

001227

Bag 2075

Item 165

Cracking with Synthetic
Aluminium Silicate

Der Temperatureinfluss beim Kracken von Bruchsaler
Gasöl und Reithbrookgasöl mit synthetischem Alumi-
niumsilikat.

(Kracken und Hydrieren 10. Mitteilung)

Zusammenfassung.

Beim Kracken von redestillierten Bruchsaler- und Reithbrookgasölen über den Kontakt 6752 (synthetisches Aluminiumsilikat) in einem 3-Liter-Ofen mit 1/2 -Stunden-Zyklen wurde die Temperatur zwischen 20 mV (392°) und 25 mV (476°) variiert.

Hinsichtlich des Ausgangsproduktes wurde beim Kracken von Reithbrooköl im ganzen Temperaturgebiet eine höhere Bensinkonzentration und höhere Anteile an Niedrigsiedenden erzielt als beim Kracken von Bruchsaler Gasöl. Die Reithbrook-Krackbenzine zeigen eine bessere Qualität als Benzine aus Bruchsaler Gasöl. Ihre wesentlich höhere Oktanzahl ist darauf zurückzuführen, dass das Aromatenmaximum in höheren Fraktionen liegt, dass die Benzine naphtalenischer und die Paraffine verzweigter sind.

Die Menge an butanfreiem Bensin bis 155° nimmt erst bei Temperaturen über 24 mV stärker zu.

Die bis 100° siedenden Anteile im Bensin nehmen besonders beim Kracken des Bruchsaler Gasöles im Gebiet von 20 bis 23 mV stark zu, bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt der Gehalt an Niedrigsiedenden.

Die Vergasung ist bei Bruchsaler Gasöl höher als bei Reithbrooköl und nimmt mit steigender Temperatur bis 23 mV stark zu, während beim Reithbrooköl die Vergasung im ganzen Temperaturgebiet annähernd konstant ist. Die Vergasung setzt sich fast ausschliesslich aus C₁ und C₂-Kohlenwasserstoffen zusammen. Die Koksabscheidung ist bei Reithbrooköl höher als bei Bruchsaler Gasöl. Eine Temperaturabhängigkeit der Koksabildung wurde nicht festgestellt.

Mit steigender Temperatur nehmen die Aromaten und die Unge-
sättigten im Bensin linear zu.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Grassel
" Günther
" Rotter
" v. Fünfer

ges. Trofinow.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt von

Dr. Fünfer
" Dehn
" Meiser
" Witzmann.

Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden drucklos und ohne Wasserstoff in 3 000 am Ofen in Halbstunden-Perioden durchgeführt. Nach je 11 Perioden, die einen Versuchsabschnitt bilden, wurde die Temperatur um 1 mV (ca. 17°) erhöht. Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses beim Kracken von Bruchsealer Gasöl wurde der Kontakt zu Beginn und Ende der Versuchreihe bei folgenden Bedingungen geprüft: Druck 250 at., 21,0 mV und 1,5 kg Einfüllprodukt/3 ohm Gas. Es wurden jeweils dieselben Ergebnisse erhalten. In jeder zweiten Periode eines Versuchsabschnittes wurde die bei der Reaktion entstandene Gasmenge bestimmt. Bei anschließender Regeneration des Kontaktes durch Abbrennen mit Luft, wurde aus dem gebildeten CO₂, die beim Kracken entstandene Koksmenge bestimmt. Das Regenerationsgas wurde zur Bestimmung des gebildeten CO₂ in mit Barytessig gefüllte Waschflaschen geleitet. Der ausgefallene Niederschlag von Bariumcarbonat wurde filtriert, gewaschen, in einer bestimmten Menge Salzsäure gelöst und der Säureüberschuss mit Natriumhydroxyd zurücktitriert.

Von dem Sammelprodukt eines jeden Versuchsabschnittes wurde eine eingehende Untersuchung durchgeführt. Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt und zum Teil graphisch in Abb. 1 bis 5 dargestellt.

Einfüllprodukte.

