TITLE PAGE

13. Katalytisches Krucken verschiedener Mittelöle auf L-Benzine.

Catalytic Cracking of Various Middle Oils for Aviation Gasoline

Frame Nos. 615 - 628

Hochdruckversuche
Fu 558

000615

(12)

2. Dezember 1942 Pr/Fu

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.

208781

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:

gez. Pree

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

Ergebnisse.

Zur Klärung der Frage, in welchen Mengen sich aus Mittelölen verschiedener Herkunft L-Benzine durch katalytisches Kracken herstellen lassen, wurden größere Mengen von 3 verschiedenen Mittelölfraktionen (Bruchsal, Rumänien, Reitbrook) in der 50-Liter-Apparatur (Ofen 701 im Bau 498) 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.

[illegible] enthält die Daten der Einspritzöle, die Fa[illegible]dingungen [illegible] Menge und Zusammensetzung der Reaktionsprod[illegible].

[illegible] Einfluß der Olefine bei den Krackbenzinen auszuschalten, [illegible]den sie (von Dr. Donath) bei 16 mV (322°C) und 25 at mit Du = 0,[illegible] kg/Liter/Std. über den DHD-Katalysator K 7360 (Tonerde-Mo) [illegible]wach 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 Kracken-b-Mittelöl (Spalte 2 der Tab. I) (von Dr. Bueren) über K 6718 (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,[illegible] 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_3H_6
2,35 %	C_3H_8
0,20 %	C_4H_8
7,73 %	C_4H_{10} (zu ca. 90 % i-C_4H_{10})
11,8 %	

Die Olefinvergas-ung (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8) beträgt 1,51 % (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-I-Benzin hat bei E = 155° eine Jod-Zahl von 35,7 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 (65% bis 100°), wodurch die Oktanzahl auf 76/94 ansteigt. In 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 (Ausbeute 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 der 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.

[illegible] Mitteilt werden [illegible] H_2 [illegible]

Die Jod-Zahl [illegible] stabilisierten Krackbenzins liegt mit [illegible] so [illegible] wie jene Brucksaler Öl. Bei 3 = 159° [illegible] Bestandteile [illegible] 160° siedende Anteile. Der (aus [illegible] Olefin-[illegible]) Aromatengehalt beträgt 24,5 Gew.%, der Olefin-[illegible] der H_2SO_4-Methode 4 %, nach der Jod-Zahl 15 %. [illegible] Teile wurden nach [illegible] Raffination gewogen, [illegible] (14,7) und Überdestillat.

[illegible] der Anhydrierung [illegible] Siedekurve kaum geändert, die [illegible] Octanzahl fällt um 2,7 Punkte auf 72 ab (mit 0,12 % Pb: 82). Die [illegible] werden durch die Anhydrierung nicht verändert.

[illegible] Aromatengehalt des olefinfreien Kondensates beträgt [illegible] 0 Gew.%

[illegible] wird das Krack-t-Benzin [illegible] Verwendung finden.

c) Rectificat-Gasöl ([illegible])

[illegible] AF. 5 % der Fraktion 135-350° [illegible] aufgearbeitet [illegible]

[illegible] etwa die [illegible] Olefin [illegible] reduzierter Diacetonalkohol betrug [illegible] Bestandskonzentration [illegible] %. Die [illegible] Gummenge ist [illegible] Öl [illegible] geringer als beim Brucksaler. Auffallend hoch [illegible] Koksmenge mit 6 %; sodann [illegible] Koks- + Gasverluste, [illegible] auf Benzin + Koks + Gas, mit 5,[illegible] % den höchsten Betrag [illegible] der hier verarbeiteten Öle erreichen.

