

# Klopffestes Autobenzin durch Isomerisierung der Pentan- und Hexan-Fraktion

Autor(en): **Ruf, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin der Vereinigung Schweiz. Petroleum-Geologen und -Ingenieure**

Band (Jahr): **24 (1957-1958)**

Heft 67

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-189013>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## **Klopffestes Autobenzin durch Isomerisierung der Pentan- und Hexan-Fraktion**

Von H. RUF, Zürich

Die Nachfrage nach immer klopffesterem Autobenzin hat bekanntlich zu immer komplizierteren Erdölaufarbeitungs- und Benzin-Veredelungs-Verfahren geführt. Zu Beginn waren die Autobenzine ausschließlich sogenannte *Straightrun*-Destillate, wobei es noch dadurch gelang, den damals relativ bescheidenen Klopffestigkeits-Standard etwas zu heben, daß man sich vor allem auf die leichter flüchtigen (bis etwa 120° C siedenden) Benzinanteile beschränkte. Einen wichtigen Schritt weiter kam man erst mit der Einführung des *thermischen Krackens*, indem die dabei entstehenden Olefine den gesättigten Kohlenwasserstoffen an Klopffestigkeit überlegen sind. Aber bald reichte auch diese Methode zur weiteren Steigerung des Oktanniveaus nicht mehr aus, sodaß man um 1930 zur Veredelung des relativ klopffreudigen Schwerbenzins durch *thermisches Reformen* überging. Nochmals bedeutend verbesserte sich die Situation mit dem Ende der Dreißigerjahre beginnenden Ersatz des thermischen Krackens durch das, ein noch klopffesteres Benzin liefernde *katalytische Kracken* und schließlich dem nach dem letzten Krieg einsetzenden raschen Aufschwung des *katalytischen Reformens*, dem wir die heutigen Supertreibstoffe verdanken. Die skizzierte Entwicklung spiegelt sich in den Zahlen folgender Tabelle wider:

|                                       | Oktanzahl (bleifrei) | «Sensitivity»   |
|---------------------------------------|----------------------|-----------------|
|                                       | MM                   | RM<br>(ROZ-MOZ) |
| Durchschnittliches Straightrun Benzin | 55                   | 55              |
| leichtes SR-Benzin                    | 65                   | 65              |
| thermisches Krackbenzin               | 66                   | 70              |
| thermisches Reformat                  | 69                   | 74              |
| katalytisches Krackbenzin             | 81                   | 93              |
| katalytisches Reformat                | 85                   | 95              |

Damit sind wir heute so weit, daß die früher, wie erwähnt, bevorzugten leichten Straightrun Benzine bereits zu den relativ wenig klopffesten Autobenzinmischkomponenten einer modernen Raffinerie gehören. Trotzdem muß ein bezüglich Flüchtigkeit ausbalanciertes Autobenzin aber auch genügend leichtsiedende Anteile enthalten!

Ein sich mit der weiteren Verbesserung der Klopffestigkeit des Autobenzins stellendes Problem ist deshalb die Aufwertung der leichten Benzinfraktionen, die vor allem C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe (Pentane und Hexane) enthalten. Diese können nämlich, im Gegensatz zu den höher siedenden Benzinanteilen, mit Hilfe der katalytischen Reformverfahren nicht auf wirtschaftliche Weise aufgewertet werden.

Hier können nun aber mit Vorteil *Isomerisierungs-Verfahren* eingesetzt werden.

Betrachtet man die Oktanzahlen dieser leichten Kohlenwasserstoffe mit 5 und 6 C-Atomen, so zeigt sich nämlich, daß die verzweigten «Isoparaffine» die normalen ganz erheblich an Klopfestigkeit übertreffen:

|                                 | Oktanzahl (bleifrei) |       |
|---------------------------------|----------------------|-------|
|                                 | MM                   | RM    |
| <i>Pentane</i>                  |                      |       |
| nC <sub>5</sub> (Normalpentan)  | 61,9                 | 61,7  |
| 2-Methylbutan (Isopentan)       | 90,3                 | 92,3  |
| 2,2-Dimethylpropan (Neopentan)  | 80,2                 | 85,5  |
| <i>Hexane</i>                   |                      |       |
| nC <sub>6</sub> (Normalhexan)   | 26,0                 | 24,8  |
| 2-Methylpentan (Isohexan)       | 73,5                 | 73,4  |
| 3-Methylpentan                  | 74,3                 | 74,5  |
| 2,2-Dimethylbutan (Neohexan)    | 93,4                 | 91,8  |
| 2,3-Dimethylbutan (Diisopropyl) | 94,3                 | 103,6 |

Diesbezügliche technische Versuche haben ergeben, daß sich durch Isomerisierung dieser Fraktionen etwa folgende Resultate erzielen lassen:

|   | Oktanzahl (ungebleit) |    | «Sensitivity» |
|---|-----------------------|----|---------------|
|   | MM                    | RM |               |
| Pentanisomerisat  | 90                    | 92 | 2             |
| Hexanisomerisat   | 68                    | 68 | 0             |
| Isomerisierung der gemischten C <sub>5</sub> - und C <sub>6</sub> -Fraktion | 81                    | 81 | 0             |

Dabei ist nicht nur der totale Oktangewinn, sondern auch die geringe «Sensitivity» (Klopfempfindlichkeit) der Isomerisate (verglichen mit jener der katalytischen Krackbenzine und Reformate der ersten Tabelle) zu beachten, wodurch die so hergestellten Benzine besonders gute «Straßen-Oktanzahlen» erreichen.