Die wichtigsten Eigenschaften der angewandten Einfüllprodukte sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

Produkt	P 1203 red. 3.11.41	P 1338 red. 25.2.42.
Spez. Gewicht	0,809	0,846
Anilinpunkt °C	67,5	55,5
Siedebeginn °C	163	187
180°	8	0
200°	18	5
225°	32	20
250°	49	39
275°	69	64
300°	88	85
325°	99	98
Siedende °C	325/99 %	330/98 %

Diskussion der Versuchsergebnisse.

I. Unterschied der Krackbensine mit Bruchsaler- und Reithbrookgasöl.
 Reithbrooköl gibt im ganzen Temperaturgebiet höhere Benzinkonzentration und höhere Anteile an Niedrigsiedenden als Bruchsaler Gasöl. Die Vergasung ist bei Bruchsaler Gasöl höher, die Koksabscheidung hingegen bei Reithbrooköl. Der Gehalt an Aromaten im Krackbensin ist bei den beiden Ausgangsprodukten nicht sehr verschieden. Das Minimum der Anilinpunktskurve aber liegt beim Krackbensin (140-160°) als bei Bruchsaler Gasöl (110-120°). Bei höheren Arbeitstemperaturen sind die Reithbrookbensine etwas aromatischer an Naphthenen. Die wesentlich höhere Oktanzahl der Reithbrook-Krackbensine ist aber nur zu erklären, wenn man ausserdem einen Beitrag über Kontakte vom Typ 5434 ist die besonders gute Klopfestigkeit des Reithbrookbensins nur durch verzweigte Paraffine zu erklären. (Vgl. Zusammenstellung Ro/202754 vom 15.5.1942 "Kracken und Hydrieren" 8. Mitteilung).

II. Der Temperatureinfluss.

Der flüssige Anfall zeigte im allgemeinen eine gelbbraune bis grüne Färbung. Die Menge an butanfreiem Bensin bis 155° nahm im Temperaturbereich von 20 bis 25 mV d.h. von 390 bis 476° nur wenig zu. Sowohl beim Kracken des Bruchsaler Gasöles als auch des Reithbrookgasöles wurde im Temperaturgebiet von 21,5 bis 23,5 eine gewisse Abnahme der Benzinkonzentration beobachtet, und erst über 23,5 mV nimmt die Spaltung mit der Temperatur stark zu. Die bis 100° siedenden Anteile im Bensin nehmen besonders beim Kracken des Bruchsaler Gasöles im Gebiet von 20 bis 23 mV stark zu und zwar von 42 bis 57%. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur sinkt der Gehalt an Leicht siedenden. Beim Kracken des Reithbrookgasöles werden schon bei 20 mV sehr viel Leicht siedende (57% bis 100°) gebildet und bei steigender Temperatur bis 22 mV eine geringe Zunahme derselben beobachtet, bei weiterer Temperatursteigerung von 23 auf 25 mV wird eine starke Abnahme der leichtsiedenden Anteile festgestellt. Diese Temperaturabhängigkeit zeigt die nachfolgende Tabelle:

Produkt	P 1205 (Bruchsaler Gasöl)						P 1336 (Reithbrook Gasöl)					
Temperatur mV	20	21	22	23	24	25	20	21	22	23	24	25
Anfall spez. Gew.	0,735	0,738	0,736	0,730	0,730	0,730	0,808	0,807	0,812	0,816	0,817	0,821
155°-Bz Konz. (%)	20,0	19,8	17,8	17,4	18,9	22,8	23,8	28,1	21,9	21,8	22,3	23,0
155°-Bz Leicht. (%)	0,099	0,096	0,086	0,083	0,091	0,102	0,12	0,13	0,10	0,10	0,10	0,10
1-100° in Bz	41	44	52	57	45	41	57	62	63	62	60	49

