

TITLE PAGE

1. Der Einfluss des Durchsatzes beim Benzinieren von Bruchsaler Gasöl mit HF-behandelter Terrana.

The influence of throughput in the gasoline forming from Bruchsal gas oil with terrana treated with HF. (Cracking and hydrogenation 113h-report).

Frank Nos. 1 - 10

① Der Einfluß des Durchsatzes beim Benzinieren von Bruchsaler Gasöl mit
HF-behandelter Terrana.
(Kracken und Hydrieren 11. Mitteilung).

Zusammenfassung.

Beim Benzinieren von redestilliertem Bruchsaler Gasöl (P 1203) über dem Kontakt 6109 (HF-behandelter Terrana) in einem 200 ccm Ofen wurde ohne Regeneration des Kontaktes bei konstanter Temperatur von 21,0 MV d.h. 408° der Durchsatz zwischen 0,5 und 2,0 variiert.

Mit steigendem Durchsatz wurde eine Abnahme der Benzinkonzentration von 54% bei Durchsatz 0,5 auf 20% bei Durchsatz 2,0, und der bis 100° siedenden Anteile im Benzin von 58% auf 31% beobachtet. Die Benzinleistung erreichte schon bei Durchsatz 1,0 seinen Endwert von 0,36-0,38. Die Vergasung zeigte eine Zunahme mit dem Durchsatz von 18% auf 23%, jedoch ist die Zusammensetzung der Vergasung unabhängig von dem Durchsatz. Die Benzinoktanzahl nimmt mit steigendem Durchsatz von 71 auf 61 ab. Diese Abnahme der Benzinoktanzahl mit steigendem Durchsatz wird durch die Abnahme der leichtsiedenden Anteile im Benzin und der Aromaten in den höher siedenden Fraktionen erklärt. Bei niedrigem Durchsatz enthält das Benzin mehr höher siedende Aromaten als beim hohen Durchsatz. Die Gesamtbenzinzusammensetzung ändert sich unwesentlich mit dem Durchsatz.

Mit steigendem Durchsatz wird ein Ansteigen der Benzinoktanzahl beobachtet.

Das bei Durchsatz 0,5 erhaltene Restbenzin bis 155° hat bei 60% bis 100° siedenden Anteilen eine Oktanzahl nach Motor Methode von 67,5

Bei der Benzinierung mit Durchsatz 0,5 wird bei etwas geringerer Leistung aber niedriger Vergasung ein Benzin erhalten, das annähernd dieselben Eigenschaften aufweist wie das beim Benzinieren bei denselben Bedingungen in 42 Stunden Cyclen erhaltene Benzin.

Hinsichtlich der Benzinkonzentration, der Vergasung und der Benzineigenschaften werden mit Kontakt 6109 nur bei dem geringen Durchsatz von 0,5 und um 1,5 MV höherer Temperatur von 21,0 MV dieselben Ergebnisse erzielt wie bei der 6434-Benzinierung. Bei Durchsatz 2,0 wird mit 6109 nur 38% der 6434-Benzinkonzentration erreicht. Das Benzin hat eine schlechtere Qualität als das 6434-Benzin.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters, Dr. v. Fünser,
" Grassl, " Günther,
" Rotter

gez. Trofimow

Die Untersuchungen wurden durchgeführt von:

Dr. Fürst,
" Dohn,
" Meier,
D'Ch. Lajus

22064

Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden bei 250 atm bei 21,0 MV (408°C) und Gas x2 mit redestilliertem Bruchgasöl (P1203) ohne Schwefelung des Einfüllproduktes und ohne Reaktion des Kontaktes durchgeführt. Die jeweiligen Durchsätze betrugen 0,5, 1,0 und 2,0. Die Dauer der einzelnen Versuchsabschnitte betrug bei Durchsatz 0,5 - 700 Betriebsstunden, bei Durchsatz 1,0 - 156 Betriebsstunden und bei Durchsatz 2,0 - 150 Betriebsstunden. Eine geringe Einbuße an Kontaktaktivität wurde nur beim Fahren mit Durchsatz 0,5 beobachtet, nach 700 Betriebsstunden besaß der Kontakt hinsichtlich der Spaltung noch 90% seiner ursprünglichen Aktivität. Beim Benzinieren mit höherem Durchsatz wurde während der ganzen Versuchsdauer dieselbe Spaltleistung erzielt.

