Apparatur entfernt und zurückgewogen. Die Differenz gegen die eingefüllte Ölmenge ergab den Gesamtöldurchsatz für 13 Fahrperioden, woraus der durchschnittliche Durchsatz pro Periode errechnet wurde. Die Rechnung ergab, daß statt des angegebenen Durchsatzes von 0,5 Vol./Vol. Katalysator/Std. nur 0,46 Vol. gefahren waren.

001287

Ausbeute:

Einspritzung für 13 Krackperioden
(P 1203 Gasöl) = 68,2 kg = 5,25 kg/Cykl.

Flüssiger Gesamtanfall = 51,5 kg = 3,95 kg/Cykl.

Gas + Koks + Verluste 16,7 kg

Der flüssige Anfall wurde in Benzin bis 165° und Krack-b-Mittelöl >165° serlegt. Hierbei wurden erhalten (aus 51,5 kg):

Benzin - 165° (roh)	24,09 kg	= 35,3 %	bezogen auf Einspritzung
Öl > 165°	27,00 "	= 39,6 %	
Destillationsverlust	0,42	= 0,6 %	
		75,5 %	

An Krackgas wurden 3455 Ltr. erhalten mit folgender Zusammensetzung (technische Analyse):

17,4 % CmHn
9,8 % H_2
72,8 % Kw (mittl. C = 3,36)

Nach Podbielniak-Analyse hatte das Gas folgende Zusammensetzung:

H_2	0,40 Gew.%		9,10 Vol.%
$CH_4 + C_2H_6$	3,45 " %		7,20 " "
C_2H_4	1,66 " "		2,75 " "
C_3H_6	7,29 " "		8,10 " "
C_3H_8	21,15 " "		22,35 " "
C_4H_8	2,75 " "		2,30 " "
C_4H_{10}	44,90 " "		36,15 " "
C_5H_{12}	18,40 " "		11,85 " "
	100,00 Gew. %		100,00 Vol. %

Das Gewicht der Vergasungsprodukte beträgt

7,25 kg = 10,6 % bezogen auf Einspritzung.

001288

Auf Einspritzung (69,2 kg) bezogen wurden somit folgende Mengen an Krackprodukten erhalten:

24,08 kg	=	35,3 % Bi - 165° (unstabilisiert)
27,00 kg	=	39,6 % Krack-b-Mittelöl
0,42 kg	=	0,6 % Dest.-Verlust
7,25 kg	=	10,6 % Gas (C_5-haltig)
2,40 kg	=	3,5 % Koks (geschätzt)
61,15 kg	=	89,6 % Ausbeute.

In der Pumpe und in den Zuleitungen zum Ofen gingen 7,05 kg oder 10,4 % des eingefüllten Öls verloren.

Um diesen Fehler auszuschalten, sind die Ausbeuten auf den Gesamtanfall berechnet worden. Danach werden erhalten:

39,3 %	Benzin - 165° (unstabilisiert)
44,2 %	Krack-b-Mittelöl
0,7 %	Dest.-Verlust
11,9 %	Gas (C_5-haltig)
3,9 %	Koks
100,0 %.	

Stabilisierung.

Das Krackrohbenzin wurde entbutanisiert, wobei 7 % Gas folgender Zusammensetzung erhalten wurden:

2,85 Gew.%	C_3
92,75 "	" C_4
4,40 "	" C_5
100,00 Gew.% .	

Dadurch erniedrigt sich die Benzinausbeute (stabilisiert) von 39,3 % auf 36,5 %.

Der Gasanteil erhöht sich gleichzeitig um 2,75 % d.i. von 11,9% auf 14,65 %.

+ 3,7

001289

Zusammenfassung der Vergasung.

Die Gasmenge (11,9 % bezogen auf Anfall, ohne Stabilisierungsgas) enthält folgende Mengen an Einzelgasen (ebenfalls bezogen auf Anfall):

0,05 % H_2
0,42 % $CH_4 + C_2H_6$
0,20 % C_2H_4
0,87 % C_3H_6
2,52 % C_3H_8
0,33 % C_4H_8
5,33 % C_4H_{10}
2,18 % C_5H_{12}
11,90 % .

Nach Abzug von 2,18 % C_5H_{12}, die zum Benzin kommen, dessen Gesamtmenge (stabilisiert) sich dann von 36,5 % auf 38m7 % erhöht, bleibt eine endgültige Vergasung von 9,70 % + 2,75 % aus der Stabilisierung = 12,45 % bezogen auf Anfall.

Die beim katalytischen Kracken auf L-Benzin anfallenden Mengen olefinischer Gase sind nur gering. Man erhält bezogen auf Gesamtanfall

0,20 % C_2H_4
0,87 % C_3H_6
0,33 % C_4H_8
1,40 % gasförmige Olefine.

Die Hauptmenge der Vergasung, nämlich

2,52 + 5,33 % = 7,85 %

besteht aus Propan + Butan (1 : 2,11 Teile).

001290

Zusammensetzung der flüssigen Crackprodukte.

a) **Benzin - 165°** (unstabilisiert)

Spez. Gewicht	0,694
A.P. I	47,8°
" II	64,5°
Aromaten	19,5 %
Olefine	1,0 %
Naphthene	24,4 %
Paraffine	65,1 %
Jod-Zahl	16,4 %
Beginn	87°
- 70°	41,5 %
- 90°	55,0 %
-100°	60,2 %
-150°	92,2 %
167°/98,8 %	

b) **Mittelöl > 165°**

Spez. Gew.	0,818
A.P.	56,0
Jod-Zahl	24,4
Beginn:	184°
- 200°	15,3 %
- 225°	48,0 %
- 250°	69,0 %
- 275°	84,5 %
- 300°	93,5 %
- 32?°	96,8 %
346°/98,5 %	

O.Z. = 78.5

Säure. Free

001291

Bag 2075

Item 174

Katalytic Cracking of Gas Oil

Druck: Dr/Fl

HOCHDRUCKVERSUCHE
Jb/La 558

5/207 / d 174

15.September 1937 /Sz.

661292 h Donath

Katalytisches Kracken von Gasöl.

Vergleich der unbehandelten und der mit Flußsäure behandelten Bleicherden Superfiltrol und Terrana.

Apparatur: V4A-Rohr, 50 mm ø, 2 m lang, mit Vorheizschlange.

Kontakt : 1,8 Ltr. Temperatur: 450°

Durchsatz: 0,55 Ltr./Ltr.-Kat. bzw. 0,33 Ltr./Ltr.-Kat.

Die Versuche dienten dem Vergleich zwischen der amerikanischen Bleicherde Superfiltrol und der bayerischen Bleicherde Terrana sowie der Untersuchung des Einflusses der Flußsäurebehandlung auf die Aktivität der Bleicherde beim katalytischen Kracken. Sie zeigen folgendes:

1.) Die Terrana ist dem Superfiltrolkontakt in der Spaltung in Niedrigsiedende unter 100° etwas überlegen. Man erhält 32% -100° (Gasbenzin praktisch 0) gegen 29% -100° (einschl.Gasbenzin) bzw. 24% (ohne Gasbenzin) bei Superfiltrol, in der das Rohbenzin -185° bei beiden Kontakten in gleicher Menge anfällt. Im Klopfwert des Benzin scheint unter Berücksichtigung des verschiedenen Gehaltes an Anteilen unter 100° kein Unterschied zu sein.

2.) Die Behandlung mit 10%-iger Flußsäure, die bei den Bleicherdekontakten für die Hochdruckhydrierung eine beträchtliche Aktivitätssteigerung bringt, hat beim katalytischen Kracken mit Bleicherden einen grossen Aktivitätsverlust zur Folge. Beim Superfiltrol beträgt dieser Verlust fast die Hälfte der Spaltwirkung. Die Benzinbildung -185° sinkt von 25,5% auf 13,6%, die Anteile -100° von 29% auf 15,5%. Bei der Terrana ist der direkte Vergleich wegen verschiedener Durchsätze bei den Versuchen nicht möglich; geschätzte Zahlen sind in der Tabelle aufgeführt.

gez. Jacob
gez. v.Füner

1187

1 Tabelle

Vergleich der unbehandelten und der mit Schwefelsäure behandelten Bleicherden Superfiltrol, und Terrana.