Die Vergasung ist bei Bruchsaler Gasöl höher als bei Reitbrooköl, und nimmt mit steigender Temperatur bis 23 mV stark zu (von 24 % auf 48 %). Bei weiterer Temperatursteigerung wird eine konstante Vergasung von 35 % beobachtet. Bei Reitbrooköl beträgt die Vergasung im ganzen Temperaturgebiet ca. 28 %. Die zweimal erhaltenen Werte von 17 % dürften auf Fehlbestimmungen (fehlerhafte Probenahme) zurückzuführen sein. Die Vergasung besteht unabhängig vom Ausgangsprodukt fast ausschliesslich aus C_2 und C_3 -Kohlenwasserstoffen. Beim Kracken von Bruchsaler Gasöl wurden im Temperaturgebiet von 23 mV 1 - 2 % Methan und Äthan in der Gasszusammensetzung festgestellt. Die Summe von Benzol + C_6 und C_7 -Kohlenwasserstoffen ist in beiden Fällen annähernd konstant, wobei der Gesamtanfall aus Bruchsaler Gasöl mehr C_7 und C_8 -Kohlenwasserstoffe enthält als aus Reitbrooköl. Die Menge an C_9 und C_{10} -Kohlenwasserstoffen nimmt beim Kracken des Bruchsaler Gasöls nur wenig mit der Temperatur zu. Ein Maximum an Gasbildung wird bei 23 mV beobachtet. Beim Kracken des Reitbrooköls wird im niederen Temperaturgebiet mehr C_2 + C_3 -Kohlenwasserstoff gebildet als im höheren. Wie schon erwähnt, ist die Koksabscheidung bei Reitbrooköl höher als beim Bruchsaler Gasöl. Eine Temperaturabhängigkeit der Koksbildung wurde nicht festgestellt. In folgender Tabelle ist die Abhängigkeit der Vergasung und der Zusammensetzung des Gesamtanfalls von der Temperatur wiedergegeben:

Produkt	P 1203 (Bruchsaler Gasöl)						P 1338 (Reitbrook-Gasöl)					
Temp. mV	20	21	22	23	24	25	20	21	22	23	24	25
$V_g/V_g + B_i$	23,6	30,2	36,0	48,1	36,6	35,2	25,2	28,4	16,8	28,6	17,4	29,2
$B_i \rightarrow 155^\circ$	18,8	17,6	15,6	14,2	17,1	20,0	23,0	23,5	20,5	19,3	20,8	22,7
$C_2 + C_3$	6,0	8,8	20,0	13,6	9,8	11,0	7,9	10,5	4,0	7,1	4,2	9,2
$C_4 + C_5$	0,9	0,4	-	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Mittel 181-155°	74,9	75,0	73,6	67,3	73,1	68,2	66,2	60,2	75,1	69,2	71,2	68,1
Koks	0,3	0,2	0,8	2,5	0,0	0,8	2,0	5,8	2,4	4,4	3,8	-

Zusammensetzung des Benzins. Mit steigender Temperatur wird beim Kracken von beiden Ölen eine Zunahme der Aromaten und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzin beobachtet, wobei im höheren Temperaturgebiet aus Reitbrooköl mehr Aromaten gebildet werden als aus Bruchsaler Gasöl (steilerer Anstieg der Kurve zwischen 22 und 25 mV). Die Bromzahl vom Benzin bis 155°, der Fraktion 75-100° und der Fraktion 140-180° zeigt eine fast lineare Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur, wobei die Bromzahl im Krackbenzin aus Bruchsaler Gasöl wesentlich höher ist als aus Reitbrooköl. Bei der Betrachtung der Bromzahlen der 20°-Benzinfraktionen bis 200° in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt sich, dass besonders in den niedrigen Temperaturen (bis 100°C) die Bildung an ungesättigten Kohlenwasserstoffen stark mit der Temperatur zunimmt, z.B. bei der Fraktion 50-75° (bei Reitbrooköl) hat die Bromzahl bei 20 mV den Wert von 11, bei 25 mV hingegen einen Wert von 55. Bei Bruchsaler Gasöl war diese Bestimmung nicht ausgeführt, man kann jedoch dieselben

001232

- 5 -

Ergebnisse vermuten. Die Bildung der Olefine nimmt mit steigenden Siedekennsiffern der Fraktionen ab. Bei Bensinfraktionen über 155° beträgt der Unterschied innerhalb der Arbeitstemperaturen von 20 und 25 mV nur 6-10 Einheiten in der Bromzahl.

