

TITLE PAGE

64. Zusammensetzung v. Crackbenzinen aus H_2 -reichem Erdölmittelöl in Abhängigkeit v. der Cracktemperatur.

Composition of crack-benzines of petroleum middle oil which is rich in H_2 and the dependence on the cracking emperature.

Frame Nos. 368 - 381

Zusammensetzung von Krackbenzinen aus H₂-reichem Erdölmittel-
öl in Abhängigkeit von der Kracktemperatur.

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 Schwebbenzins wird durch die Kracktemperatur wenig beeinflusst.

Im Leichtbenzinanteil steigt der Olefingehalt bei Durchsatz 1,2 mit der Kracktemperatur an, bei Durchsatz 0,6 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 Cracken hat man eine Möglichkeit, die oberen Benzinanteile im Klopfwert erheblich zu verbessern.

Unter Mitarbeit von:

Dr. Fürst
" Meier
" Dehn.

Gez. Free

1 958/0

Ausführung.

Eine Diesellokfraction aus Elwerather Öl wurde über Si-Al-Katalysator (K 6752) bei Temperaturen von 420°, 450° und 480° und Durchsatz 1,2 bzw. 0,6 Vol./Vol./Std. gekrackt. Die Dauer des Krack-Cyklus betrug 60 bzw. 25 Minuten.

Der flüssige Produktanfall (ohne C_3C_4) wurde in Benzin mit $E = 150^\circ$, 1: 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 Benzinfractionen außerdem noch die Jod-Zahl, die O.Z. (Motor) und, soweit das Produkt reichte, die O.Z. (Motor) + 0,12 % Pb.

Die Ausbeutergebnisse 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 5 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 : Bi + Gas + Koks ungünstiger.

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

Crackprodukte (Zahlentafel 2).

Vergleicht man die Jod- und Octan-Zahlen der mit Durchsatz 1,2 in 60 und 15 Min.-Cyklen bei den Temperaturen 420°, 450° und 480° erhaltenen Crackbensins mit $E = 150^\circ$ (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 Crackbensins (mit $E = 150^\circ$) 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 Benzol:

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

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

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

Die Verkürzung des Crack-Cyklus von 60 auf 15 Minuten wirkt sich demnach, wie schon bekannt¹⁾, in dem untersuchten Temperaturbereich in einer Abnahme des Olefingehaltes der Crackbensins 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, 12 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 Kacktemperatur 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 Kackbenzinen immer wieder zeigt.

Wie aus Kurvenblatt 2 ersichtlich wird, sinkt der Anilinpunkt des 150er Benzins mit steigender Temperatur nur wenig ab (bei 60 Min.-Zyklen von 47° auf 39°, bei 15 Min.-Zyklen 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.-Zyklen, von 26° auf 6° in 15 Min.-Zyklen) dagegen bleibt die Jod-Zahl in diesem Anteil leidlich konstant. Der Schwerbenzinanteil hat bei 60 Min.-Zyklen im Mittel eine Jod-Zahl von 16, bei 15 Min.-Zyklen von 11, entsprechend einem Olefingehalt von 9,5 % bzw. 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.-Zyklen ist die Abweichung der Siedekurven gering, sodaß sich eine Korrektur erübrigen würde. Die Benzine aus 15 Min.-Zyklen 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.-Zyklen erhaltenen Benzine ausgewertet. Hier ist der mit Temperatursteigerung eintretende Abfall der Jod-Zahl im 150er und im Schwerbenzin bemerkenswert.

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 Kracktemperatur.

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-Mittelble (Zahlentafel 2).

Das spezifische Gewicht der Krack-b-Mittelble liegt in allen Fällen höher als das des Einspritzble. 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.-Zyklen und Durchsatz 1,2 scheint der Anilinpunkt des b-Produktes mit Erhöhung der Kracktemperatur abzufallen. Bei Durchsatz 1,2 und 60 Min.-Zyklen scheint bei Temperaturerhöhung eine Vermehrung der bis 770° siedenden Anteile einzutreten. Der Endpunkt der b-Produkte liegt mit 356 bis 360° nur wenig höher als der des Einspritzproduktes (345°).

Vergasung (Zahlentafel 3).

In der C₃O₄-Fraktion steigt der C₄H₈-Gehalt mit Erhöhung der Kracktemperatur, der C₃H₆-Gehalt bei 60 Min.-Zyklen 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.

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

Der Gehalt der Butanfraktion an 1-Butan nimmt mit Steigerung der Kradtemperatur und Verkürzung des Kradzyklus ab (bei 60 Min.-Zyklen nicht ganz eindeutig).