15.9.1937. Dr.

	Superfiltrol 1 x reg.	Terrana 1 x reg.	Superfiltrol + HF 1 x reg.	Terrana + HF 1 x reg.	Terrana +HF
Durchs. ltr/ltr.Kat.	0,55	0,55	0,55	0,55	(0,55)
Temperatur °C	450	450	450	450	
Anfall Gew.%	92,6	93,5	97,0	85,3	
Gas	2,9	1,2	0,9	3,2	
Koks und Verlust	4,5	5,3	2,1	11,6	
Benzin Gew.% i.Anf.	24,4	24,3	13,4	80,0	(ca.15)
Spez.Gewicht einschl.Gasbenzin	0,765	0,744	0,778	0,870	
% - 100°	25,5	24,3	13,4	-	
einschl.Gasbenzin	25,6	38,0	15,5	27,0	(ca.19)
A.P. des Benzins °C	ca.29	38,0	15,5	-	
Oktanzahl: M.M.	27,5	29,0	31,0	26,6	
ohne Gasbenzin	73	78	67	73,2	(ca.70)
Benzin-Leistung	0,11	0,105	0,06	0,07	
Rückstand:					
spez.Gewicht	0,852	0.845	0.848	0.862	
Anilinpunkt °C	56	54	57	51,5	

(für Durchsatz 0,55 geschätzte Zahlen).

00293

001294

Bag 2075
Item 175
Catalytic Cracking of Kogasin II with and without Butane

HOCHDRUCKVERSUCHE
Jb/La 038

001295 22. Juli 1937. Ob.

5/2675/10

Katalytisches Kracken von Kogasin II mit und ohne Butan.

Die Versuche wurden in einem 50 mm ø und 8 000 mm langen VgA-Ofen mit Vorheizschlange ausgeführt

Kontakt: 1.8 ltr Superfiltrol
Temp. 450°C

Durchs.an Prod. 0,55 ltr/ltr Kat. und 0,28 ltr/ltr Kat.

Die zugegebene Butanmenge betrug 200 ltr Butan pro ltr Kogasin II. Gewichtsmäßig sind dies 60% Kogasin und 40% Butan entsprechend einem Mol-Verhältnis 1 : 1,8 (Produkt-Partialdruck ca. 0,5 atm).

Die Versuche zeigten folgendes:

1) Die Aufspaltung des Kogasins über Superfiltrol als Kontakt erfolgt hauptsächlich im Niedrigsiedend unter 100°. Bei nur ca. 20% Benzin - 190° sind die Anteile unter 100° 62-63% (mit Gasbenzin 65 - 66%) Klopfwert O.Z. 65 (Motor-Methode)

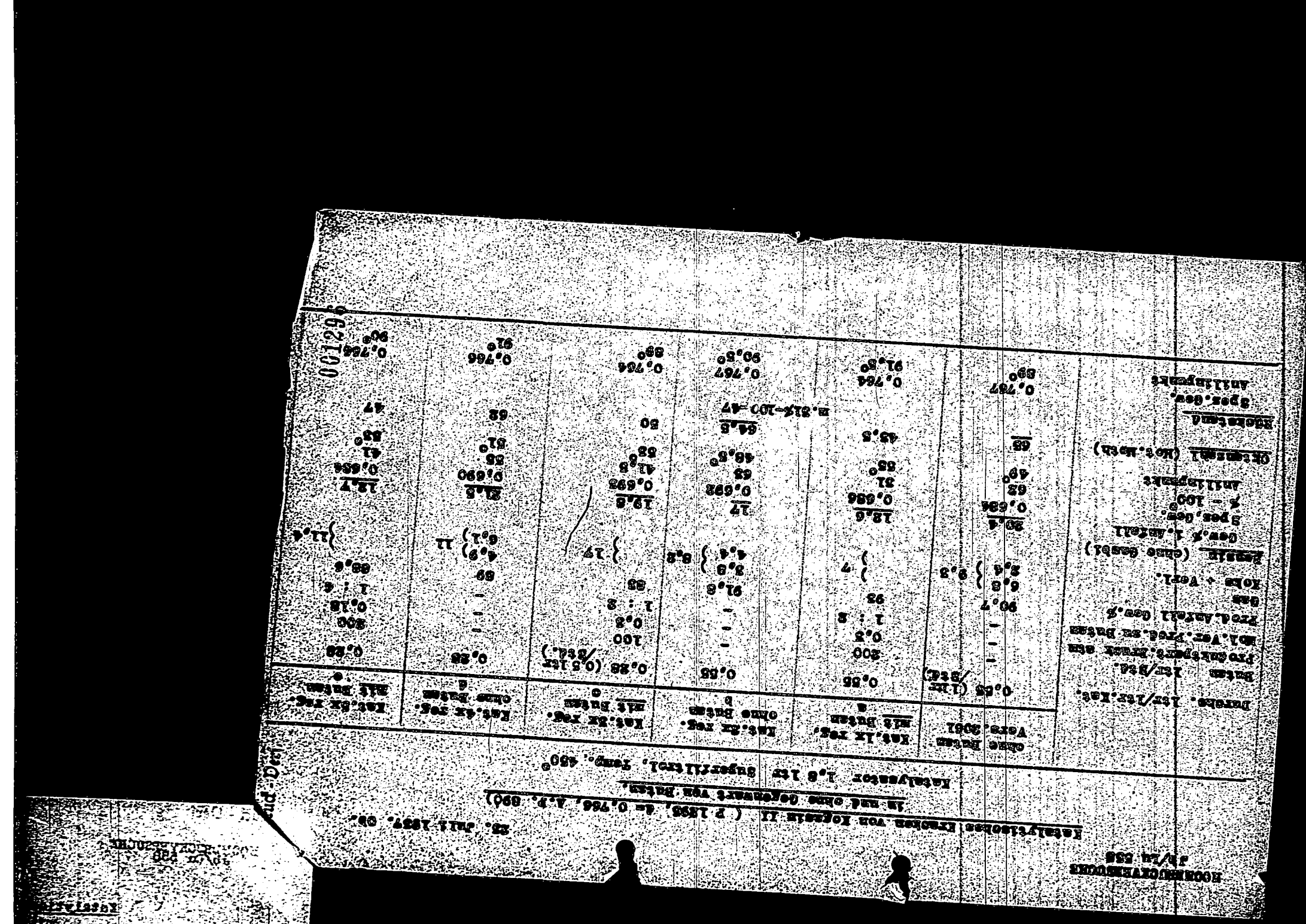
2) Beim Kracken in Gegenwart von Butan tritt eine starke Herabsetzung der Spaltwirkung ein. Es werden nur 15% Benzin -190° erhalten mit 31% - 100°. Der Klopfwert dieses Benzins ist Oktanzahl 45,5 Motor-Methode.

3) Ein Einfluß der Gegenwart von Butan beim Kracken auf den Klopfwert ist nicht zu erkennen. Ein Benzin des Versuches ohne Butan wurde auf 31 % Anteile - 100° gestellt und hatte dann eine Oktanzahl 47 gegenüber 45,5 des Versuches mit Butan. Die etwas höhere Oktanzahl dürfte von einem größeren Gehalt des Benzins an Ungesättigten herrühren.
Die Jodzahl des Benzins ohne Butan gekracht ist 146 gegen 92 des Benzins in Gegenwart von Butan erhaltem.

4) Beim halben Durchsatz sind die Verhältnisse prinzipiell dieselben.

gez. Jacob

1 Tabelle.



Katalysatoren Erzeugen Von Kohlenoxyd II (P 1898, 4. 0,766, A.P. 89d)

28. Juli 1897. Bl.

in und ohne Gegenwart von Katalysatoren.