Die Ergebnisse veranschaulicht folgende Tabelle:

Produkt	P 1203 (Bruchsaler Gasöl)						P 1338 (Reitbrook Gasöl)					
	20	21	22	23	24	25	20	21	22	23	24	25
Paraffine	66	60	60	59	55	48,5	57,5	56,5	53,5	52,5	43,5	33,5
Naphthene	15	16	13,5	10,5	13,5	11	20,0	18,5	19,5	14,5	15,5	15,5
Aromaten	17,5	20	22,5	26,0	29	32	20,0	21,0	22,0	27,0	34,5	39,5
Ungesättigte	1,5	4	4	4,5	2,5	8,5	2,5	4,0	5,0	6,0	6,5	9,5
Bromzahl 25-155°	15,9	20,3	29,2	-	37,7	35,3	8,4	14,5	18,7	19,9	-	26
" 75-100°	25	-	-	-	-	-	9,2	14,1	16,8	23,1	30,7	40,5
" 140-160°	3,0	-	-	-	-	4,5	2,6	3,6	4,2	3,7	5,5	7,2

Tabelle 1.

001233

Der Temperatureinfluss auf die Produkteigenschaften
beim Cracken von P 1207 (Bruchsaler Gasöl) über
Kontakt 6732 (synth. Aluminiumsilikat).

Bedingungen: drucklos, Gas x o., Ofen 22, Ofenblech 4410.

Temperatur MV/°C	20/391	21/408	22/425	23/442	24/459	25/478
Anfall: spez. Gewicht	0,783	0,788	0,786	0,790	0,790	0,790
155° - Benzin Konz. } 0,4	20,0	19,8	17,8	17,4	18,9	22,8
Leistung } frei	0,099	0,096	0,086	0,083	0,091	0,102
% V/V + Bi	23,6	30,2	36,0	48,1	36,6	35,2
Gesamtanfall: Bi-155°	18,8	17,6	15,6	14,2	17,1	20,0
C ₂ +C ₄	6,0	8,8	10,0	13,6	9,8	11,0
C ₂ +C ₄	-	0,4	-	2,4	-	0,0
Mittel 181 155°	74,9	73,0	73,6	67,3	73,2	68,2
Koks	0,3	0,2	0,8	2,5	0,0	0,8
Benzin: spez. Gewicht	0,721	0,722	0,717	0,718	0,730	0,738
Anilinpunkt I/II	49/64	47/64	45/64	42/65	38/64	35/64
Bromzahl	15,9	20,3	29,2	9,8(?)	37,7	35,3
% = 100°	41	44	52	57	45	41
Siedende °C	160	163	160	154	163	160
Paraffine	66	60	60	59	55	48,5
Naphthen	15	16	13,5	10,5	13,5	11
Aromaten	17,5	20	22,5	26,0	29	32
Ungesättigte	1,5	4	4	4,5	2,5	8,5
Oktaanzahl CFR Motor	68	70,6	72	71,6	69,5	67,4
Motor+0,12R	-	-	87	87,5	86,2	83,0
Fraktion 140-160°						
spez. Gewicht	0,769					0,780
Anilinpunkt I/II	48/66					35/66
Aromaten	21					34
Paraffine/Naphthen	67/10					53/7
Bromzahl	3,7					4,5
OK. Motor	45,2					49
Fraktion 75 - 100°						
spez. Gewicht	0,725					0,738
Anilinpunkt I/II	47/59					29/60
Aromaten	15					34
Paraffine/Naphthen	55/29					37/27
Bromzahl	23					-
OK. Motor	-					-

Tabelle 2.