Der Äthylengehalt des Trockengases nimmt mit steigender Kradtemperatur 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 Kradzyklus bzw. Verminderung des Durchsatzes.

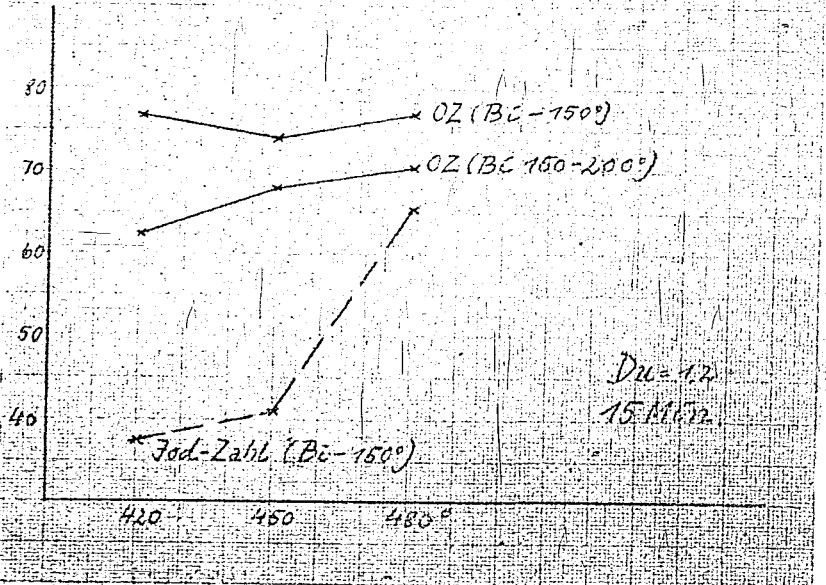
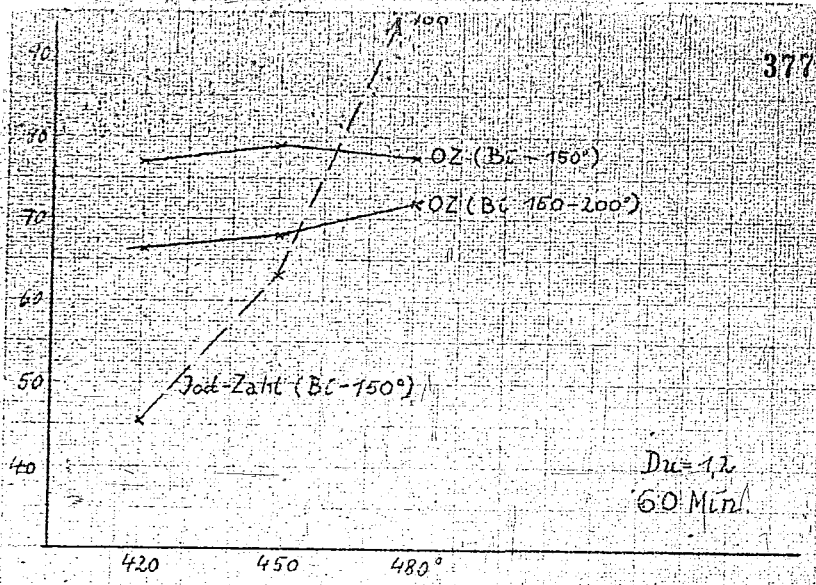
Zahlentafel 1 (Ansbentz).