Katalysator 1,8 1Ltr Superfl.Ltrbl. Temp.: 450°

	ohne Katalysator Vers. 2051	Kat. 1x reg. mit Butan a	Kat. 4x reg. ohne Butan b	Kat. 2x reg. mit Butan c	Kat. 4x reg. ohne Butan d	Kat. 8x reg. mit Butan e
Durchs. Ltr/Ltr. Kat.	0.25 (1 Ltr/Std.)	0.25	0.25	0.25 (0.5 Ltr/Std.)	0.25	0.25
Butan Ltr/Std.	–	200	–	100	–	200
Produktgase: Butan ein	–	0.2	–	0.2	–	0.18
Bl. Ver. Prod. zu Butan	–	1 : 8	–	1 : 8	–	1 : 6
Prod. Anz. in Vol. %	90.7	93	91.8	88	89	88.6
CO	6.8		3.8		4.9	
CO_2	2.4	9.3	4.4	8.8	4.1	11.4
H_2						
CH_4						
C_2H_4						
C_2H_6						
C_3H_6						
C_3H_8						
C_4H_8						
C_4H_{10}						
C_5H_{10}						
C_5H_{12}						
C_6H_{12}						
C_6H_{14}						
Ausbeute (ohne Gasbl.)						
$CO + H_2$ Verl.						
Ausbeute (ohne Gasbl.)		12.6		17		17
Gew.% 1. Aufteil		20.4		17		11
Spez. Gew.		0.636		0.692		0.690
% – 100		63		63		55
Anz. Isomere		49°		31		41.8
				83°		53°
Oktanzahl (Mot. Meth.)		63		43.3		51°
Rückstand					64.8	68
Spez. Gew.					m. 31%-100 =47	47
Anz. Isomere		0.767	0.764	0.767	0.764	0.766
		89°	91.8°	90.3°	89°	92°
						90°

Hoechst/Aa 538

001297

Bag 2075

Item 176

Catalytic Cracking of

pre hydrogenated Bituminous

Coal Middle Oil

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

4.12.1941

5. Januar 1942. Dr/Le.

001298

Katalytische Krackung von verhydriertem Steinkohlen-Mittelöl.

Vorläufige kurze Zusammenstellung.

In einem 40 Ltr.-Ofen wurde mit synthetischem Al-SiO_2-Katalysator[1]) Steinkohle-Verhydrierungsmittelöl (von Al-SiO_2-W-Ni-Katalysator) vom Anilinpunkt 49 und Siedebereich 198-318 in 20 Min.-Cyklen mit Durchsatz 0,5 kg/Ltr. u.Stde. bei 21 MV auf ca. 45 % Benzin + 155° gekrackt. Das gleiche Mittelöl wurde mit Kontakt 6454, der schon etwas abgeklungen war, bei praktisch der gleichen Temperatur von 20,5 MV mit Rückführung, d.h. vollständig benziniert.

Vorweg sind in folgender Abbildung 1 die Oktanzahlen der Fraktionen beider Benzine und die daraus und aus dem ebenfalls aufgetragenen Aromatengehalt berechneten[2]) Oktanzahlen der aromatenfreien Benzinfraktionen aufgetragen.

Beide Benzine haben bis etwa 90° gleiche Oktanzahl, darüber wirkt sich der höhere Aromatengehalt des Krackbenzins aus. Die Restbenzine haben praktisch fast die gleiche Oktanzahl, das Krackbenzin liegt dabei anscheinend in der Fraktion bis 65° und über 135° etwas über, zwischen 65 und 135° etwas unter dem Hydrierbenzin. Die Unterschiede betragen hier maximal 2 Oktanzahlen. Die Zusammensetzung der Restbenzinfraktionen beider Benzine ist praktisch gleich.

Aus diesem Resultat läßt sich folgern, daß ein DHD-Benzin aus 6454-Benzin mit gleichem Aromatengehalt wie das katalytische Krackbenzin keine schlechtere Oktanzahl und damit wohl auch Überladekurve haben kann, als das katalytische Krackbenzin. Der entsprechende Versuch wurde gemacht, die Untersuchung steht noch aus.

---

1) Versuche mit Terrana ergeben ähnliche Werte.

2) Es wurde mit einem Oktanzahlmischwert der Aromaten von 95,5 gerechnet, der sich aus Aromatengehalt und Restbenzin-Oktanzahl des Krackbenzins und der Fraktion über 100 ergeben hatte und konzentrationsunabhängig zu sein scheint.

197685 4 Ja. Hydrierung, Fischer

001299

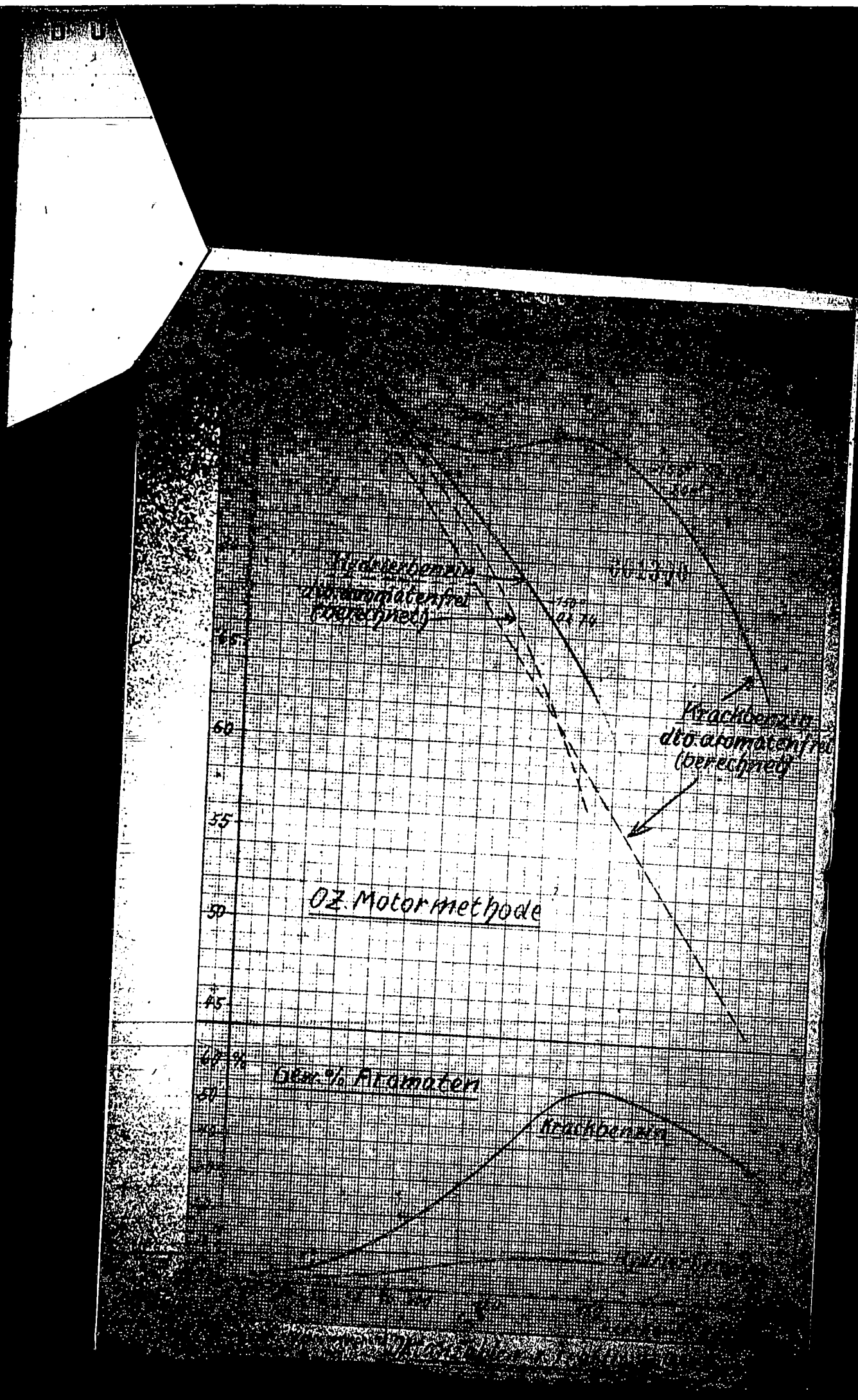
Das ZHD-Benzin dürfte zwar etwas weniger Naphthene enthalten, dafür aber die Aromaten stärker in der oberen Fraktion angereichert enthalten.

Die Überladekurve der Krackbenzine lag im Minimum zwischen B_4 und B_1, bei $\lambda = 0{,}8$ über B_1. Das Hydrierbenzin mit nur 44,5 % - 100° und Endpunkt 152° C lag wie B_4.

