

TITLE PAGE

28. Versuche zur Herstellung olefinischer Mittelöle.
Experiments on the production of olefinic
middle oils.

Frame Nos. 262 - 266

Frl. Dr. Hering
H. P. Peters

28

Versuche zur Herstellung olefinischer Mittelöle.

1. Bericht.

Zusammenfassung.

Die Versuche bezwecken die Erzeugung geeigneter Ausgangsöle für die Waschmittelherstellung. Verwendet wurden zunächst paraffinische Öle (P 189 Elwerather Gasöl, Kogasin II, TTH-abstreifer) die einmal unter Druck katalytisch gekrackt wurden (über Si-Mg-Katalysator), dann aber vorzugsweise unter verschiedenen Bedingungen von Temperatur und Druck mit und ohne H_2 -Zusatz über Dehydrierkatalysatoren ($Al_2O_3 + MoO_3$; K 7360 und K 7638) gefahren sind.

Erfolgversprechend sind Versuche, die bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen ($420-450^\circ C$) drucklos ohne H_2 -Zusatz über Dehydrierkatalysator K 7360 gefahren sind. So konnten in geradem Durchgang aus Elwerather Gasöl bei nur geringer Benzinbildung (14,4 bis 18,4 Gew. %) Mittelöle mit Jodzahlen von 19,25 bis 31,6 erhalten werden, entsprechend 15,2 bis 25 % Monoolefinen. Bei dieser Fahrweise ist die gleichzeitige Bildung unerwünschter Aromaten gering. Rückführung der in geradem Durchgang erhaltenen Dehydrierprodukte (Gesamtprodukt) gibt nach den bisherigen Versuchen einen bedeutend geringeren Dehydriereeffer als Fahren in geradem Durchgang.

Versuche mit H_2 -Zusatz sind bei der für Hydroformung von Schwerbenzin gebräuchlichen Temperatur von $520^\circ C$ und bei einem Druck von

5 at (Gesamtdruck) mit Gasengen von 400 bzw. 200 l / 1 St über $K 7638 Al_2O_3 + 6 \text{ \% } MoO_3$ von der Kellogg Co. gefahren. Hierbei wurden aus P 189 Gasöl Mittelöle mit Jodzahl 39,5 bzw. 38,8 entsprechend einem Monocoloringehalt von etwa 30 bis 31 $\text{ \%}$ erhalten. Die Anilin-Punkte dieser Mittelöle liegen niedriger als die der bei niedrigen Temperaturen drucklos über $K 7360$ erhaltenen. Doch zeigt sich deutlich, dass eine Erhöhung der Gasmenge die Aramatbildung im Mittelöl zurückdrängt.

Versuchsaufführung.

Die Mittelöle wurden in normalen Crack- bzw. Hydroformingöfen (3 Liter) sowohl spaltend wie dehydrierend gefahren. Für die spaltende Fahrweise wurde ein Si-Mg-Katalysator 690c, der für frühere Crackversuche benutzt war, verwendet. Die Spaltung wurde unter den normalen Bedingungen für katalytisches Cracken ausgeführt, doch wurde bei 25 bzw. 50 at Druck gearbeitet, da sich in früheren Versuchen gezeigt hatte, dass das katalytische Cracken von Gasölen unter Druck Crackmittelöle höherer Jod-Zahl liefert als die drucklose Arbeitsweise. Wie die Versuche, die mit 3 verschiedenen Ausgangsprodukten gemacht wurden, zeigen, liegen die Anilinpunkte der Crackmittelöle hoch, die Jod-Zahlen aber, bis auf eine Ausnahme (P 189 mit 22,52) unter 10,87. Gegen diese Arbeitsweise spricht aber vor allem die starke, gleichzeitig stattfindende Benzolbildung.

Die dehydrierende Fahrweise bietet den Vorteil, dass sich die Benzinsbildung stark herunterdrücken lässt, ohne die Jod-Zahl und den Anilinpunkt des Mittels zu erniedrigen. Die Versuche werden vorläufig in dieser Richtung fortgesetzt.

Bei der Zerlegung von 2 aus F 189 erhaltenen olefinischen Mittels in 3 Fraktionen von

- 1.) 200-230°
- 2.) farbloser Anteil über 230°
- 3.) Rückstand

zeigte es sich, dass der Rückstand die höchste Jod-Zahl hatte.

Mit steigendem Druck tritt zuerst eine Absättigung der ersten Fraktion (200-230°) ein, während die Olefingehalte der höheren Fraktionen, wenigstens bis zum Druckbereich von 25 at, unverändert bleiben.