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

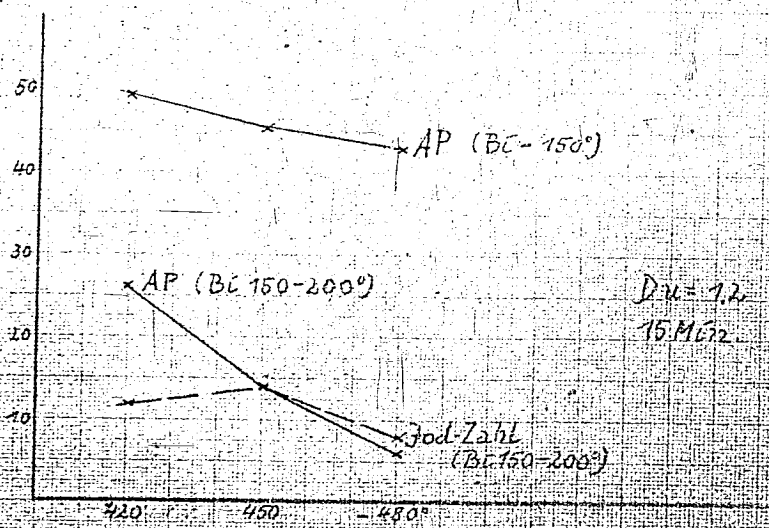
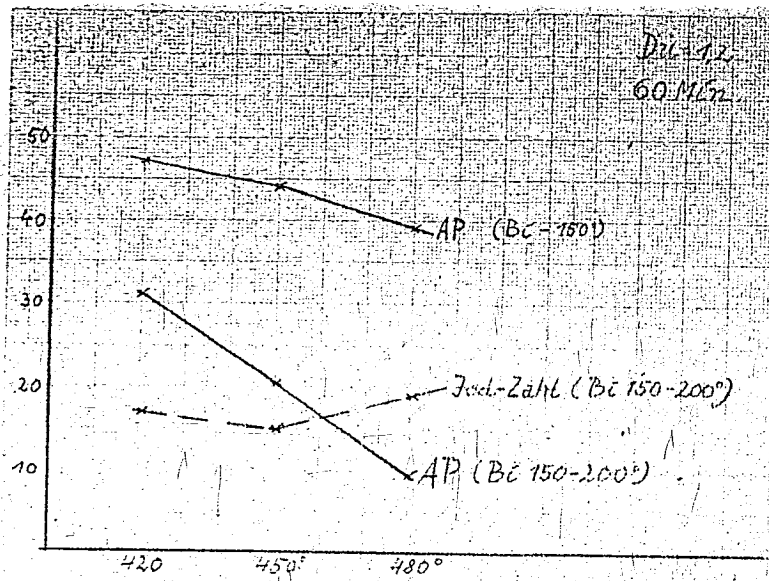
Blwerather Dieselloil		K 6752 (B1 + A1)								
Temp.	Bin-	420°	450°	480°	430°	450°	480°	420°	450°	480°
Da (V/v/Std.)	npr.	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	0,6	0,6
Dauer Min.	Prod.	60	60	15	15	15	60	60	60	60
B1 - 150°										
Spez. Gew.		0,6945	0,697	0,696	0,702	0,697	0,695	0,694	0,698	0,696
A.P.		47°	44°	39°	49,5°	45,5°	43°	47,5°	44,2°	39°
Beginn		25°	24°	26°	23°	28°	26°	22°	26°	22°
- 90°		58%	58,5%	64%	52%	59%	65,5%	60%	63%	67%
- 100°		68%	67,5%	72,5%	62%	69,5%	73%	68,5%	70,5%	74%
B		153°	153°	153°	153°	153°	152°	150°	150°	152°
Jod-Zahl		45,5	63	100	37,5	41	65,4	53,5	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
B1 150-200°										
Spez. Gew.		0,812	0,817	0,826	0,808	0,821	0,829	0,816	0,824	0,836
A.P.		31°	27,5°	19,5°	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%
B		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	71,4
+ 0,12% Pb		77,2	79	81	--	--	--	--	--	--
M'Öl Unters.										
Spez. Gew.		0,846	0,850	0,850	0,854	0,853	0,855	0,858	0,852	0,858
A.P.		70,5°	65,6°	67°	66,3°	63,8°	60,8°	60,8°	62,5°	64°
Beginn		237°	246°	241°	245°	238°	232°	222°	233°	243°
- 250°		2,0	2,0	3,5	--	6,0	8,0	10,0	9,0	2,5
- 275°		9,5	23,5	25,0	27,5	34,0	38,5	33,5	32,0	27,5
- 300°		42,2	57,5	60,3	62,5	68,5	69,0	66,5	64,5	64,0
- 325°		85,0	89,0	88,0	89,5	91,5	91,0	89,0	83,5	90,0
- 350°		--	96,5	96,0	97,8	98,5	97,0	95,5	96,5	97,0
B		345/ 99%	360°	360°	356°	355°	360°	360°	360°	360°