Von dem Sammelprodukt eines jeden Versuchsabschnittes wurde eine eingehende Untersuchung durchgeführt. Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1. und 2. zusammengestellt und zum Teil auf Abbildungen 1 und 2 graphisch dargestellt. Um einen direkten Vergleich mit den Kontaktversuchen zu haben, sind die Zahlen eines Krackversuches bei Durchsatz 0,5 den erhaltenen Produkten gegenübergestellt. Außerdem sind in der Tabelle die Ergebnisse der 643A-Benzinierung angeführt.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Der flüssige Anfall zeigte im allgemeine eine gelbgrüne bis grüne Färbung. Die Menge an butanfreiem Benzin bis 155° betrug bei Durchsatz 0,5 54% und nahm mit steigendem Durchsatz linear ab. Bei Durchsatz 2,0 wurden nur noch 20% Benzinge bildet. Eine ähnlich Abnahme erleiden die bis 100° siedenden Anteile im Benzin. Die Benzingleistung steigt von 0,23 bei Durchsatz 0,5 auf 0,36 bei Durchsatz 1,0 an. Eine weitere Erhöhung des Durchsatzes auf 2,0 bringt keine nennenswerte Vergrößerung der Leistung (vgl. hierzu folgende Tabelle):

Durchsatz	0,5	1,0	2,0
spez. Gewicht v. Anfall	0,724	0,745	0,786
155° - BenzinKonzentration C ₄ -	54	42	20
155° - Benzinleistung } frei	0,23	0,36	0,38
% - 100° im Benzin	58	51	31
O.Z. Motor	71	68	61

Die Benzinoktanzahl nimmt im Durchsatzbereich 0,5 bis 2,0 linear mit dem Durchsatz ab. Bei Durchsatz 0,5 hat das Benzin eine Oktanzahl 71, bei Durchsatz 1,0 - 68 und bei Durchsatz 2,0 beträgt die Oktanzahl 61. Betrachtet man die Abhängigkeit der Benzinoktanzahl von den bis 100° siedenden Anteilen im Benzin, so findet man eine lineare Beziehung zwischen diesen Größen. Außerdem wird die Benzinoktanzahl auch von dem Aromatengehalt der höhersiedenden Fraktionen beeinflusst. Die Gesamtbenzinzusammensetzung ändert sich unwesentlich mit dem Durchsatz. Der Aromatengehalt im Benzin beträgt bei Durchsatz 0,5 - 10% und steigt bei Durchsatz 2,0 auf 12% an. Dagegen ändert sich die Aromatenverteilung im Benzin merklich mit dem Durchsatz. Bei niedrigem Durchsatz enthält das Benzin mehr höhersiedende Aromaten als bei hohem Durchsatz. Z.B. enthält die Fraktion 140-160 bei Durchsatz 0,5 - 21% Aromaten, da-

gegen bei Durchsatz 2,0 nur 15% Aromaten. Die Oktanzahl der Fraktion 140-160° steht im linearen Verhältnis zu dem Aromatengehalt dieser Fraktion. Bei Durchsatz 0,5 hat die Oktanzahl den Wert von 49, bei weiterer Erhöhung des Durchsatzes auf 2,0 beträgt die Oktanzahl der Fraktion 140-160° nur noch 38. Somit ist die Abnahme der Benzinoktanzahl mit steigendem Durchsatz durch die Abnahme der leichtflüchtigen Anteile im Benzin und der Aromaten in der Fraktion 140-160° zu erklären.

Die Zusammensetzung und die Oktanzahlen der Fraktion 75-100° zeigen unwesentliche Schwankungen beim Variieren des Durchsatzes. Der Aromatengehalt schwankt in Grenzen von 7-9%, die Oktanzahlen zwischen 72,5 und 74.

Durchsatz	0,5	1,0	2,0
155° Benzinzusammensetzung:			
spez. Gewicht	0,708	0,713	0,726
Paraffine	69	67	67
Naphthene	20	20	20
Aromaten	10	12	12
Ungesättigte	1	1	1
Fraktion 140-160°: % Aromaten	21	21	15
0.2. Motor	49	47	38
Fraktion 75-100°: % Aromaten	7	9	9
0.2. Motor	74	71,5	72,5

Die Vergasung nimmt mit steigendem Durchsatz zu. Der beobachtete Wert von 29,5 bei Durchsatz 1,0 ist zu hoch und wahrscheinlich auf eine fehlerhafte Probenahme zurückzuführen. Die Vergasung besteht unabhängig vom Durchsatz aus 60% Butan, wobei der Isobutangehalt im Gesamtbutan 46-52% beträgt. Bei der 6434-Benzinierung beträgt die Vergasung 20,0%, das Gas enthält 65 % Butan, das Butan 70% Isobutan.