Bisher ausgearbeitete und praktisch angewandte Isomerisierungsverfahren dienen vor allem der Isomerisierung des n-Butans zur Herstellung zusätzlichen Isobutans für die Alkylierung. Die geschilderten Gründe haben neuerdings nun aber auch zur Entwicklung eigentlicher *Isomerisierungs-Verfahren für die Pentan(C<sub>5</sub>-) und Hexan(C<sub>6</sub>-) Fraktion* geführt. Heute stehen bereits fünf solche Prozesse zur Verfügung:

- Isomate Prozess (SOC Indiana)
- Pentafining (Atlantic Refining Comp.)
- Penex Prozess (UOP/Gulf Oil)
- Isomate Prozess (Pure Oil)
- Iso-Kel Prozess (Kellogg)

Von diesen Verfahren arbeitet das älteste, der *Isomate Prozess* (wie die für die C<sub>4</sub>-Isomerisierung entwickelten Verfahren) mit einem Aluminiumchlorid-Katalysator und in einer Salzsäure und Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre, bei relativ niedriger Temperatur (um 120° C) und einem Druck von 50—60 atü.

Neuere Prozesse verwenden verschiedene, zum Teil Platin oder ein anderes Edelmetall enthaltende Isomerisierungs-Katalysatoren und arbeiten ebenfalls mit Wasserstoff-Zirkulation. Als Temperaturen werden solche um 400° C angegeben; die Drucke liegen eher unter 50 atü.

Man kann bei der Isomerisierung entweder mit einmaligem Durchsatz (once through) arbeiten, wobei sich dann bestenfalls die dem Gleichgewicht entsprechende Umwandlung erzielen läßt. Oder aber man wird, wo dies nicht genügt, das Reaktionsprodukt fraktionieren und die unveränderten normalen Paraffine ins Ausgangsmaterial zurücklegen (recyclen). Auf diese Weise erhält man schließlich sehr hohe Ausbeuten an klopf-festen Isoparaffinen auf Ausgangsmaterial. Die Fraktionierung der sehr nahe beieinander liegenden verschiedenen Hexane stellt jedoch bereits recht hohe Ansprüche an die Fraktionierschärfe der zu verwendenden Kolonne.

Als Beispiel sollen sich mit dem Iso-Kel Katalysator *mit reinem Normalpentan und -Hexan* folgende Resultate erzielen lassen:

|                               |                 | Ausbeuten            |                                      |
|-------------------------------|-----------------|----------------------|--------------------------------------|
|                               |                 | einmaliger Durchsatz | mit Umwälzen des unveränd. Materials |
| <i>Pentan-Isomerisierung:</i> | Gas             | 0,6 %                | 0,9 %                                |
|                               | iC <sub>5</sub> | 59,3 %               | 98,7 %                               |
|                               | Total Benzin    | 99,9 %               | 99,8 %                               |
| <i>Hexan-Isomerisierung:</i>  | Gas             | 2,6 %                | 3,4 %                                |
|                               | Total Benzin    | 97,5 %               | 96,7 %                               |

Mit verschiedenem *technischen* Einsatzmaterial hat man folgende Resultate erreicht:

|               |                          | Oktanahlerhöhung<br>(ROZ bleifrei) | Ausbeute % |
|---------------|--------------------------|------------------------------------|------------|
| Kuweit        | C <sub>5</sub> -Fraktion | 74,4 → 92,0                        | } 98,6     |
|               | C <sub>6</sub> -Fraktion | 55,9 → 68,0                        |            |
| Mid-Continent | C <sub>5</sub> -Fraktion | 72,9 → 92,0                        | } 98,3     |
|               | C <sub>6</sub> -Fraktion | 57,7 → 70,5                        |            |

## Literatur

- Schwarzenbek, E. F.*: «Isom Process gives high Road Octanes», Petroleum Refiner Vol. 36, No. 9 Sept. 1957 (Kellogg Prozess).
- Grane, H. R., Ozawa, J. K., & Worrell, G. R.*: «When to Isomerize Pentane and Hexane Fractions», Petroleum Refiner Vol. 36, No. 5 May 1957 (Pentafining).
- Krane, H. G., & Kane, E. W.*: «Isomate Process adapted to Motor Fuel», Petroleum Refiner Vol. 36, No. 5 May 1957.
- Physical Constants of Hydrocarbons boiling below 350° F*, Spezial Technical Publication No. 109, American Society for Testing Materials.