Eine zweimalige Überführung des Produkts über den Katalysator erbringt zwar, wie aus der abgespaltenen Gasmenge ersichtlich ist, eine weitere Dehydrierung, die aber beim zweiten Durchgang nur etwa 1/3 der in geradem Durchgang erhaltenen beträgt.

Das, bei Temperaturen unter 450° dehydrierend gefahrenen Versuchen abgespaltenes Gas (Orngas ohne C_2C_4 -Kohlenwasserstoffe) besteht zu über 83 Vol % aus H_2 , wie die folgenden Analysen zeigen (1296, 1298, 1302):

000265

Vers. Nr.	1296	1299	1302	2374
Fahr- weiser	gerader D.	gerader D.	Rückf.	gerader D.
% Cd_2	0,0	0,0	0,0	0,0
% $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	2,8	3,8	3,8	5,0
% O_2	0,0	0,4	0,0	0,0
% H_2	88,8	83,4	84,2	29,4
% CO	0,0	0,0	0,0	0,0
Zun.	4,8	7,2	3,0	39,2
% K_2	5,2	9,6	10,4	63,6
% H_2	3,2	2,8	1,8	2,0
Mittl. C	1,92	1,75	1,77	1,62

Bei Hydroforming-Temperaturen (500° und höher) erhält man da-
gegen stark K_2 -haltige Zersetzungs-Gase, wenn ohne H_2 -Zusatz
gefahren wird. (2374).

Zusatz von H_2 (und Druckverminderung) drängt die aromatisierende
Spaltung sofort zurück, wie es aus den Versuchen mit 200 und 400
 $\text{H}_2/1$ Öl ersichtlich ist. Die Benzinbildung nimmt sofort bedeu-
tend ab, gleichzeitig steigen die Anilinpunkte von Benzin und
Mittelöl stark an. Diese Effekte steigern sich mit steigenden
 H_2 -Zusatz. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in an-
liegender Tabelle zusammengestellt.

K 7638

[illegible]

% Bi-200 ⁰	26,9	24,7	12,	17,6	19,3	27,0	14,4	17,4	16,1	18,4	16,5	16,6	34,8	23,2	28,6	30
M181. =====																
200-230 ⁰	11,1															
230 ⁰	32,6	50,0	78,0	71,8	69,8	65,1	75,1	67,8	71,1	63,0	64,0	62,7	27,0	64,9	56,8	21
Ru	6,7															
% C ₂ C ₄	1,8	2,6	Sp.	0,3	0,5	1,7	Sp.	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	8,2	0,2	0,5	3
1 Gas	561	390	355	261	194	65	392	630	655	860	587	886	685	—	—	67
Bi =====																
Spez.Gew.	0,748	0,745	0,770	0,758	0,759	0,746	0,774	0,772	0,771	0,772	0,771	0,767	0,750	0,765	0,762	0,
A.P.	37,8	39	42,2	43	42,5	43,5	42,5	37,5	34,6	32,5	36,8	32,6	17,8	33,2	31,5	27
% - 100 ⁰	22,5	25	7,5	12	13	20	5,5	8,0	10,0	14,0	12,0	10,5	34,8	13	16	30
E	221	230	246	216	206	207	218	269	209	208	206	213	199	211	2	216
Jod-Zahl	41,9	40,4	68,3	56,9	40,1	33,9	64,6	76,1	71,3	63,7			70,7	62,0	93,2	15
OZ (H/Pb)	67,5/ 82	65/ 82,5	58,5/ 75	61/ 77,5	59/ 76	61/ 79	56,2/ 73	59,2/ 75,6	60,6/ 78	62/ 79	58/ 76,5		73/ 84	64/ 80,5	65/ 81,3	72/ 85
OZ (Roa/Pb)	70,8/ 89,5	70,5/ 88	—	64	—	63,5/ 81,5	58		69	68	68		78	66/ 87,8	68/ 90	80/ 95
Jod-Zahl 200-230	15,6															
" " 230	15,3	23	19	13,5	10,6	14,9	19,25	24,45	29,6	31,6			24,0	39,5	38,8	14,
" Ru	32,3															
AP M1'ul	37,5	41,2	59,5	59,2	59,2	55,4	58	53	52,2	49,0	54,0	48,2	13,5	42,2	37,5	39,
Fahrweise	ger.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	Rückf.	Rückf.	Rückf.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.
Vers. Nr.	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1298	1299	1300	1301	1302	2374	2375	2376	2377