Die Oktanzahl des katalytischen Krackbenzins vom synthetischen Katalysator sank bei der Aufhydrierung um ca. 2 Punkte, die vom Terrana-Katalysator stieg um ca. 0,5 Punkte.

gez. Donath

gez. Reitz.


Hydrierbenzin
OZ Motormethode
Gew.% Aromaten
Krackbenzin

001301

Bag 2075
Item 5-137-2

Treatment of Brown-Coal Tar and Fractions in DHD Plants

Hochdruckversuche
Lu 1

5/2075/177

31.Mai 1944-De/Py.

001302

Verarbeitung von Braunkohlenteer und Fraktionen daraus in HD-Anlagen.

a) Verarbeitung von Schwelbenzin.

Nach Versuchen mit Rohbenzol, Sumpfbenzin und a+S-Mittelöl aus Böhlener Teer ergibt sich, dass Schwelbenzin sich bei ca. 30-50 atm Wasserstoffdruck und Durchsatz ca. 0,4 unter Wasserstoffverbrauch raffinieren lassen wird. Dabei wird man bei etwa 425°C noch Aufhydrierung und bei etwa 500°C schon merkliche Dehydrierung (Aromatenbildung) erzielen.

Zu bemerken ist, dass auf Grund neuerer Versuche über die Wirkung von Schwefel bei der Verarbeitung dieser schwefelhaltigen Produkte(ca. 2 % S!) wie KW-Benzin, Mittelöl und Rückstand eine Inaktivierung des Kontaktes für das HHD-Verfahren eintritt, so dass bei Umstellung auf die normale Herstellung von Hochleistungsbenzin der Kontakt voraussichtlich erneuert werden müsste.

b) Verarbeitung von Mittelöl.

Die Versuche wurden mit a+S-Mittelöl+Benzin aus Böhlener Teer (vgl. Zusammenstellung vom 20.11.1939 Nr.15 427i) durchgeführt. Während bei 25 atm Wasserstoffdruck schon nach 12 Stunden die Raffination nachliess, konnte bei 50 atm Wasserstoffdruck ein 8-Tage langer Versuch mit nur sehr schwachem Abklingen gefahren werden, wobei ein gut raffiniertes Benzin und Mittelöl erhalten wurde. Es wurden folgende Werte erhalten:

	Ausgangsmaterial	Anfall
Wasserstoffdruck		50 atm
Temperatur		510°C
Durchsatz		0,5
% Vergasung/Anfall		8,0
Spez.Gewicht/A.P.	0,858/25,5	0,800
% -100°C	3,8	17,8
% -150°C	18,9	42,5
Endpunkt °C	305	210
% Phenole	8,6	0,01
% Benzin -150°C	19	45 (64%-200°C
Spez.Gewicht/% -100°	-	0,742/47
% Aromaten	-	(0,765/53)
Oktanzahl Res./M.M./0,12% Pb	-	84 (51)
		61/61/83
Mittelöl > 150°		(62/59/80)
Spez.Gewicht/A.P.	-/86	0,880/16,5
		(0,913/21)

Das erhaltene Benzin -200°C (64% im Anfall) ist somit dem Testen nach ein gutes, allerdings wenig klopffestes Autobenzin. Für die Verwendung als Flugbenzin ist die Oktanzahl zu niedrig.

- 2 -

001303

um B.-Qualität hinsichtlich Überladekurve zu erreichen, müsste in einer zweiten KHD-Stufe der Aromatengehalt (auf ca. 40 Vol.%) erhöht werden. Das Mittelöl liess sich über Kontakt 6454 gut benzinieren und gab ein o-Benzin mit der sehr guten Oktanzahl 78,5/92. Für die Verwendung des Mittelöls als Dieselöl ist der niedrige Anilinpunkt von 15 (entsprechend C.Z. ca.30) zu beachten. Durch Fahren bei tieferer Temperatur könnte der Anilinpunkt des Mittelöls bis auf etwa 35 gesteigert werden, dabei sinkt aber die Benzin-Oktanzahl etwas ab.

e) Verarbeitung des Gesamtteers.

Ein früherer Versuch mit Bühlener Teer bei 50 atm Wasserstoffdruck, 468° und 0,5 Durchsatz (vom 8.1.1940, Nr.156991) ergab bei 16 Stunden Dauer folgende Werte:

	Bühlener Teer	Anfallprodukt
% Benzin -200°C	2	19
% Mittelöl 200-325°C	40	24
% Rückstand >325°C	58	38
% Gas	-	10,5
% Koks	-	4,5
Benzin -200° O.Z.Mot.	-	52
Mittelöl -325° Spez.Gewicht	0,997	0,976
Anilinpunkt	22,2	38,0
% Phenole	21,5	0,06
Rückstand >325°C		
% Asphalt	ca. 8,2	0,3
% Vakuum -325°C	70	98

Man erhält auch hier raffinierte Produkte und eine Erniedrigung der Menge und Siedekurve des Rückstandes. Der Asphaltgehalt des Teeres wird zu über 80% abgebaut.

Beimden asphaltreicherem Brüxer Teer (es wurde nur der 20%-Heissabscheider geschaltet, aus dem ca. 20% Abschlamm herausgezogen werden, während das Destillat über den KHD-Kontakt bei 40 atm Wasserstoffdruck und 460°C gefahren wurde. Die vorläufigen Ergebnisse eines 10 Stunden-Versuches sind wie folgt:

	Ausgangsmaterial	ca.20% Abschlamm	ca. 75% Produkt vom Kont.	(mit Gasen)
Spez.Gewicht	1,00/20°		0,902	
% -180°	0		22,5	17
% -325°	87,8		70,5	53
% Pastes	1,0	6,9	0,01	
% Asche	0,04	0,89	Spuren	
% Asphalt	13,2	93,7	0,2	

Dauerversuche und genauere Untersuchung des Produktes sind im Gang. Für die Einführung in die Technik ist in allen Fällen die Frage der Wirtschaftlichkeit zu prüfen, ferner die Beheizung der Pumpen, Leitungen etc. und des Abscheiders.

gez.Donath

001304

Bag 2075

Item 178

Experience with Schaumplatten

Hochdruckvers. 5/2075/178 H. Strunz 25.10.43

001305

Über Erfahrungen mit Schaumplatten.

Bei den Stumpfphaseversuchen der Synthesedlvers. wurden umfassende Versuche mit Schaumplatten zum Zwecke einer ausreichenden Gasverteilung, auf die es hier besonders ankommt, ausgeführt. Über die dabei gewonnenen Erfahrungen soll hier berichtet werden.

Verschiedene Gasverteilungsmittel.

Drei verschiedene Verfahren zur intensiven Gasverteilung wurden angewandt:

1) Schaumplatten,
2) Düsen,
3) Schnelle Rührung mit Höschrührern.

Vorwegnehmend sei gesagt, daß nur Schaumplatten voll befriedigten. Die Versuche mit Düsen wurden mit Düsen feinster Bohrung, die antiparallel standen und leicht aufwärts geneigt waren, wodurch die Flüssigkeit in eine Zirkularbewegung versetzt wurde. Es war nicht möglich mit Düsen wirklich feine Blasen zu erzeugen. Offenbar kommt dies daher, daß bei Düsen mit erheblichen Gasgeschwindigkeiten gearbeitet werden muß und daß die Flüssigkeit keine Zeit findet sich hinter dem Gasstrom genügend schnell zu schließen und so kleine Blasen zu bilden. Tatsächlich wachsen die Blasen mit der Ausströmungsgeschwindigkeit. Vergleicht man damit die Schaumplatte, so stellt sie eine Unsumme kleinster Kanäle dar, wobei naturgemäß nur ein winziger Gasstrom durch solch einen Kanal sich hindurchbewegt. Deshalb entstehen hier kleinste Gasbläschen, die allerdings auch größer werden, wenn durch erhöhten Druck eine größere Gasmenge durch den Stein hindurchgedrückt wird.