[illegible] Gasmenge [illegible] Höhe von 10,5 Gew.% (Gasanalyse [illegible] ergibt sich [illegible]:

[illegible],06 % H_2

[illegible],55 % CH_4 + C_2H_6

[illegible],40 % C_3H_6

[illegible] % C_3H_8

[illegible] % C_4H_8

[illegible] C_4H_{10}

[illegible] C_5H_{10} ([illegible] 50 % 1-C_5H_{10})

[illegible],0 %

[illegible] 0 % der G[illegible] ([illegible] 0 % 1-B[illegible]). Die Vielverzweigten [illegible] (H_2, C_3H_8, C_4H_8), [illegible] 0,01 % (H_2, [illegible]

Das [illegible] raffinierte Benzin hat Jod-Zahl 27,4, bei 5[illegible] % [illegible] 100°. Der durch Olefine [illegible] Aromatengehalt [illegible] 24,5 Gew.%, [illegible] Schwefelgehalt [illegible] der H_2SO_4-Methode 4 %, nach der Jod-Zahl [illegible] 11%.

[illegible] und Bildung sind gut (79,[illegible]-90,2), dagegen ist die [illegible] schlecht. Die Teile des [illegible] Extrakts [illegible] -Test in Ordnung.

A[illegible] beeinflußt die Siedekurve kaum, die Jod-Zahl [illegible] 5, der wahre Aromatengehalt ist 20,5 Gew.% Der Abbau [illegible] Octanzahl von 79,[illegible] auf 77 wird durch Erhöhung der Pb-Empfindlichkeit [illegible] 90,2 auf 94) mehr als kompensiert. Der [illegible]-Test ist [illegible] verschlechtert. Das Überlaufverhalten wird nicht [illegible].

Der Ab[illegible] des Kracke[illegible]-Mittelöls beträgt [illegible] 30,5°C, [illegible] Dieselöl für [illegible] nicht [illegible] Betracht [illegible].

4) Verwendbarkeit Kracke-Mittelöl aus Bruchbauer Öl (P 1.93).

[illegible] Raffinierung über K 8576 (Tonerde-W-Ni) [illegible] ergab [illegible] zu haben als die über K 6/18 (Ni-W), [illegible] Sättigung und geringere Verkokungsneigung. Dieser [illegible] erfolgte an Herdekleinigen, da der Siedebereich der beiden [illegible] Öle verschieden ist (193° und 160°), wodurch im Falle K [illegible] Überschneidungen der Siedekurve des Krackbenzins [illegible] eingetreten sein können. Da die Anfälle der Kracke[illegible] für eine Gesamtverwendung nicht [illegible] Kracke[illegible] vereinigt und gemeinsam [illegible], [illegible] evtl. die Unterschiede der beiden Kracke[illegible] [illegible].

A[illegible] [illegible] schlechter [illegible] als bei [illegible] liegen die Verkokungswerte etwas [illegible].

[illegible] (1,2 Gew.%) [illegible]:

