

001219

Bag 2075

Item 164

Treatment of Synthetic
Middle Oil by Catalytic
Cracking and Alkylation

001220

9. Juni 1942.

4/2075/70

Untersuchung von Synthesemitteln (Dr. Michael)
durch katalytisches Eracken und Alkylierung.

Zusammenfassung.

Mitteln der CO-M.-Synthese (Dr. Michael) lassen sich durch katalytisches Eracken leicht und mit hoher Ausbeute in stark ungesättigtes Benzin-Mittelöl mit höherem Anisinkpunkt als das Ausgangsmittel. Flüssigen mit über 90 % Oktanen, wenig Treibgas und Koks umwandeln.

Die Vergasungs- und Inkoverkante, bezogen auf Benzin + 150° Gas + Koks betragen nur 27,2 % (bei Verarbeitung von Kogasing 36,3 %).

Durch anschließende Alkylierung des ungesättigten Erackens wurden, bezogen auf das Ausgangsmittel, 15,3 % bzw. 11,1 % eines Alkylbenzins (Z = 165) erhalten, das bei Jodzahlen von 80-84 eine Oktanzahl von 85,2, mit 0,12 % Fe von 102 hatte.

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

Bei verschiedenen Alkylierungsbedingungen wurden Ausbeute und Qualität der Alkylate noch wesentlich besser werden.

1. V. V. V.
 O. H.
 R. H.
 R. H.
 R. H.

Beispiel 12

Ein Mittelöl der CO₂-Synthese (Dr. Michael) in Niederdruck (X 6752) wurde durch katalytisches Erhitzen über Aluminat (X 6752) in ein flüchtiges Benzin, Reaktionsöl, Gas und Kohle umgewandelt.

Beim Erhitzen wurden folgende Anteile erhalten:

Schema 12

200 kg Mittelöl (200,350°
AP = 21°

Kat.-Erhitzen (X 6752)
(420°; R₁ = 1 Vol./Vol./Std; 1 Std)

50,1 kg R₁ (unstab.)
E = 150°

60,5 kg b-Mittelöl
D 250°

3,6 kg Flüssig-
gas mit:

1,4 kg
Trocken-

3,1 kg
Kohle

94,6
98,1

10,0 kg Schweröl
150-200°

30,5 kg b-Mittelöl
D 200°
AP = 20°

0,49 kg C₂H₆
0,23 kg C₃H₈
1,15 kg 2-C₄H₁₀
0,20 kg n-C₄H₁₀
3,60 kg

0,59 kg CO₂
0,34 kg C₂H₄
0,06 kg H₂
0,11 kg CO
0,25 kg H₂
0,01 kg C₂H₆
1,40 kg

Beim Erhitzen auf Benzin mit E = 150° bzw. E = 180° erhält man:
50,1 kg R₁ (E = 150°) und 61,5 kg b-Mittelöl > 150° oder
54,9 kg R₁ (E = 180°) und 57,0 kg b-Mittelöl > 200°.

Die Gas- und Kohleanteile bleiben unverändert.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Benzine und b-Mittelöle enthält die Tabelle 1. Im Falle des 150er Benzins ist das b-Mittelöl noch in Schwerbenzin (150-200°) und eine Mittelölfraction > 200° zerlegt worden.

Alle unter den angewandten Erhitzbedingungen erhaltenen Benzine haben hohe Jod-Zahlen, die zwischen 150 und 205 liegen und die Oktan-Zahlen von etwa 65 - 81 entsprechen. Als Le-Benzine kommen sie sehr aus diesem Grunde nicht in Betracht, zumal auch die Oktanzahl der mit 0,12 % Pb versetzten Benzine unter 87 bleibt.

Schema 1a.