Bei der Gasverteilung mittels Höschrührer wird so verfahren, daß in einem senkrecht stehenden Zylinder ein senkrechter sich schnell bewegender achsialer Höschrührer die Flüssigkeit in rascheste Rotation versetzt, wobei sich ein achsialer Gasschlauch bildet, der bis zu den Rührerflügeln herabreicht und zum Einrühren von Gas in die Flüssigkeit in feinsten Bläschen führt. Diese Art der Gasverteilung hat sich in kleineren Öfen

bis zur Größe von 5 l gut bewährt. In einem 300-l-Ofen wurde die Flüssigkeitszirkulation schon so heftig, daß sie zur Ausschleuderung von in der Flüssigkeit suspendiertem Kontakt führte.

Die Versuche mit Schaumplatten.

Die Versuche mit Schaumplatten wurden mit solchen keramischer Herkunft gemacht. Besonders bewährte sich die Kombination Sand-Glas. Bei diesen wurden feine Sandkörnchen durch Glas im Schmelzfluß verkittet, wodurch eine mechanisch widerstandsfähige Platte mit sehr feinen Poren erhalten wird. Für die vorliegenden Zwecke bewährte sich die Porenweite 0,1 und 0,15 mm, während 0,2 mm schon zu große Blasen gab. Die Platten wurden in Dicken von 4o und 5o mm angewandt. Sie waren stabil genug um der gewöhnlichen Druckdifferenz von 0,5 - 1 at, die bei Störungen auf mehrere Atmosphären ansteigen konnte, zu widerstehen. Allerdings wurden die Platten bei größerem Durchmesser - in einigen Fällen wurden die kreisrund geschnittenen Platten bis zu 38o mm Durchmesser gebraucht - mit einem genau angeschliffenen Rost von Eisenstäben armiert. In einigen Fällen kamen, wohl durch Druckstauungen veranlaßt, Sprünge in den Platten vor. Man kann jedoch mit einer guten Platte ohne merkliche Leistungsverminderung mehrere Monate arbeiten.

Vermieden muß natürlich werden, daß etwa durch Störungen ein umgekehrtes Drukgefälle an der Platte eintritt, wobei aus den darüberstehenden Sumpf feste Teilchen, z.B. Kontakt, in die Poren der Platte eingedrückt werden können. Nicht selten wird selbst dann eine Platte nicht unbrauchbar, sondern sie kann noch weiter gebraucht werden.

Die dichte Verbindung der Platte mit dem Ofen macht umso größere Schwierigkeiten, je höher die Arbeitstemperatur ist. Denn die Ausdehnung von Eisen und keramischem Material ist verschieden. Bewährt haben sich Packungen aus Asbest. Die Platte wird dabei nicht zylindrisch sondern schwach konisch geschnitten. Darum wird Asbest oder ein Asbesthaltiges Material gelegt und mit einem genau daraufpassenden Ring festgezogen. Hiebei ist große Sorgfalt nötig um die Bildung kleiner Kanäle in der Dichtung, die zur Entstehung größerer Blasen führt, zu vermeiden.

In unserem Falle wurden Arbeitstemperaturen von 25o° angewandt. Es ist klar, daß die Schwierigkeiten bei der Hydrierung, die um 45o° arbeitet, größer werden.

Die Schwierigkeiten der Verbindung Platte-Ofen hat auch im vorliegenden Falle einen Ersatz der keramischen Platte durch eine metallische wünschenswert gemacht. Eine soeche läßt sichnmit Hilfe Gewinde befestigen. Die Verwendung eines Dichtungsmaterials kann erspart werden, was zweifellos große Vorteile bringt. Da in unsere. Falle ein Gas mit CO-Komponente verwandt wurde, schieden die sehr leicht herzustellenden Sintermetalle der Eisengruppe wegen Verstopfung durch Ruß aus, ebenso Kupfer wegen der leichten Bildung von CuS, das schnell ~~xxxxxx~~ das Filtermetall verstopft. Brauchbar wäre Aluminium gewesen, wenn es möglich gewesen wäre ein poröses Metall daraus zu erzeugen. Infolgedessen unterblieben in unserem Falle die Versuche mit Schaumkörpern aus Metall.

Der Ersatz der Schaumplatten durch Schaumkerzen kann überall da vorgenom en werden, wo es auf die Blasenfeinheit nicht so sehr ankommt. Denn überall, wo die entstehende Blase nicht schnell genug von der Kerze wegkommt, sondern Gelegenheit hat an ihr entlang zustreichen ist die Möglichkeit einer Vereinigung mit anderen Blasen und damit zu einer Blasenvergrößerung gegeben.

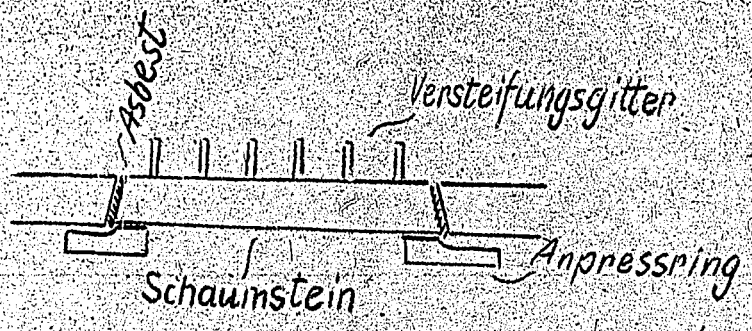
Versuche mit Filtern, die durch Übereinanderpressen feiner Drahtnetze hergestellt waren, führten in unseren Falle zu nichtsum Ziel, da sie zu große Blasen ergaben.

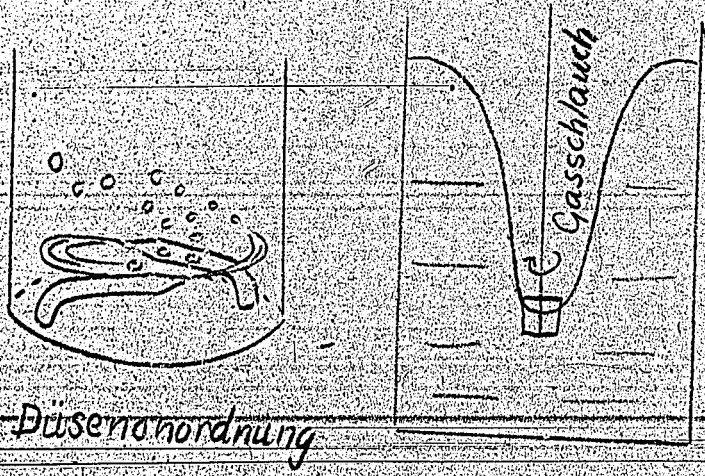
Bei einer Anwendung von Schaumplatten in der Hydrierung braucht auf große Blasenfeinheit wohl deshalb kaum Wert gelegt zu werden, weil unter ihren Arbeitsbedingungen die Gaslöslichkeit so groß ist, daß auch größere Blasen ausreichen.