0,0 % H_2

[illegible] % C_2H_4

[illegible] % CH_4 + C_2H_6

[illegible] % C_3H_6

[illegible] % C_3H_8

[illegible] % C_4H_8

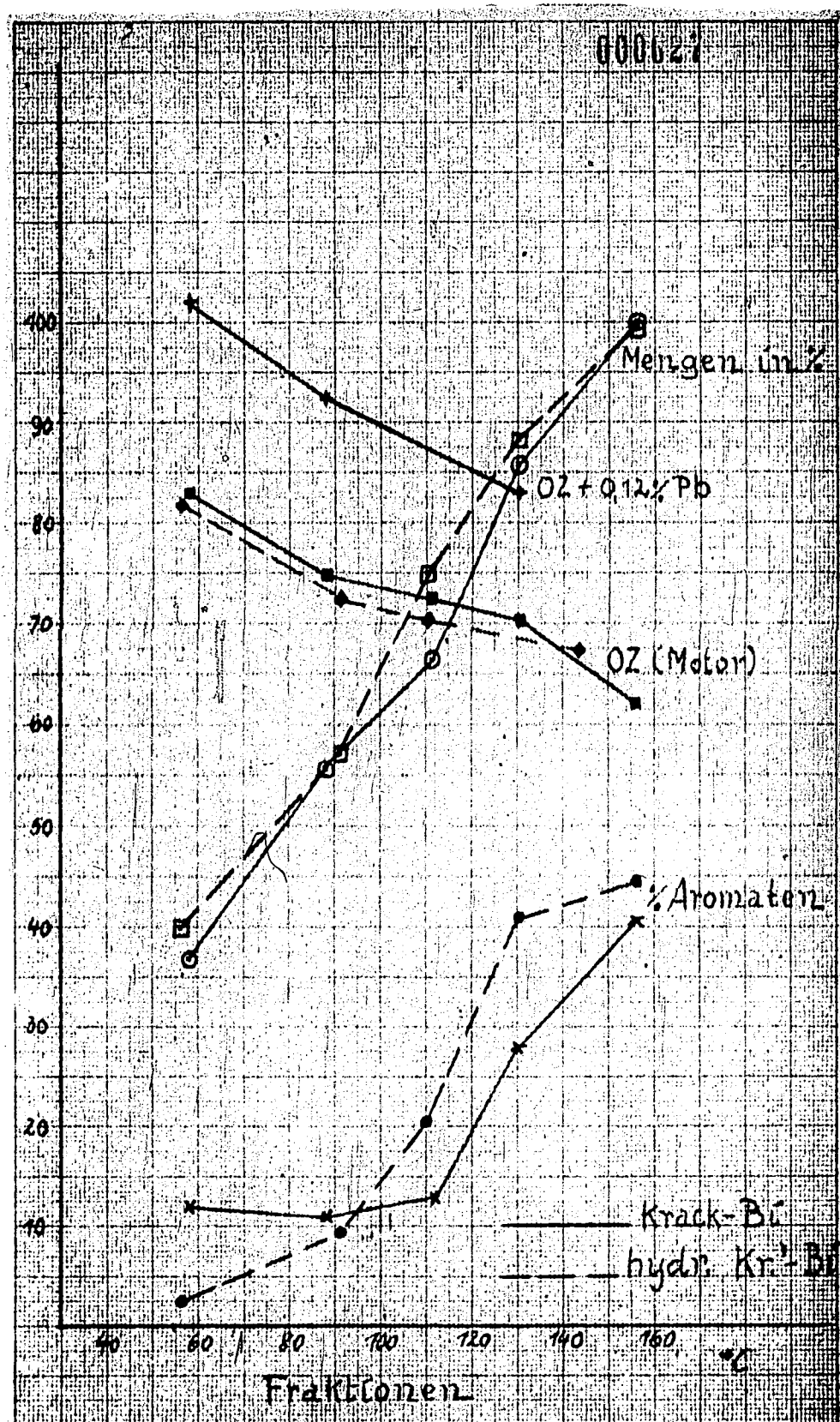
[illegible] % C_4H_{10} ([illegible] % C_5H_{10}