001234

Der Temperatureinfluss auf die Produkteigenschaften
beim Knacken von P 1338 (redest. Reitbrook Gasöl)
über Kontakt 6752 (synth. Aluminiumsilikat)

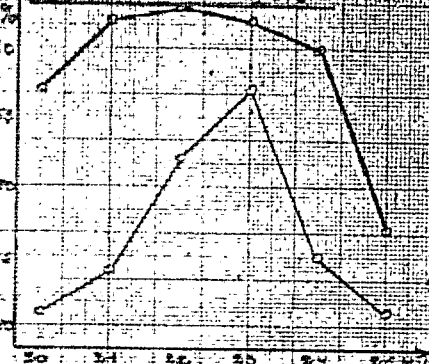
Bedingungen: drucklos, Gas x o., Ofen 22, Ofenblatt 4343

Temperatur °V	20	21	22	23	24	25
Anfall: spez. Gewicht	0,800	0,805	0,812	0,816	0,817	0,822
155°-Benzin kons. } $\frac{C_3 + C_4}{C_3 + C_4 + C_2}$	25,8	28,1	21,9	21,8	22,3	25
Leistung } $\frac{C_3 + C_4}{C_3 + C_4 + C_2}$	0,12	0,13	0,10	0,10	0,10	0,10
% V/V + B1	25,2	28,4	16,8	28,6	17,4	29,2
Gesamtanfall: B1-155°	23,0	23,5	20,5	19,3	20,8	22,7
$C_3 + C_4$	7,9	10,5	12,0	7,1	4,2	9,2
$C_3 + C_4 + C_2$	-	-	-	-	-	-
Mittelöl 155°	66,2	60,2	77,1	69,2	71,2	66,1
Koks	2,9	5,8	2,4	4,4	3,8	-
Benzin: spez. Gewicht	0,720	0,720	0,720	0,721	0,735	0,752
Anilinpunkt I/II	45/62	44/62	42/62	39/63	30/62	23/61
Bromzahl	8,4	14,5	18,7	19,9	-	28
% -100°	37	62	63	62	60	47
Siedeende °C	154	153	157	153	156	169
Paraffine	57,5	56,5	53,5	52,5	43,5	35,5
Naphthene	20,0	18,5	19,5	14,5	15,5	15,5
Aromaten	20,0	21,0	22,0	27,0	34,5	39,5
Ungesättigte	2,5	4,0	5,0	6,0	6,5	9,5
O.Z. CFR Motor	74,4	74,7	75,2	74,7	75,8	76,3
Motor + 0,12 Pb	92,0	90,8	90,4	90,1	-	-
Fraktion 140-160°						
spez. Gewicht	0,802	0,806	0,807	0,814	0,817	0,818
Anilinpunkt I/II	22/62	19/62	15/61	9/62	1/-	0/62
Aromaten	42	44	47	52	-	58
Paraffine/Naphthene	42/14	40/14	35/14	33/11	-	27/11
Bromzahl	2,6	3,6	4,2	3,7	5,5	7,2
O.Z. Motor	-	67,8	-	-	76,3	75,8
Fraktion 75-100°						
spez. Gewicht	0,724	0,730	0,722	0,730	0,723	0,732
Anilinpunkt I/II	47/59	43/59	43/58	39/59	38/-	31/59
Aromaten	15	19	18	23	-	51
Paraffine/Naphthene	54/28	49/28	47/29	45/26	-	41/22
Bromzahl	9,2	14,1	16,8	23,1	30,7	40,5
O.Z. Motor	-	-	-	-	-	-