Temp.	Elverather Diesel (P 189)			K. 6752 (81-A1)			
	420°	450°	480°	420°	450°	480°	420°
Pa (V/7/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							
<u>a) Vol.-%</u>							
C ₂ H ₆	24,4	27,6	32,1	22,2	19,7	20,0	21,5
C ₃ H ₈	22,3	21,5	23,2	26,9	22,3	18,9	27,1
C ₄ H ₈	9,8	10,1	12,9	6,6	9,2	12,0	9,3
C ₄ H ₁₀	36,8	30,1	25,8	34,6	39,4	37,6	33,4
10 ₄ im C ₄ H 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
<u>a) Gew.-% (C₅-frei)</u>							
C ₂ H ₆	21,7	26,3	29,5	20,7	17,9	18,4	19,9
C ₃ H ₈	21,0	21,3	22,4	26,3	21,3	19,1	26,3
C ₄ H ₈	11,7	12,7	15,7	8,2	11,2	15,7	11,4
C ₄ H ₁₀	45,6	39,5	32,4	44,8	49,6	47,9	42,4
Trockengas							
<u>a) Vol.-%</u>							
Om 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
<u>b) Gew.-%</u>							
Om Hn		42,9%	36,4%	72,0%	40,0%	33,8%	32,3%
H ₂		5,7%	5,7%	8,3%	7,2%	8,0%	9,6%
KW		51,6%	58,2%	19,8%	52,9%	58,0%	58,1%
				zu viel			
				Luft			