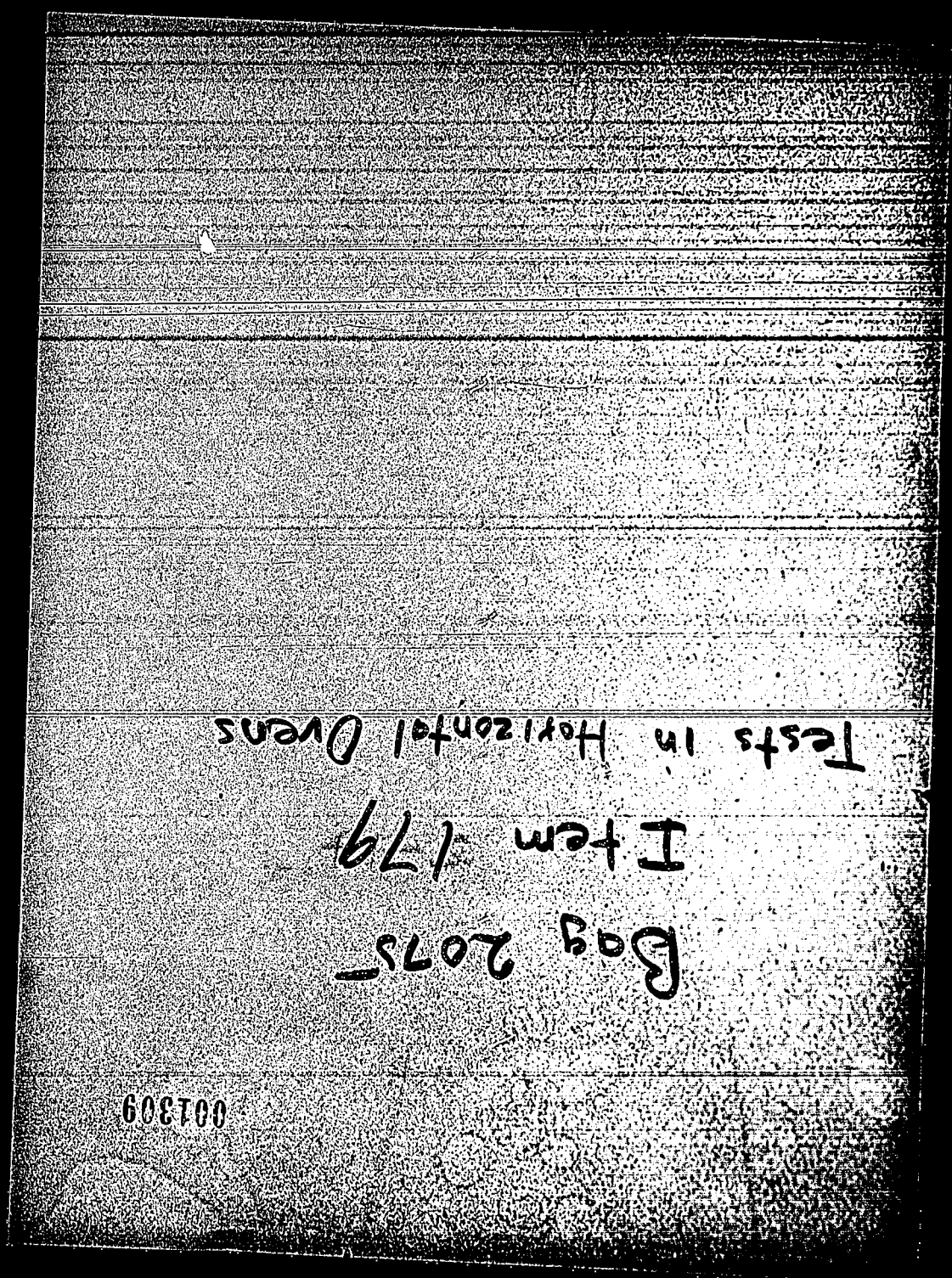
Ludwigshafen, den 24. Oktober 1944.

Kühnel

001308


Asbest
Versteifungsgitter
Schaumstein
Anpressring


Düsenanordnung
Gasschlauch
Höschrührer


001309
Bag 2073-
Item 179
Tests in Horizontal Ovens

5/2075/1129 **Liegende Öfen: Anlage II.**

A) Versuche im liegenden Ofen.

Bei Uhde wurden längere Zeit Hydrierversuche mit liegenden Öfen durchgeführt und zwar in Anlehnung an die Anlage in Duisburg-Meiderich unter Verwendung eines Schaufelrührwerks. Nach Überwindung der Stopfbüchsenschwierigkeiten wurden Öfen mit 50 Ltr. bis 300 atm mit Rührwerk betrieben. Die auftretenden Schwierigkeiten waren folgende:

1. Absitzen der Festbestandteile unter allmählicher Verkokung dieser Teile. Alle nicht vom Rührer dauernd bestrichenen Flächen setzten solange an, bis diese Stellen in den Bereich des Rührers gelangten.

2. Das Rührermaterial und auch die der Reibung unterworfenen Wandteile waren starkem Verschleiss ausgesetzt; besonders die Zapfen und Zwischenlager mussten oft erneuert werden.

3. Die Gas-Flüssigkeitsverteilung blieb unbefriedigend, trotz laufender Verbesserungen der Rührerkonstruktionen.

Die beste Gasverteilung wurde mit folgendem Glocken-Rührprinzip erreicht. Füllt man ein Gefäß mit Flüssigkeit und läßt einen Rührer so schnell laufen bis die Schwerkraft der Flüssigkeit überwunden ist, so legt sich die Flüssigkeit als Mantel dem Ofenmantel an, das Gas befindet sich im Innern dieser Flüssigkeitszone: Verhindert man durch glockenförmige Ausbildung der Rührarme die geradlinige Gasbewegung im Innern dieses Zylinders, so tritt es bei jedem Glockenwiderstand durch die Flüssigkeit hindurch und über den Glockenboden wieder in das Innere zurück und zwar in Form kleiner Blasen; die Ränder der Glocken sind deshalb gezähnt, wodurch die austretenden Gasblasen in feine Bläschen verteilt werden.

Im Modellversuch läßt sich dieses Prinzip sehr schön demonstrieren.

Das Prinzip ist sowohl im stehenden wie im liegenden Gefäss brauchbar.

Dieser Rührer benötigt grössere Drehzahlen wie ein normales Rührwerk; der Verschleiss im Innern des Reaktionsgefässes besonders an Lagern war entsprechend höher; die Reaktionsgefässe wurden deshalb aufgegeben zugunsten von Reaktionsschlangen, obwohl die Versuchsresultate damit nicht unbefriedigend waren.

B) Unvollständige Hydrierung in Reaktionsschlangen.

Die bei Uhde begonnenen Schlangenversuche wurden in Lu in den Jahren 1940/41 fortgesetzt zur Herstellung von Primär-Bitumen durch unvollständige Hydrierung. Die Hydrierung in normalen Schlangen hat folgende Mängel:

001311

1. Der Materialfluss ist ungleichmässig, die Röhre füllen sich allmählich mit Flüssigkeit und werden dann durch den Gasdruck stossweise wieder entleert (bei stehender Anordnung besonders auffällig).

2. Die Gas-Flüssigkeitsverteilung ist schlecht, das Gas kommt in dicken, den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllenden Blasen durch die Röhren und drückt die Flüssigkeit vor sich her.

3. Die Materialansätze sind stärker als bei normalen Öfen, weshalb nur kurze Betriebsperioden zustande kommen.

Um diesen Überstände zu beseitigen, wurden die Rohrabschnitte durch düsenartige Verengungen unterteilt; es entstehen so Strecken besonders hoher Geschwindigkeit, welche die grossen Gasblasen in kleine Bläschen zerreisst, die Gasverteilung hält auf eine Strecke von 1 - 2 m an, wie an Modellversuchen festgestellt werden konnte; der Materialfluss wird gleichmässig und der Umsatz etwa derselbe wie bei einem Kapazitätsofen.

Es konnten mit einer solchen Anordnung im Hochdruckrohren von 16 mm licht. Weite mit 2 Düsenstrecken von je ca. 30 mm Länge und 3 mm licht. Weite auf je 6 m Rohr Versuche bis 14 Tage gefahren werden, obwohl in den normalen Rohren nur Geschwindigkeiten von ca. 10 cm verhanden waren. Auf 1 kg Kohle + 2 kg Brei nur 0,5-0,6 cbm Gas bei 300 atm. Die Gesamtschlange war ca. 300 m lang und befand sich in einem mit Umlaufgas beheizten Ofen, der auf ca. 21 mV gehalten wurde.

Wenn höhere Gasmengen also z.B. wie bei normaler Hydrierung 2:1 Gas : Kohle verwendet werden, wird dieser Schlangenofen auch unempfindlicher und in liegender Anordnung brauchbar. Störungen sind hauptsächlich entstanden durch Unterbrechungen im Materialfluss, z.B. Stromausfall, gegen die ein Röhrenofen immer empfindlicher bleibt wie ein Kapazitätsofen. Beim Ausbau konnte ferner festgestellt werden, dass die düsenartigen Geschwindigkeitsstrecken stärker erodiert waren, was aber durch Verwendung verschleissfester Austauschdüsen (Ferrosilicium, Siliciumcarbid) weitgehend behoben werden könnte.

Es ist aber trotz der grossen Verbesserungen, die der Düsen-Röhrenofen gebracht hat, nicht zu erwarten, dass vollkommen dieselbe Menge an neugebildetem asphaltfreinem Öl erreicht wird wie bei einem Kapazitätsofen, da die Gasweglänge und damit auch die Verweilzeit für das fertiggebildete Produkt immer um ein vielfaches höher liegt wie bei einem Kapazitätsofen gleichen Volumens.