Da die Produktverteilung im Gegensatz zur Verarbeitung von Fischer-Syntheseprodukten sehr günstig ist (Schema 1a) (Koks + Gas/Benzin (-150) + Koks + Gas ist nur 27,2 %), und da ferner stark oligomerisierendes Krackbenzin durch Alkylierung ein den Anforderungen an 87er Benzin entsprechendes 1-Benzin herzustellen, das durch Zusiemen aus den Krackgasen durch Alkylierung oder selektive Polymerisation gewinnbaren hochklopffesten Anteile weiter verbessert werden könnte.

Die Alkylierungen, die von Herrn Dr. Baer auszuführen wurden (s. anliegender Sonderbericht) zeigen, dass es im Prinzip möglich ist, das Krackbenzin durch Alkylierung weiterzuverarbeiten. Die hierbei bis dahin erzielte Ausbeute und die Qualität der Alkylate lässt noch zu wünschen übrig. Es ist aber sicher, dass bei Änderung der Arbeitsweise, insbesondere bei größerem 1-Butanüberschuss die Alkylate ausbeuten besser und die Qualität C. 8 Alkylate, besonders im Hinblick auf die Jodzahl, befriedigend wird.

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

Bei 0° wurden bei einem Benzol-1-Butanverhältnis von 1:1,07 bis 1:1,72 (gewichtsbezogen) entsprechend einem Olefin-1-Butanverhältnis (Jodzahl = 184) von 1:1,47 bis 1:2,36 mit 2,25 Gew.-% 87er 88er 89er, pro Gew.-% Olefin, Ausbeuten an Alkylat + nichtbenzolisiertes Benzin in Höhe von 75 bis 106 % bezogen auf eingesetztes Benzin erhalten.

Diese Ausbeuten sind verglichen mit denen der Butyl-1-Butan-Alkylierung (ca. 205 % an Olefin) und der von anderen Seiten (z. B. Rohreman) genannten der Krackbenzin-Alkylierung (ca. 150 % an Olefin) niedrig.

Vie aus den hohen Jodzahlen der Alkylobenzine (K = 200°) schon schon 29,6 und 36,3 hervorgeht, ist neben der Alkylierung in beträchtlichem Maße eine Polymerisation der Olefine eingetreten, was, wie schon angedeutet wurde, wohl auf nicht genügend hohen 1-Butanüber-

schon zu erkennen ist.

In allen Fällen sind aber die Krackbensins durch die Alkylierung soweit verbessert worden, dass das 200er Benzol 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 Alkylatbenzol : Alkylat > 200°, das hier etwa 65:35 ist, sich dem Gunsten des Benzolanteils > 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 siedend als die jetzt gebildeten Polymerisate.

Bei Alkylierung des Gesamtbenzols ($E = 150^\circ$) ist es schwierig, wenn nicht unmöglich, das Alkylat von dem nicht alkylierbaren Benzolanteilen zu trennen, da sich diese Anteile, soweit sie bis 150° siedend, im Siedeverhalten überschneiden. Vom Alkylat abtrennbar sind, nur die leichtesten Anteile mit weniger als 8 C-Atomen.

Es ist aber wahrscheinlich, dass der nicht alkylierbare Benzolanteil, der im Alkylatbenzol verbleibt, dessen Qualität verschlechtert. Um dies festzustellen, wurde vom Krackbenzol nur die bis 75° C siedende Fraktion, die etwa die Kohlenwasserstoffe C₄ bis C₆ umfasst, mit i-Butan alkyliert. Das hierbei entstehende Alkylat kann als niedrigsten Kohlenwasserstoff nur Octan 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 Krackbenzolanteilen, also reines Alkylat ist.

Bei Alkylierung einer solchen (Schema 3) bis 75° siedenden Krackbenzolfraktion mit Jod-Zahl 232 wurden Gesamtalkylatausbeuten in Höhe von 110 bis 122 % bezogen auf eingesetztes Krackbenzol ($E = 75^\circ$) erhalten.