Durchsatz	0,5	1,0	2,0	Benzinierung 6434
V/V + B1	18,1	29,5	22,9	20,0
Gesamt C ₄ im Gas	63	66	58	65
iso C ₄ im Gesamt C ₄	46	58	52	70

Die Bromzahl vom Benzin bis 155°, der Fraktion 75-100° und der Fraktion 140-160 zeigt eine deutliche Abhängigkeit von dem angewandten Durchsatz. Bei der Betrachtung der Bromzahlen der 20-Benzinfraktionen bis 200° in Abhängigkeit vom Durchsatz zeigt sich, dass besonders in den niedrigflüchtigen Fraktionen (bis 100°) die Bildung an ungesättigten Kohlenwasserstoffen merklich mit dem Durchsatz zunimmt, z.B. bei der Fraktion 50-75° hat die Bromzahl bei Durchsatz 0,5 den Wert von 1,1, bei Durchsatz 2,0 hingegen einen Wert von 7,1. Die Bildung der Ole

sine nimmt mit steigenden Siedekennziffern der Fraktionen ab. Bei Benzinfractionen über 155 beträgt der Unterschied im Durchsatzbereich von 0,5-2,0 nur noch 1 Einheit in der Bromzahl.

Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle:

Durchsatz	0,5	1,0	2,0
Bromzahl: Benzin -155°	1,0	1,6	5,5
" : Fraktion 75-100°	1,1	1,2	6,6
" : Fraktion 140-160°	0,7	1,0	2,4

Neben der Gesamtbenzinuntersuchung wurde auch eine Restbenzinuntersuchung des Benzins bis 155°, der Fraktion 75-100°, der Fraktion 140-160° und der 20° Fraktionen des Benzins bis 200° durchgeführt. Diese Untersuchungen beschränken sich auf das bei Durchsatz 0,5 erhaltene Produkt. Das bei Durchsatz 0,5 erhaltene Restbenzin bis 155° hatte bei 60% bis 100° siedenden Anteilen eine Oktanzahl nach Motor Methode von 67,5, mit 0,12 Blei 89,5. Das Restbenzin besteht aus 74,5% Paraffinen und 25% Naphthenen. Die Fraktionen 160-180° und 180-200° des Restbenzins bestehen aus 90 bis 96% Paraffinen. Ähnlich wie beim Gesamtbenzin ändert sich die Zusammensetzung des Restbenzins der Fraktionen 75-100° und 140-160° unwesentlich mit steigendem Durchsatz. Es wird lediglich eine Abnahme der Oktanzahl beobachtet.

Durchsatz	0,5	1,0	2,0
<u>Restbenzin bis 155°:</u>			
spez. Gewicht	0,700		
% - 70°	24		
-100°	60		
Paraffine	74,5		
Naphthene	25,0		
O.Z. Motor	67,5		
" " +0,12 Pb	89,5		
<u>Restbenzin 75-100°</u>			
spez. Gewicht	0,700	0,708	0,702
Paraffine	65	63	65
Naphthene	33	36	33
O.Z. Motor	70	65,2	67,5
<u>Restbenzin 140-160°</u>			
spez. Gewicht	0,750	0,750	0,750
Paraffine	82	91	85
Naphthene	16	7	13
O.Z. Motor	32	33	24

Wie aus der Abb.2 zu ersehen ist, unterscheidet sich die Oktanzahlenkurven des Restbenzins in den niederen Fraktionen nur wenig von der Oktanzahlenkurve des Gesamtbenzins. Die Fraktion 50-75 hat in beiden Fällen die gleiche Oktanzahl (78-79). Bei der Fraktion 120-140 beträgt der Unterschied 6 Einheiten, bei der Fraktion 140-160 schon 18 Einheiten. Die Restbenzinfraction 180-200° hat die Oktanzahl nach Motor Methode -5.