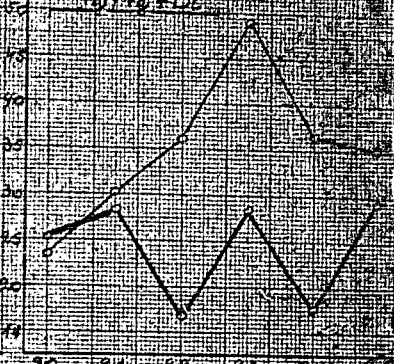
% Benzol im 155°-lm Anfall



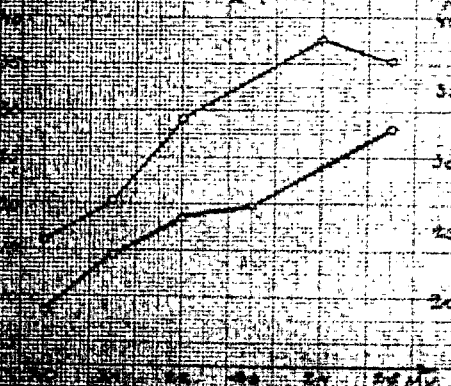
% 100°-lm Benzol



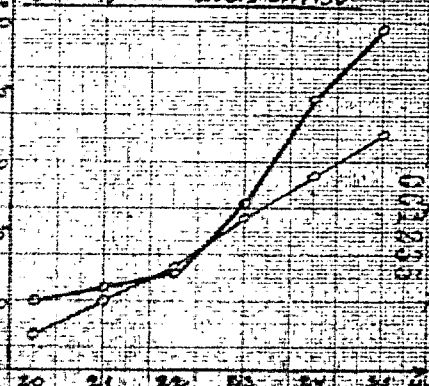
% $V_2/V_2 + O_2$



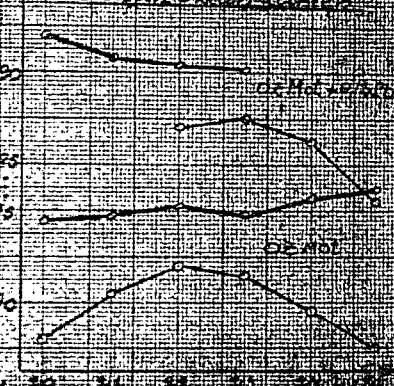
Benzol-Gewinnung



Gew. % Aromaten im Bl.