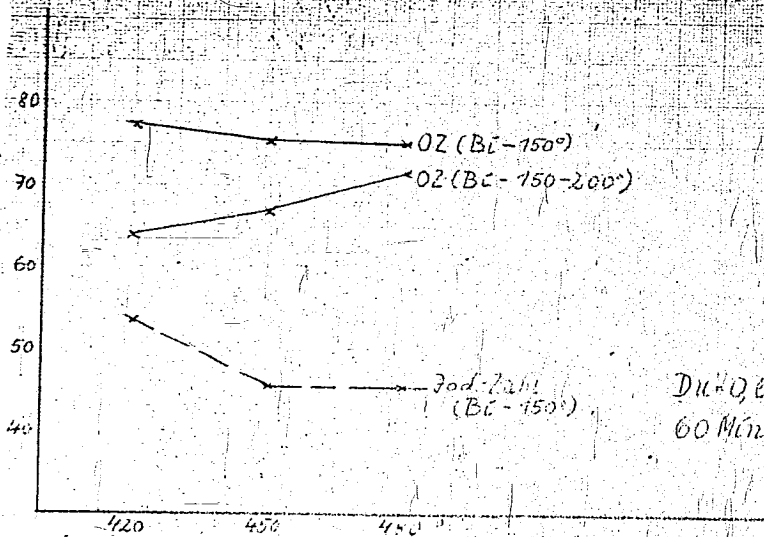
377



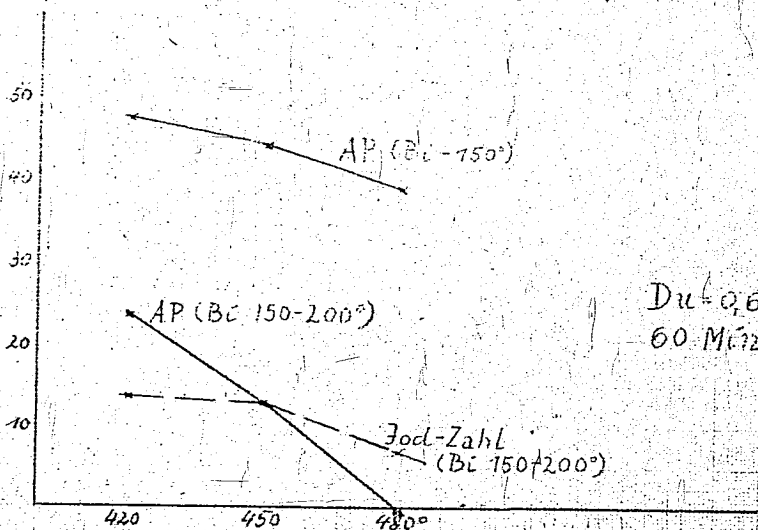
Dil. 1.2
60 ME₂ 378



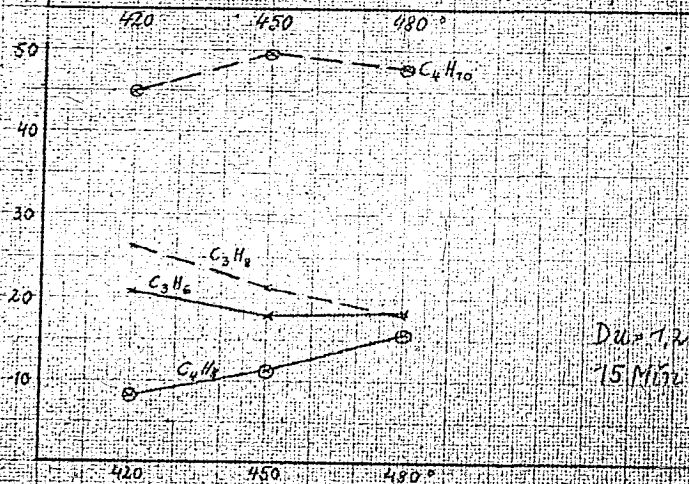
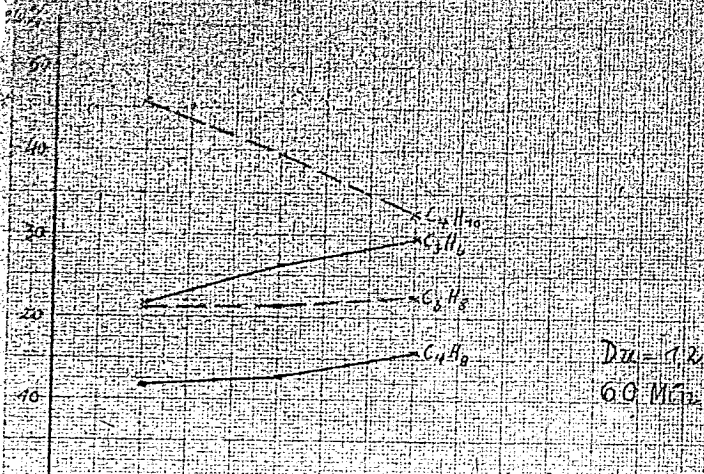
Dil. 1.2
15 ME₂



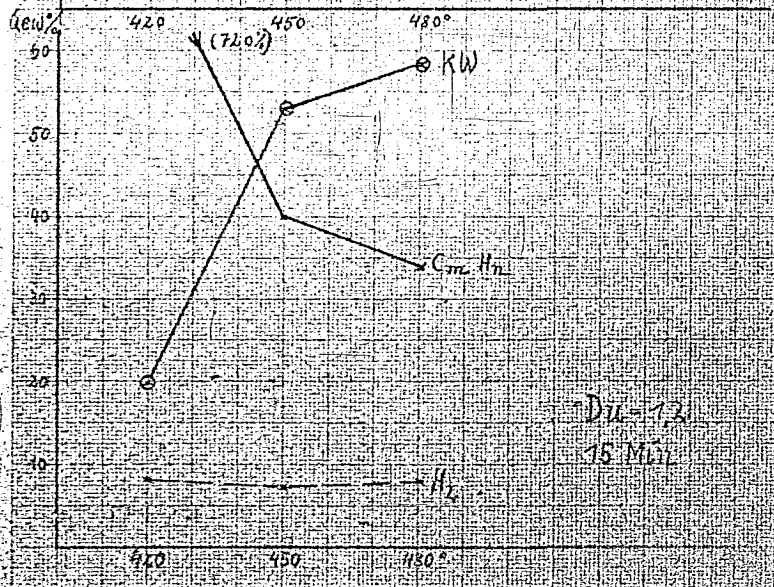
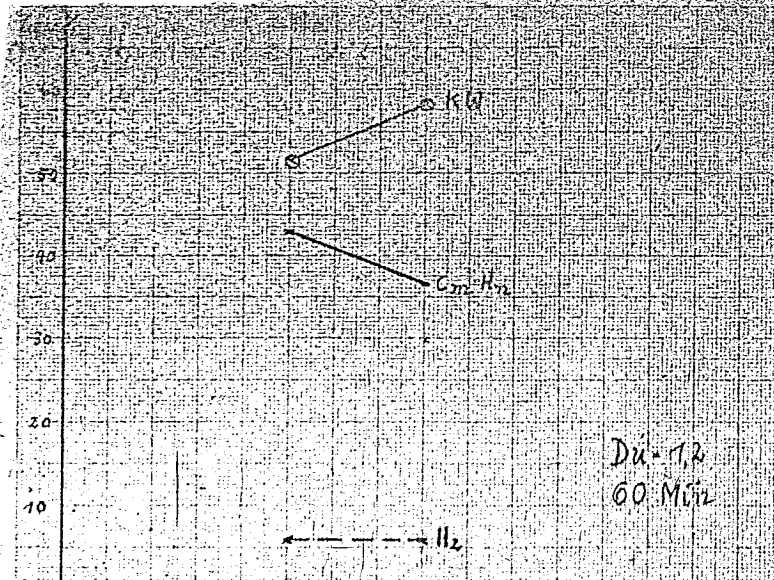
Du=0,6
60 Min.



Du=0,6
60 Min.



C₃-C₄ - Verteilung in Gegenwart von C₂



IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Kunigshofen a. Rhein

C_0-C_2 -Vergasung in Gew. % 5