Durchsatz= 0,5	Gesamtbenzin					Restbenzin			
	spez. Gew.	Paraffine	Naphthene	Aromaten	Motor	spez. Gew.	Paraffine	Naphthene	Motor
Fraktion: 50- 75	0,665	67	28	4	78	0,670	71	26	79
75-100	0,714	61	32	6	71	0,703	61	36	70,2
100-120	0,740	55	32	12	-	0,726	63	36	61
120-140	0,760	59	23	17	-	0,738	70	28	51,5
140-160	0,774	64	14	22	49	0,750	81	16	31,5
160-180	0,779	72	5	23	-	0,758	90	6	16
180-200	0,788	76	-	23	-	0,765	96	-	-5

Beim Vergleich der Versuchsbedingungen mit den Zahlen eines Benzinierungsversuches bei denselben Bedingungen, jedoch in 42 Stunden Cycles ergibt sich folgendes: Beim Benzinieren von Br. 6434 Gasöl bei 250 atm, mit Durchsatz 0,5, ohne Regeneration des Kontaktes, wird bei etwas geringerer Leistung, jedoch niedrigerer Vergasung ein Benzin erhalten, das dieselben Eigenschaften aufweist wie ein bei denselben Bedingungen in 42 Stunden Cycles erhaltenes Benzin. Ein Unterschied besteht nur in der Zusammensetzung der Fraktion 140-160°. Diese Fraktion des Kraokbenzins enthält 32% Aromaten und hat eine Oktanzahl nach Motor-Methode 57,5, die entsprechenden Zahlen bei der Benzinierung sind 21% Aromaten und Oktanzahl Motor 49. Dagegen weist das Restbenzin der Fraktion 140-160° bei der Benzinierung eine um 4 Einheiten höhere Oktanzahl auf als beim Cracken, die entsprechenden Werte sind 32 und 28.

Es ist interessant an dieser Stelle auch einen Vergleich zwischen den erhaltenen Zahlen mit den Ergebnissen der 6434-Benzinierung, die bei 200 atm, Durchsatz 2,0 und 19,5 MV erhalten wurden, durchzuführen. Hinsichtlich der Benzinkonzentration, der Vergasung und der Benzeigenschaften werden mit Kontakt 6109 nur bei geringem Durchsatz von 0,5 und um 1,5 MV höherer Temperatur von 21,0 MV dieselben Ergebnisse erzielt wie mit Kontakt 6434. Das bei diesen Bedingungen erhaltene 6109-Benzin ist ein wenig aromatenreicher (10% gegenüber 6 %) und besitzt eine um 2 Einheiten höhere Oktanzahl (71 gegenüber 69). Das 6109 Restbenzin hat bei etwas geringerer Menge an bis 100° siedenden Anteilen von 60% gegenüber 66% eine merklich höhere Oktanzahl, die entsprechenden Werte sind 68 und 64,5. Die Fraktion 140-160° besitzt bei 6109 21% Aromaten und einen Klopffwert von 49 gegenüber 11% Aromaten und 0,2, 45 bei 6434. Der Isobutangehalt in der Vergasung ist bei 6109 bedeutend niedriger als bei 6434.

Bei Durchsatz 2,0 wird mit 6109 nur 38% der 6434-Benzinkonzentration erreicht. Das Benzin ist in der Qualität bedeutend schlechter als das 6434-Benzin.

Tabelle 1.

300006

Der Einfluss des Durchsatzes beim Benzinieren von Bruchsaler Gasöl (P123)
bei 250 atm über Kontakt 61e9, ohne Regeneration.