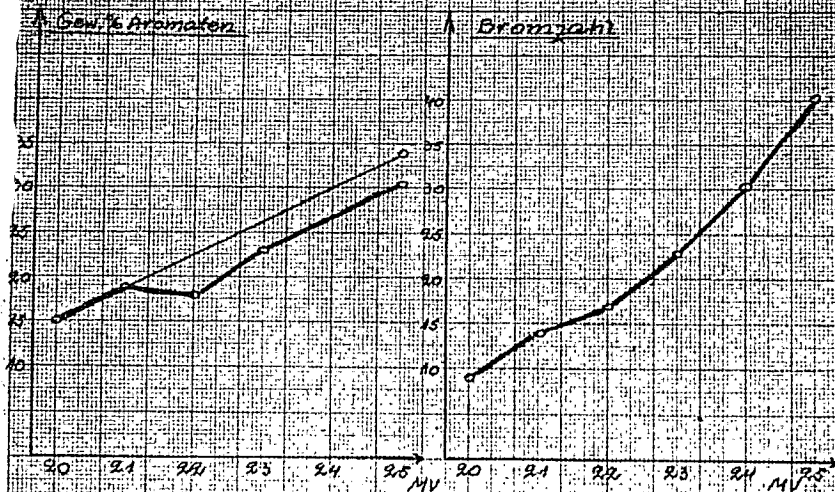


Benzol-Gewinnung

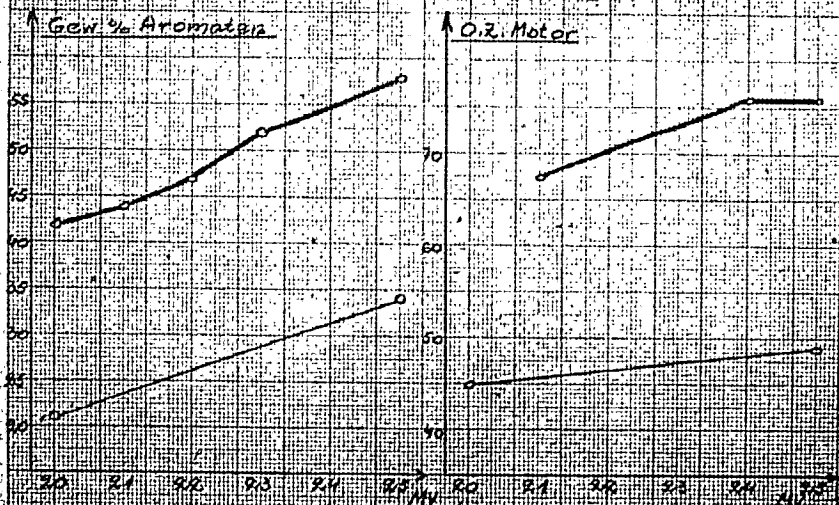


Fraktion 75-100°

661236



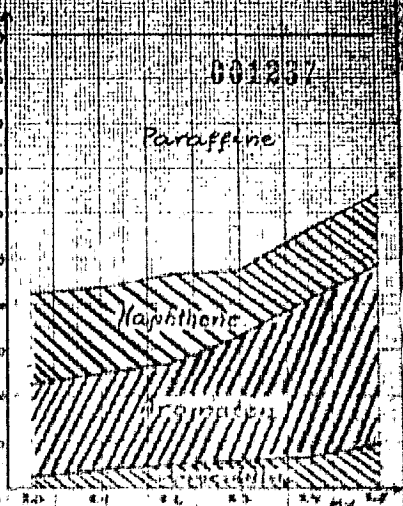
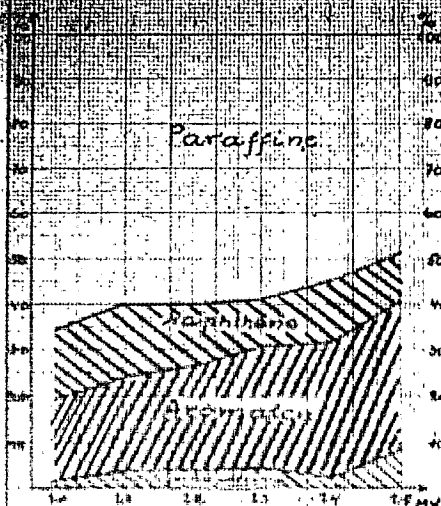
Fraktion 140-160°



Zusammensetzung des Paraffinöls

aus P 1303

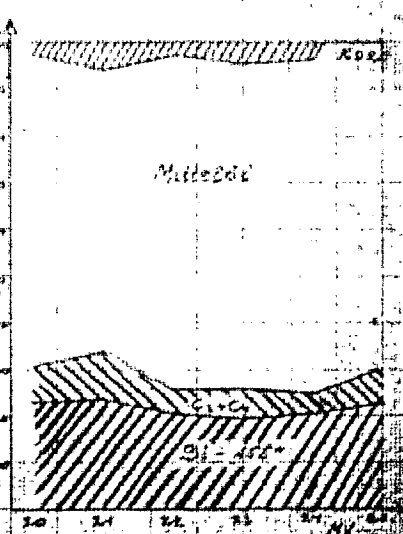
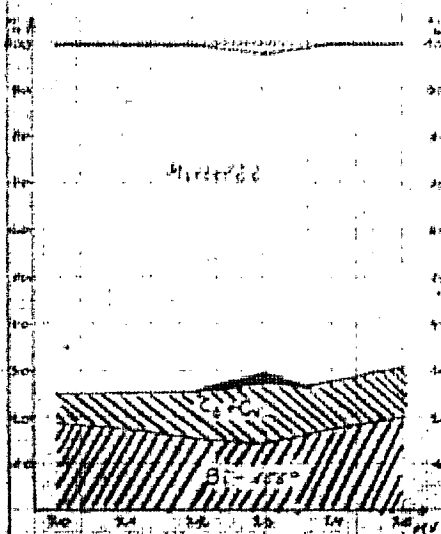
aus P 1303