C. Vollhydrierung in Reaktionsschlangen.

Die Versuchsbedingungen für die Herstellung von Primärbitumen in Schlangenöfen sind insofern günstig, als nur Temperaturen bis maximal 440° (Wandtemperatur bei Aussenbeheizung) und ein verhältnismässig kleiner Wasserstoffpartialdruck benötigt wird. Die Materialbeanspruchung lag also durchaus innerhalb der für einen ungeschützten Werkstoff normalen Grenze.

001312

Vollkommen anders wird das Bild, wenn zu den Bedingungen der normalen Vollhydrierung übergegangen werden soll, d.h. auf hohe Reaktionstemperaturen von 465 - 475° und hohen Wasserstoffpartialdruck. Die Schlange muss hier dauernd etwa unter den Bedingungen des Spitzenvorwärmers, also an den Grenzen der Werkstoffestigkeit gehalten werden, da eine Isolierung nicht möglich ist; dazu kommt, dass der plötzliche exotherme Temperatursprung von der Vorheizertemperatur auf die Reaktionstemperatur im Ofen nahezu ausbleibt, da er sich auf eine sehr grosse Länge der Schlange, also auf eine sehr grosse Oberfläche, verteilt. Die Vorheizung muss daher wahrscheinlich weitergetrieben werden als beim Kapazitätsofen. Eine lokale Beeinflussung der Reaktionstemperatur (z.B. mit Kühlgas) ist kaum möglich. Nochmals zusammengefasst ergeben sich also für die Vollhydrierung in der Schlange folgende charakteristische Unterschiede:

1.) Die Verweilzeit für das Fertighydrierprodukt ist ein vielfaches höher als beim Kapazitätsofen.

2.) Die Schlangenwände sind, im Gegensatz zum Kapazitätsofen, mindestens den vollen Reaktionsbedingungen ausgesetzt, d.h. sie befinden sich dauernd wie der Vorheizer an den Festigkeitsgrenzen.

3.) Es fehlt der plötzliche exotherme Reaktionssprung, der eine Senkung der Vorheiztemperatur ermöglicht.

4.) Eine lokale Feinregulierung der Reaktionstemperatur bereitet konstruktiv und betrieblich erhebliche Schwierigkeiten.

5.) Reaktionsschlangen sind gegen Flussstörungen besonders empfindlich.

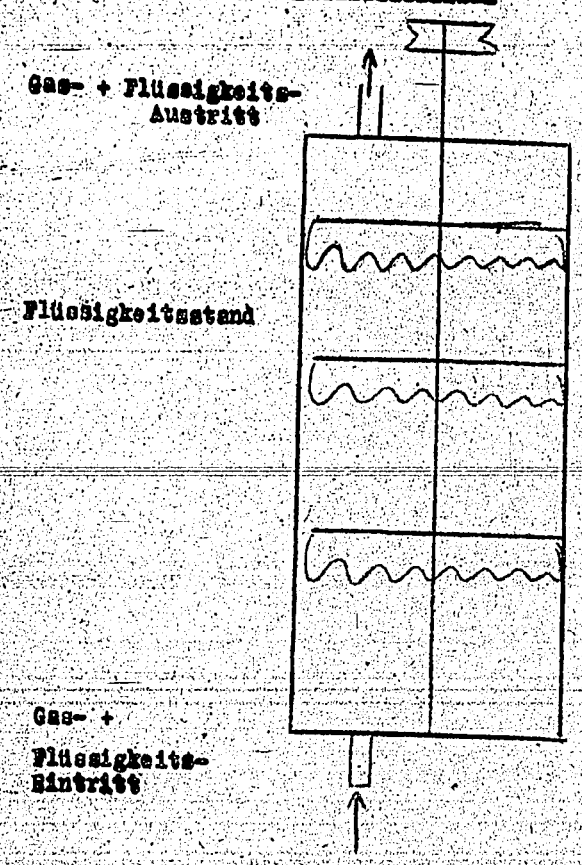
Eine Schätzung der Leistung eines Schlangenofens gegenüber einem Kapazitätsofen auf Grund von Versuchen bei der unvollständigen Hydrierung ist ohne Berücksichtigung dieser erst bei den Bedingungen der Vollhydrierung wirksam werdenden Unbekannten ziemlich wertlos, wobei zu beachten bleibt, dass sich einzelne Punkte (z.B. Punkt 3) auch günstig auswirken können.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren wurde bei Uhde ein Vollhydrierversuch von ca. 8 Tagen in Reaktionsschlangen unter nachfolgenden gemilderten Bedingungen durchgeführt:

Temperatur ca. 450°; Druck 450 atm; Einsatz geschmolzenes Primärbitumen aus Kohle der Zeche Kaiserstuhl, gerader Durchgang ohne Rückführung, Kontakt: $SnCl_2$ gelöst in Phenol (+ Methanol); Durchsatz ca. 0,2, Wasserstoff: Konvertierungswasserstoff aus Koksgas 85-86%ig. Es wurden erhalten zwischen 30 - 37 % Öl bis 360° bei einer Gesamtvergasung von 5-6 %, der Benzinanfall bei 200° lag etwa bei 12-18 % des erhaltenen Destillates.

gez. Pfirrmann

Anordnung zu A)



Gleichstrom, liegend und stehend

061314

Bag 2075

Item 180

Hydrogenation Tests in Horizontal Ovens

5/2075/180

001315

Geheim

HOCHDRUCKVERSUCHE
P/Lu 1

28.August 1944.

Hydrierversuche in liegenden Öfen.

Gemäss Rücksprache zwischen Ihnen und dem Linksunterzeichnenden benötigen wir zur Durchführung von Versuchen mit liegenden Öfen in unserer Grossapparatur zusätzlich folgende Handwerker für etwa 10 Wochen:

38 Schlosser	56 Hilfsschlosser
2 Mechaniker	
8 Elektriker	
3 Isolierer	3 Hilfsarbeiter
2 Maurer	3 Bauhilfsarbeiter
2 Zimmerleute.	

Diese Leute sollen uns schnellstens innerhalb der nächsten 14 Tage zugewiesen werden.

Wir bitten um rasche Erledigung, damit wir den Umbau in Angriff nehmen können.

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Pier gez. i.V. Körting

Reichsamt für Wirtschaftsausbau
z.H.von Herrn Oberstleutnant
K i r s c h n e r ,
(1) B e r l i n W 9
Saarlandstrasse 128

5488

END OF

REEL NO. 11

BAG

2075

TARGET 30/4·03.

I. G. DOCUMENTS

FROM HEIDELBERG

ORIGINALLY SCREENED

BY HOLROYD AND

FARAGHER AT

BILLINGHAM.

Reel	Bar No.	[redacted] START OF REEL # 11.
11	2075	48. Tests on Polymerbenzine.