Temperatur MV	21	21	21	Benzinierung mit Regeneration in 1/2 Std. Cyklen bei 200 atm, bei 21, 0 MV, Dr. 0,5	Benzinierung mit 6434 Dr. 2,0 19,1 MV
Durchsatz	0,5	1,0	2,0		
spez. Gew. Anfalls	0,724	0,746	0,786	0,720	0,725
BenzinKonz. bis 0°	54/155	42/161	20/163	60/155	53/155
Leistung	0,23	0,36	0,38	0,25	0,85
% V/V + Bz	18,1	29,5	22,9	22,2	20,0
Gas O ₂ in Gas/ Iso C ₄ im Gas O ₄	63/46	66/58	58/52	-/-	65/70
Benzin: spez. Gew.	0,708	0,713	0,726	0,706	0,696
AP I/II	55/63	53/63	53/63	54/64	57/62
% 70°	24	22	4	29	28,5
% 100°	58	31	31	63	62,2
Bromzahl	1,0	1,6	5,5	1,1	3,1
Paraffine	69	67	67	70	69
Naphthene	20	20	20	17	24
Aromaten	10	12	12	12	6
Ungesättigte	1	1	1	1	1
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	71/90	68/90	61/83	72/91	69/90
Restbenzin: spez. Gew.	0,700	-	-	-	0,700
% 100°	60	-	-	-	66
Naphth./Paraff.	25/75	-	-	-	27/72
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	68/90	-	-	-	64,5/87,5
Fraktion: 75-100°					
spez. Gew.	0,714	0,710	0,709	0,712	0,714
AP I/II	54/59	53/60	52/59	55/61	55/59
Naphth./Paraff.	31/61	30/60	32/58	27/65	33/60
Aromaten	7	9	9	8	5
Bromzahl	1,1	1,9	6,6	1,0	3,8
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	74/92	71,5/-	72,5/-	71/92	70,8
Restbenzin: - - -	70/-	65/-	67,5/-	-/-	-/-
Fraktion: 140-160°					
spez. Gew.	0,773	0,770	0,763	0,787	0,762
AP I/II	46/65	47/65	52/65	36/66	56/65
Aromaten	21	21	15	32	11
Naphth./Paraff.	14/65	12/66	14/70	9/58	15/73
Bromzahl	0,7	1,0	2,4	0,7	2,3
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	49/75	47/-	38/-	57,5/-	45/-
Restbenzin: - - -	32/-	33/-	24/-	28/-	29/-
Ofen	18	18		21	2
Ofenblatt	4472	4528		4433	4367

Tabelle 2.

300007

Restbenzineigenschaften.

Temperatur	21,0	21,0	21,0	Benzinierung mit Kat. 6434 bei 200atm, Du20 19,5 HV.
Durchsatz	0,5	1,0	2,0	
<u>Gesamtbenzin bis 155°</u>				
Konzentration	54	42	20	53
spez. Gewicht	0,708	0,713	0,725	0,696
Aromaten	20	12	12	6
Naphth./Paraffine	20/69	20/67	20/67	24/69
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	71/96	68/90	61/83	69/90
% - 100	58	51	31	62
<u>Restbenzin bis 155°</u>				
% Raffinat im Benzin	90%			93%
spez. Gewicht	0,700			0,700
Anilinpunkt I/II	62/63			61/62
<u>Siedebeginn °C</u>				
70°	33			43
75°	24			29
100°	60			66
120°	80			84
150°	-			-
Endpunkt	152			146
% Paraffine	74,5			72
% Asphthene	25			27
Oktanzahl: Motor	67,5			64,5
" +0,12 Pb	89,5			87,5
<u>Restbenzin d. Fraktion 75-100°</u>				
spez. Gewicht	0,700	0,708	0,702	
Anilinpunkt I/II	59,5/60	59/59	59/60	
Naphthene/Paraffine	33/68	36/63	33/65	
O.Z. Motor/+0,12 Pb	70/-	65,2/-	67,5/-	
<u>Restbenzin d. Fraktion 140-160°</u>				
spez. Gewicht	0,750	0,750	0,750	
Anilinpunkt I/II	64/65	65/68	65,5/66	
Naphthene/Paraffine	16/82	7/91	13/85	
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	32/-	33/-	24/-	

300008

Tabelle 3

Zusammensetzung und Oktanzahlen der

a) Gemischbenzin

Durchsatz	0,5										
	spez. Gew.	AP I/II	Mot.	Pen	Na.	Ar.	U.	Br.Z.	spez. Gew.	AP I/II	Mot.
Fraktion °C:											
50-75	0,665	60/63	78	67	28	4	1	1,1	0,667	61/63	77,8
75-100	0,714	53/59	71	61	32	6	1	1,1	0,710	53/60	71,4
100-120	0,740	50/61	-	55	32	12	1	1,1	0,741	48/60	64,8
120-140	0,760	47/62	-	59	23	17	1	1,0	0,760	46/62	57,1
140-160	0,774	47/65	49	64	14	22	0	0,8	0,770	47/65	46,7
160-180	0,779	50/68	-	72	5	23	0	0,5	0,780	50/68	38,5
180-200	0,788	55/73	-	76	-	23	1	0,4	0,787	54/72	24,0

B) Restbenzin

))))))

Fraktion °C:								
50-75	0,670	60/62	79	71	26	2	1	0,7
75-100	0,703	59/59	70,2	61	36	2	1	0,9
100-120	0,726	58,5/59	61	63	36	0,5	1	1,0
120-140	0,738	60/61,5	51,5	70	28	1,5	1	1,0
140-160	0,750	63,5/65	31,5	81	16	2	1	0,9
160-180	0,758	65,5/68	16	90	6	3	1	0,8
180-200	0,765	69/71,5	~5	96	0	3,5	1	0,5

Tabelle 3.