000266

P 189 Gas61

K 7360

K 7638

K 7360

000266

TTH-Abstr. P 1295

K 690 c

	400° 0,5	400° 0,5	400° 0,5	420° 0,5	440° 0,5	450° 0,5	440° 0,5	420° 0,5	450° 0,5	510° 0,5	510° 0,5	510° 0,5	480° 0,5	460° 0,5	420° 1(Gow)	460° 1	450° 1	450° 1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	400 1 H ₂	200 1 H ₂	-	-	-	-	-	-
	5	10	25	-	-	-	-	-	-	15	8	5	25	25	25	50	50	2
	3	3	3	3	3	3	6	6	6	3	3	3	3	3	1	1	1	1
	17,6	19,3	27,0	14,4	17,4	16,1	18,4	16,5	16,6	34,8	23,2	28,6	30,0	33,9	24,9	33,9	34,6	32,2
													7,2					
0	71,8	69,8	65,1	75,1	67,8	71,1	63,0	64,0	62,7	27,0	64,9	56,8	21,4	33,3	65,0	49,7	41,1	37,0
	0,3	0,5	1,7	Sp.	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	8,2	0,2	0,5	2,9					
	261	194	65	392	630	655	860	587	886	685	-	-	673	575	0	92	3,3	10,0
																2,8	2,8	3,6
70	0,758	0,759	0,746	0,774	0,772	0,771	0,772	0,771	0,767	0,750	0,765	0,762	0,749	0,743	0,757	0,741	0,681	0,687
2	43	42,5	43,5	42,5	37,5	34,6	32,5	36,8	32,6	17,8	33,2	31,5	27,3	32,6	36,5	42,3	58,7	53,2
5	12	13	20	5,5	8,0	10,0	14,0	12,0	10,5	34,8	13	16	30,5	31,0	21,5	27,5	43,7	48,5
	216	206	207	218	209	209	208	206	213	199	211	211	216	200	213	223	200	226
	56,9	40,1	33,9	64,6	76,1	71,3	63,7			70,7	62,0	93,2	15,1	3,08	4,98	11,50	48,8	-
5/	61/ 77,5	59/ 76	61/ 79	56,2/ 73	59,2/ 75,6	60,6/ 78	62/ 79	58/ 76,5		73/ 84	64/ 80,5	65/ 81,3	72/ 86	72/ 86	72/ 85	65/ 82	65/ 83	61/ 83
	64	-	63,5/ 81,5	58		69	68	68		78	66/ 87,8	68/ 90	80,5/ 95,5	76/ 96	77	79	63/ 86	59,8 85,8
	10,6	14,9	18,25	24,15	28,6								5,95		7,46			

12,6	17,6	19,5	27,0	14,4	17,4	16,1	18,4	16,5	16,6	34,8	23,2	28,6	30,0	3	3	1	1	1	1
78,0	71,8	69,8	65,1	75,1	67,8	71,1	63,0	64,0	62,7	27,0	64,9	56,8	7,2						
Sp.	0,3	0,5	1,7	Sp.	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	8,2	0,2	0,5	2,9						
355	261	194	65	392	630	655	860	587	886	685									
0,770	0,758	0,759	0,746	0,774	0,772	0,771	0,772	0,771	0,767	0,750	0,765	0,762	0,749	0,743	0,757	0,741	0,684	0,677	
43,2	43	42,5	43,5	42,5	37,5	34,6	32,5	36,8	32,6	17,8	33,2	31,5	27,3	32,6	36,5	47,5	59,7	43,2	
7,5	12	13	20	5,5	8,0	10,0	14,0	12,0	10,5	34,8	13	16	30,5	31,0	21,5	27,5	43,7	48,5	
246	216	206	207	218	209	209	208	206	213	199	211	211	216	200	213	223	200	226	
8,3	56,9	40,1	33,9	64,6	76,1	71,3	63,7			70,7	62,0	93,2	15,1	3,08	4,98	11,50	48,8		
8,5/5	61/77,5	59/76	61/79	56,2/73	59,2/75,6	60,6/78	62/79	58/76,5		73/84	64/80,5	65/81,3	72/86	72/86	72/85	65/82	65/83	61/83	
	64		63,5/81,5	58		69	68	68		78	66/87,8	68/90	80,5/95,5	76/96	77	72	63/86	59,5/85,5	
9	13,5	10,6	14,9	19,25	24,45	29,6	31,6			24,0	39,5	38,8	5,95		7,46				
9,5	59,2	59,2	55,4	58	53	52,2	49,0	54,0	48,2	13,5	42,2	37,5	39,1	22,0	6,66	10,07	22,32	5,15	9,06
g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	Rückf.	Rückf.	Rückf.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.	g.Du.
292	1293	1294	1295	1296	1298	1299	1300	1301	1302	2374	2375	2376	2377	2378	3414	3415	3416	3417	3418