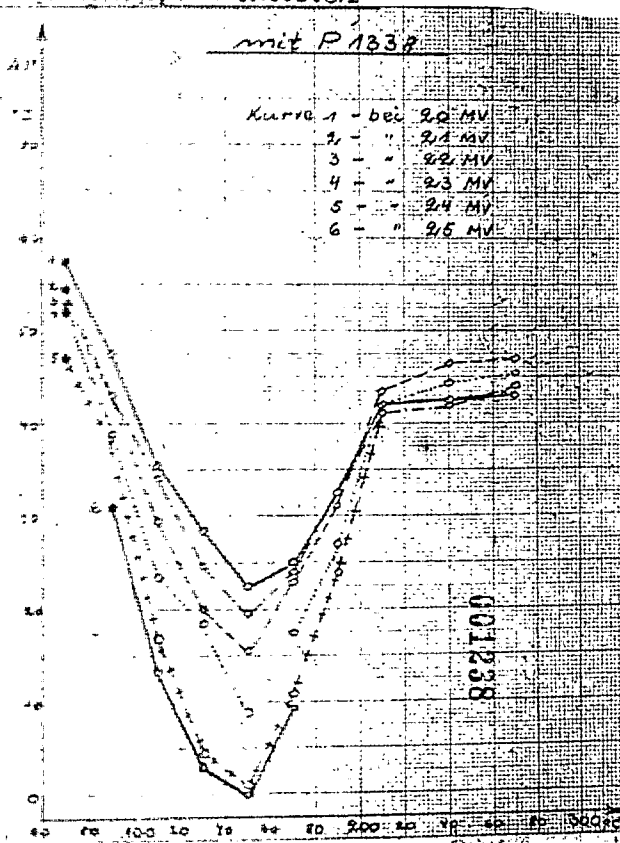
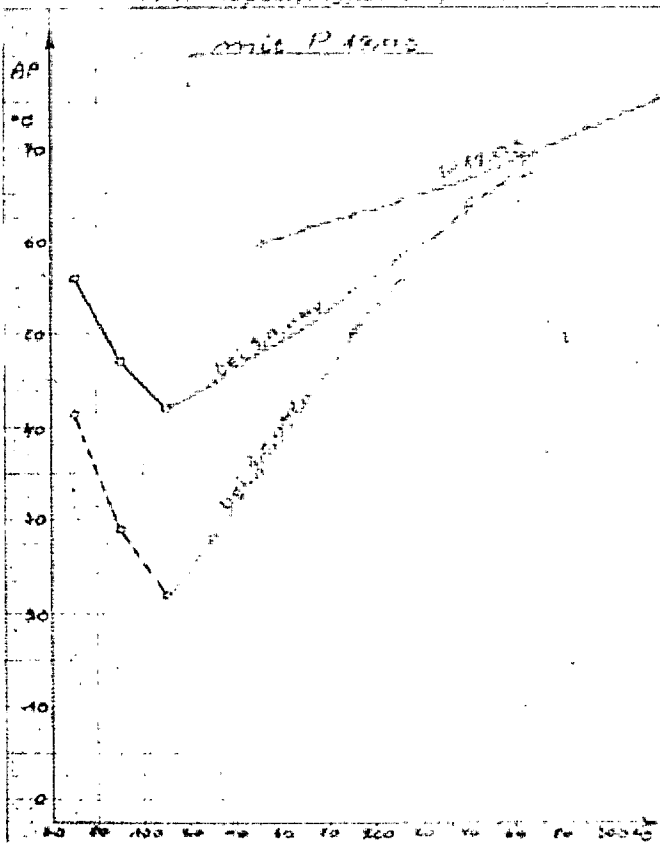
Zusammensetzung des Gesamtöls

aus P 1303

aus P 1303



Antriebspunktskurven von Cu^{+2} - Elektroden, 1932 + -mittelböhen



Bromzahlen der Benzinfraktionen bis 200°

mit P. 1203

mit P. 1338

Bromzahl

Bromzahl

22 MV

25 MV

25 MV

24 MV

23 MV

22 MV

21 MV

20 MV

20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 °C

60 40 20 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 °C

001239

Abb. 6