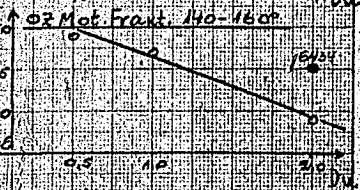
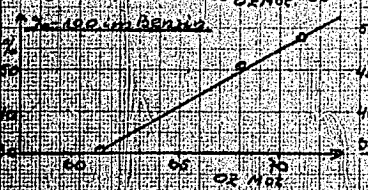
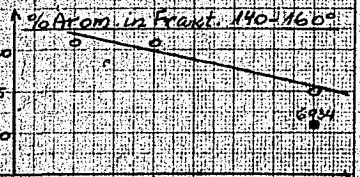
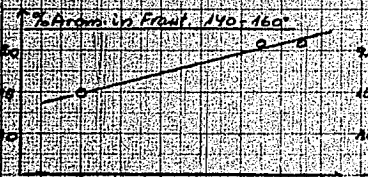
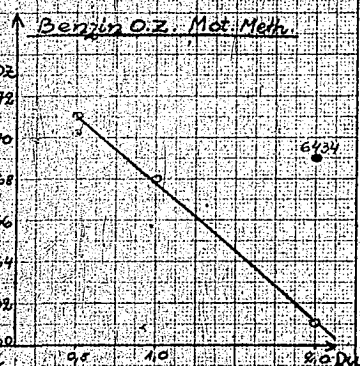
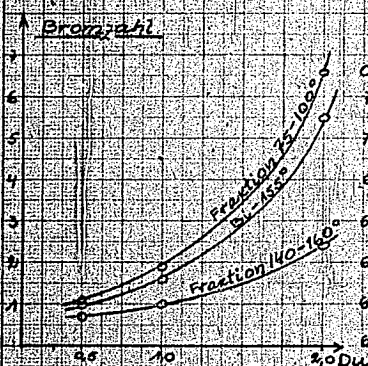
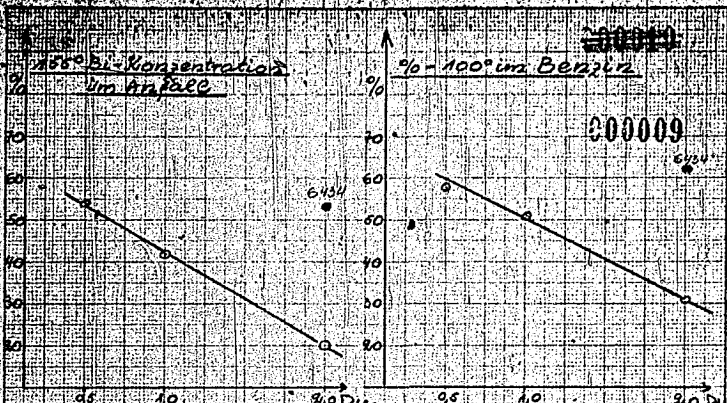
800000

300000⁸

Anzahl der Benzinfractionen bis 200°.

a) Gasarbenzin.

	1,0								2,0						
AP I/II	Mot.	Par.	Na.	Ar.	U.	Br. Z.	spez. Gew.	AP I/II	Mot.	Par.	Na.	Ar.	U.	Br. Z.	
61/63	77,8	76	20	3	1	2,0	0,671	59/63	78	72	22	5	1	7,1	
53/60	71,4	60	30	9	1	1,9	0,709	52/59	72,5	58	32	9	1	6,6	
48/60	64,8	56	28	15	1	1,8	0,740	48/60	63,7	56	28	15	1	5,3	
46/62	57,1	60	20	19	1	1,6	0,751	50/62	53,2	63	21	15	1	4,0	
47/65	46,7	66	12	20	1	1,0	0,763	52/65	39	70	14	15	1	2,4	
50/68	38,5	74	4	20	1	0,8	0,771	55/68	28	79	4	16	1	1,6	
54/72	24,0	78	-	20	2	0,6	0,780	58/71	17	83	-	16	1	1,4	



300010