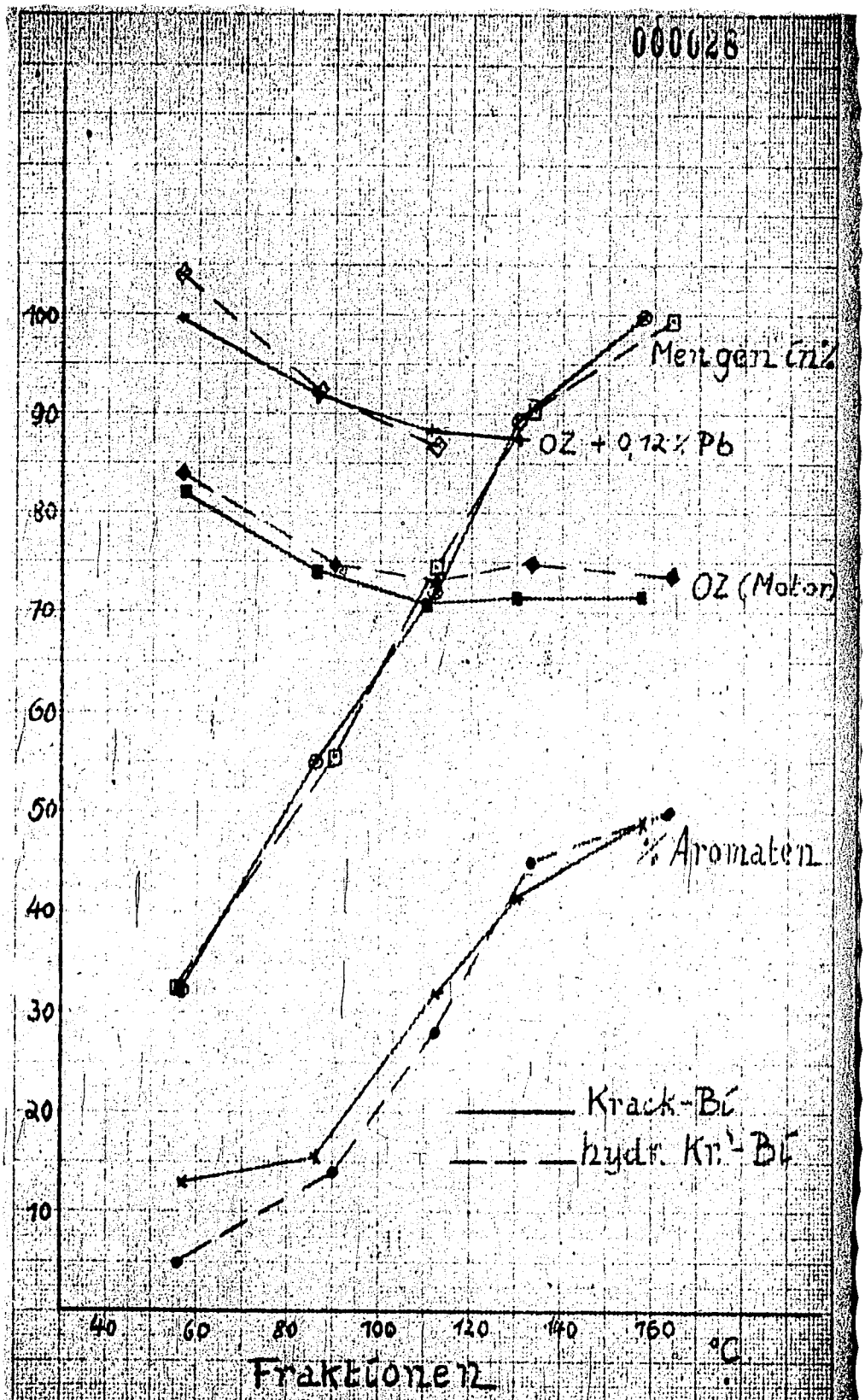
D[illegible] Durch [illegible] Olefine [illegible] Gew.%, [illegible]

000022

	dto. hydr.	Frakt. > 140°	Krackbi P 1203	dto. hydr.	Krackbi P 1338	dto. hydr.
	9		2	3	8	9
	15,8		14,3	11,2	10,4	8,5
	0,801		0,794	0,801	0,819	0,821
,6°	16,9°		29,3°	23,6°	15,7°	13,0°
,1°	60,4°		67,8°	66,7°	64,4°	63,6°
8°	122°	Anf	140°	141°	142°	143°
	40,5	- 150°	61,0	73,5	37,0	26,0
	94,0	- 160°	92,0	94,5	83,5	79,0
	144°	170°	98,6	98,0	95,5	93,0
		E	172°	172°	174°	186°
	38,0		54,7	49,5	42,5	39,5
	[illegible]		4,5	6,0	8,5	10,5
	[illegible]		40,9	44,5	49,0	50,0
			[illegible]	-	-	-
	[illegible]		7,8	5,6	4,4	3,4
,6	2,7		[illegible],6	0,6	0,9	0,9
,3	7,1		[illegible],8	5,0	5,1	4,8
	-		[illegible]	-	-	-
,5	75,0		62,3	67,4+)	71,5	73,6
,5	-		-	-	-	-

[illegible]bohung aus Frak[illegible]




100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Mengen (%)
OZ + 0,12 % Pb
OZ (Motor)
% Aromaten
Krack-Bz.
hydr. Kr.-Bz.
40
60
80
100
120
140
160
°C
Fraktionen