Die bis 75° abgetropften Alkylatbenzolanteile ($E = 200^\circ$) hatten Jod-Zahlen zwischen 16,7 und 67,5, enthielten also ebenfalls noch erhebliche Mengen Polymerisationsprodukte.

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

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

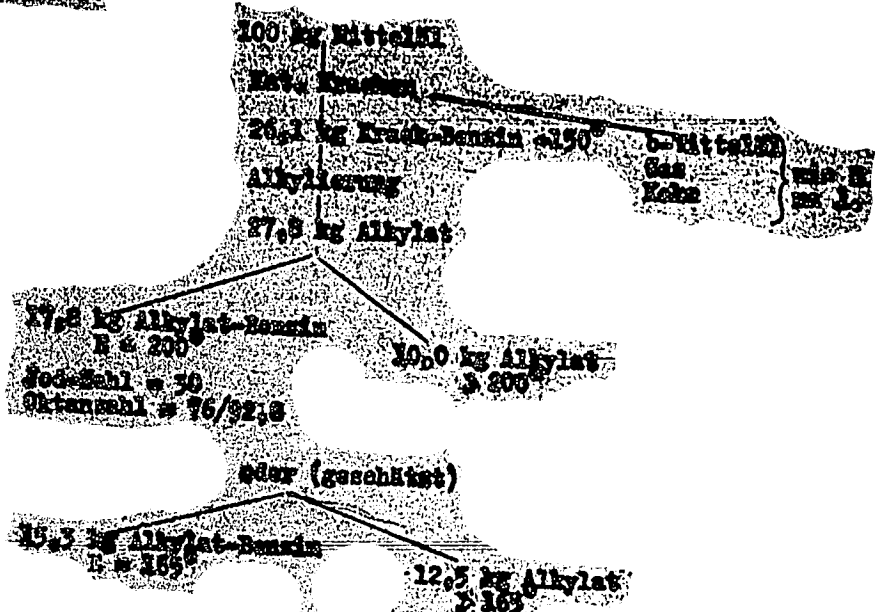
Der aus dem nicht abgetropften Gesamtalkylat herausgeschnittene i-Benzolanteil mit $E = 165^\circ$ hat bei einer Jod-Zahl von 54,1 eine Oktanzahl von 83,2 (mit 0,12 % Pb = 102).

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

Bei kombinierter Verarbeitung des Synthesemittelöls durch katalytisches Cracken + Alkylierung wurden folgende Ausbeuten an Benzolprodukten erhalten:

001224

Schema 2



Schema 3



Die Gesamtanbeute an flüssigen Produkten beträgt unter Berücksichtigung des aus den Erzeugnissen durch Alkylierung gebildeten Schmelzes:

	nach Schema 2	nach Schema 3
Lebensmittel 10%	15,7 %	11,1 %
Antikörper 15-16%	2,1 %	17,8 %
C-Alkylierung (1-Orton)	2,1 %	5,1 %
Krack-Mittel 151	58,5 %	51,5 %
Alkylierung 16%	12,5 %	4,5 %
	<u>99,4 %</u>	<u>97,9 %</u>

Dazu kommt noch 0,49 % Propylen und 0,54 % Äthylen, die auf Schmelze verarbeitet werden können.

In ganzen genommen ist die Ausbeute an verwertbaren flüssigen Produkten mit 97,9 bzw. 99,4 Gew. % sehr hoch. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass die Alkylierungsergebnisse weit besser ausfallen müssen als bei dieser ersten orientierenden Versuchsausführung.

Da das Crack-Mittel 151 einen bedeutend höheren Anilinpunkt als das Synthesemittel 151 hat (80°C gegen 54°C) ist anzunehmen, dass es mindestens noch einmal mit guter Ausbeute katalytisch gekrackt werden kann. Das >165° siedende Alkylierung wird sich ebenfalls durch katalytischen Cracken gut verarbeiten lassen.

Unter Mitarbeit von:
Dr. F. 151
Dr. Böck
Dr. Dahn.

Prof. Frick.