49. Dehydrogen of Prehydrogenation Benzine from Rheinish brown coal.

50. Tests with H_2 - CO_2 Mixtures under DHD conditions.

51. Refining of DHD Benzine under Hydrogen Pressures - Pölitz.

52. Refining and dehydrogenation of catalytically cracked benzine from P 189 - Gasöl over contact 7360.

53. Dehydrogenation of Heavy Benzine from Mild Aromatisation at 600 and 300 atm.

54. Composition of Clay and MoO_3 catalyst.

55. Tests of DHD - Catalyst of Clay OP (K 7360) and Tonerde LU (K 7935)

56. Iodine Number of DHD - Benzine at Pölitz.

57. Tests of Dehydrogenation Catalyst in 100 cc Oven (Catalyst 7935)

58. Burning-off of Gaskoks under Regenerative Conditions.

59. Dehydrogenation of Russian L-Benzine.

60. Testing of DHD - Catalysts.

61. SO_2 - Extraction, and DHD - Process.

62. Comparison of Contact 7911 (Leuna) and 7360 Ch.6 (Lu) at 10 and 25 atm. and various temperatures.

63. Treatment of Dehydrogenation residues in the Aromatisation step.

64. Refining of DHD - Benzine at 25 atm. H_2 - Pressure.

65. Cracking of Russian L-Benzine.

66. Dehydrogenation of Heavy Benzine with Catalyst 7360.

67. High-Test Motor Fuel from Petroleum Benzine.

68. Dehydrogenation with catalyst 7360.

69. Toluene from 5058/6434 BENZINE from bituminous coal.

70. Dehydrogenation of fractions of 5058/6434 Benzine from bituminous coal.

71. Dehydrogenation under pressure of hydrogen.

72. Dehydrogenation of 5058/6434 L-Benzine 90° from bituminous coal liquefaction.

73. Dehydrogenation with K-6718 and 7360.

74. Dehydrogenation over Contact 6718

75. Dehydrogenation of Albanian Oil.

Band	Reel No.	[redacted]
II	2075	76. Dehydrogenation-Schleusen ofen.
		77. Toluene from Petroleum Heavy Naphtha.
		78. Dehydrogenation with movable catalyst under Hydrogen Pressure.
		79. Dehydrogenation of 6719/6434 heavy benzine from Esthonian Shale Oil.
		80. Dehydrogenation of Heavy Benzine from Nienhagener Crude Oil.
		81. Dehydrogenation of Scholven "Sumpf" benzine.
		82. Dehydrogenation under hydrogen pressure with movable catalyst.
		83. Tests with K 6100 and Iraq Naphtha.
		84. Velocity in Preheaters at 600 atm.
		85. Conversion to Ovens of Larger Capacity (18 m,l. 4m, 20 cbm. 700 atm.)
		86. Basic figures for the hydrogenation of different crude materials to Diesel oil and Benzine.
		87. Construction of 4-stage instead of 3-stage ovens in the coal-phase of the Nordstern plant.
		88. Ovens for treating bituminous coal at 700 atm.
		89. Heat Exchangers for the hydrogenation plant at Stettin, Rheinland and Bubiag.
		90. Substitution of 5058 by other catalysts.
		91. Notes on plant at Duisburg - Meiderich.
		92. Gas scrubbing at Duisburg-Meiderich.
		93. Spülgas Schwelung.
		94. Röchlingsche Eisa and Stahlwerke Conference.
		95. Pressure Refining of Röchlingsche benzine.
		96. Brabag Middle Oil.
		97. Treatment of Leuna Middle Oil.
		98. Benzination of fractions from preliminary hydrogenation of bituminous-coal middle oils.
		99. Catalyst 8376 at 150-250 atm pressure of hydrogen
		100. Discussion of Zeits at the Länderbank Berlin.
		101. Conditions in 1942 of the Paraffin Removal plant in Zeits.
		102. Treatment of Oil-containing Residues.
		103. Tests on New Extension of Espenhain.
		104. New Brabag Plant.
		105. Hydrogenation at Espenhain.

Reel	Exp. No.	[redacted]
II	2075	

106. De-waxing at Zeits.

107. Production Load on Lubricating Oil Plant at Luts Kendorf as of Mid-October, 1942.

108. Work-up of Hirschfeld Tar.

109. Properties of Tank Oil and Aero Engine Oil of Lutzkendorf.

110. Explosion of some Lubricating Oil Tanks at Lutzkendorf, 20/3/41.

111. Hydrogenation at Lutzkendorf.

112. 600 Atm. Experiments with Tar Middle Oils over Diluted Catalyst and Iron Catalyst.

113. Prehydrogenation of Tar Middle Oils over Iron-Tungsten Catalyst at 600 Atm.

114. Bensination of Tar Middle Oil - Kogasin at 400 Atm. over 6434 + Iron Tungsten Catalyst.

115. Bensination of Bituminous Coal Tar in Admixture with Kogasin II over 6434 Catalyst at 400 Atm.

116. Letter from Wintershall to I.G. on Tar Hydrogenation.

117. Hydrogenation of Muckenberg Coal.

118. Dimensions of Welheim Extraction Chamber.

119. Conference with Ruhröl on a DHD Plant.

120. Work-up of Coal Hydrogenation Solid Residues by Ruhr Oil.

121. Conference on the Question of 300 VS. 700 Atm. Operation in Ludwigshafen.

122. Butane - Isobutane Production in 300 and 700 Atm. operation.

123. Hydrogenation of Bensine-free Scholven Middle Oil over Ruhröl Catalyst K413.

124. Summary of Conference in Welheim on 26 and 27 March 1941.

125. Work-up of Steinkohl Bensine from Scholven by Ruhröl Method.

126. 300 VS. 700 Atm. Operation for Upper Silesia.

127. Conference with Dr. Winkler of Ruhröl, 4 Jan, 1941.

128. 300 VS. 700 Atm. Gasphase for O.S. 2.

129. Conversion from 300 to 700 Atm. Operation, O.S.2.

130. Production of High Load Fuels by Catalytic Dehydrogenation.

131. 700 Atm. Gasphase Operation.

Reel	Exp. No.	
11	2075.	132. Cost Comparison of 300 and 700 Atm. Products from Bituminous Coal.
		133. Gas phase over Fixed Bed Catalyst at 300 and 700 Atm.
		134. Notes on a visit to Welheim by I.G.Staff members.
		135. Notes on Pitch Hydrogenation at Welheim.
		136. Ethane from Blechhammer.
		137. Ausweichanlage Blechhammer.
		138. Small scale test with OHW at Ludwigshafen.
		139. Conversion of Coal Tar to L-Benzine.
		140. Upper Silesia Hydrogenation Plants.
		141. Report of OHW operation.
		142. Coal for Hydrogenation from Radzionkau mine.
		143. Distribution of available Reaction volume in 50 and 700 atm. Ovens.
		144. New Tests on Upper Silesian Coals.
		145. Ruhröl Tests on Pitch and Pitch oils.
		146. Coals from Heinitz mine at Beuthen, Upper Silesia.
		147. Chlorine content of the Blechhammer raw materials and oils recovered therefrom.
		148. "Abschlamm" Distillation at Scholven.
		149. Hydrogenation of Upper Silesian Coals at 600 atm. to Benzine and Middle Oil.
		150. Hydrogenation of Sumpf Middle Oil from Silesian Coals.
		151. Benzine Refining.
		152. Hydrogenation at over 200 atm. Pressure.
		153. Preliminary-hydrogenation catalysts 6719, 7846 and 5058.
		154. Hydrogenation with K 7846.
		155. 40-liter Oven Tests with Catalysts 6108 and 6752.
		156. Recovery of unsaturated Crack Gases from hydrogen-rich middle oils.
		157. Cracking tests with $H_2Si\ F_6$ treated a-Tonerde.
		158. Catalytic behavior of the system SiO_2 - Tonerde-Iron.
		159. Cracking of high-boiling Alkylated Benzene (Benzol)

Reel	Acc. No.	[redacted]
11	2075	

160. Pressure-less cracking of paraffin hydrocarbons.

161. Combination Process for Increasing the L-Benzine Yield on Catalytic cracking.

162. Catalytic Cracking of divers Middle Oils to L-Benzine

163. Catalytic Treatment of Caucasian Middle Oils by cracking.

164. Treatment of Synthetic Middle Oil (Dri Michael) by catalytic cracking and alkylation.

165. Cracking with Synthetic Aluminium silicate.

166. Production of 20,000 tons per month L-Benzine at Gelsenberg by catalytic cracking.

167. Catalytic cracking of a B-Middle Oil (from Bruchsaler Gas Oil) produced by $Al Cl_3$ cracking.

168. Comparison of the cracking activity of K 6102 and K 5058 under conditions of catalytic cracking.

169. Catalytic Cracking of Bruchsaler Gas Oil (P1203) in 50 Liter Oven.

170. Cracking with Moving Catalyst by Dr. Peters.

171. $Al Cl_3$ - Cracking.

172. Composition of Crack-Benzine from Hydrogen-rich Petroleum Middle-Oil as related to cracking temperature.

173. Notes on Cracking in the 50 Liter apparatus.

174. Catalytic Cracking of Gas oil

175. Catalytic Cracking of Kogasin II with and without Butane.

176. Catalytic Cracking of bituminous coal-tar middle-oil from Preliminary-hydrogenation (Short Review)

177. Treatment of Brown-Coal tar and fractions in DHD plants.

178. Experience with Schaumplatten.

179. Tests in Horizontal Ovens.

180. Hydrogenation Tests in Horizontal Ovens.







