

TITLE PAGE

4. Die Abhängigkeit der Klopfeligenschaften von Benzinan und Benzinfraktionen vom Ausgangsprodukt. 250 at- Benzinierung mit Kat. 6434. (Kracken - Hydrieren; 8. Mitteilung).

The dependence of the knocking characteristics of gagolines and gasoline fractions on the initial material.

Frame Nos. 30 - 38

(4) Die Abhängigkeit der Klopf Eigenschaften von Benzinen und Bensinfractionen vom Ausgangsprodukt. 250 at-Ben-sinierung mit Kat. 6434.

(Kracken - Hydrieren; 8. Mitteilung)

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht, ob sich auf Grund der Anilinpunkte der Ausgangsprodukte: Bruchsaler Gasöl, Reitbrook-Gasöl, Braunkohlenteer 6434-B Mittelöl, Steinkohleverflüssigungs-8376-B Mittelöl und Braunkohleverflüssigungs-5058/7846-B Mittelöl Rückschlüsse auf die Klopf-eigenschaften der daraus hergestellten 6434-Benzine ziehen ließen und welche Klopf Eigenschaften die Produkte im Vergleich zu Bruchsa-ler Gasöl besitzen.

Die Versuche zeigten, daß eine Ordnung der Ausgangsprodukte nach fallendem Anilinpunkt nicht der Ordnung entspricht, die sich nach steigender Oktanzahlqualität der Benzine bzw. der Bensinfractionen ergibt.

Die Reihenfolge der Produkte nach steigender Güte der Oktanzahlen ihrer Benzine entspricht etwa der Ordnung der unvorhydrierten Produkte nach fallendem Anilinpunkt.

Eine Ausnahme bilden die Benzine aus Reitbrooköl, die unerwartet gute Klopfzahlen haben und nach deren Güte zwischen Steinkohle- und Braunkohleverflüssigung zu stellen sind. Die guten Oktanzahlen von Reitbrookbenzin sind nicht auf höheren Aromatengehalt, sondern auf starke Verzweigung der Paraffine zurückzuführen.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters Dr. Fürst
" Graßl " Meier.
" Günther
" Trofimow

gez. Rotter

2 20 2751

Fünf Mittelöle aus verschiedenen Ausgangsprodukten wurden unter den üblichen Benzinierungsbedingungen bei 200 bzw. 250 at mit Kontakt 6434 benzinisiert. Es sollte festgestellt werden, welche Klopfqualitäten die Benzine der verschiedenen Produkte im Vergleich zu Braunschaler Gasöl ergeben und wie weit sich nach dem Anilinpunkt des Ausgangsproduktes Rückschlüsse auf die Klopf Eigenschaften der erhaltenen Benzine ziehen lassen.

Die nach fallendem Anilinpunkt geordneten Produkte waren (siehe auch Tabelle 1):

1. P 1203, Braunschaler Gasöl,	180-330,	Anilinpunkt 67,5°
2. P 1338, Reitbrook-Gasöl,	180-330,	" 55,5°
3. P 1506/6434-B-Mittelöl aus Braunkohlenteer A + B-Mittelöl	180-330,	" 50,0°
4. P 1494/8376, Steinkohleverflüssigungsmittelöl aus Großversuch Ka 804, vorhydriert im Ka 501 v. 15.10.41	175,	" 43,5°
5. P 1502, 5058/7846-Abstreifer Leuna	150,	" 46,5°

Ohne auf die Benzinierbarkeit der Produkte selbst einzugehen, läßt sich über die daraus erhaltenen Benzine, die in Tabelle 2 angeführt sind, im Vergleich mit P 1203 folgendes sagen:

Die Vergasung liegt bei allen Produkten in der bei Kontakt 6434 zu erwartenden Höhe (für eine Spalttemperatur von 19,5 mV = 382° etwa 19-21 %); die höhere Vergasung bei P 1506 entspricht ungefähr der höheren Spalttemperatur.

Die von Braunschaler-, Reitbrooköl und Braunkohleabstreifer (1203, 1338 und 1502) vorhandenen Werte für Gesamtbutan im Gas und i-Butan im Gesamt-Butan entsprechen den üblichen Werten, die mit P 1203 und Kat. 6434 erhalten werden.

Die nach der Siedekurve (ca. 60 % bis 100° siedende Anteile) unmittelbar mit dem P 1203-Benzin vergleichbaren Oktanzahlen der Benzine aus Braunkohlenteer- und Steinkohleverflüssigung ergeben die Reihenfolge:

Braunschaler Gasöl = 0-259,2
 Braunkohlenteerversfl. = 72,5
 Steinkohleverflüssigung = 75,0.

Nach Umschätzung der Oktanzahlen der untersiedelgerochten Benzine von Reitbrook-Gasöl und Braunkohleabstreifer >150°, Leuna, dürften sich diese Benzine in die Reihenfolge so einschließen, daß Braunkohleabstreifer und Reitbrooköl zwischen Braunkohlenteer- und Steinkohleverflüssigung kämen. Die Restbenzin-Oktanzahlen der Benzine (bis 155°) lassen sich für eine Bewertung nicht gut verwenden, da sie zu verschiedene Siedekurven besitzen.

Ein viel klareres Bild geben die Oktanzahlkurven der 20°-Fraktionen dieser Benzine (Diagramm I). Aus diesem Diagramm ist zu entnehmen, daß Benzin aus Steinkohleverflüssigung in allen Fraktionen die höchsten Oktanzahlen besitzt. Daran schließt sich unerwarteterweise die OZ-Kurve von Reitbrooköl, das nur in niederen Fraktionen von der OZ-Kurve der Braunkohleverflüssigung überschritten wird. Die höheren Fraktionen, die vor allem die charakteristischen Abweichungen der Produkte voneinander zeigen, sind in den O.Z. eindeutig den

folgenden Benzinen überlegen. Hieran schließt sich die Kurve der Benzinfraktionen von Braunkohleabstreifer Leuna, die nur in dem Siedebereich 130-160° von jener der Braunkohlenteerbenzine übertraffen wird. Diese Erscheinung läßt sich mit dem Aromatengehalt dieses Benzins (Diagramm II) erklären, der in dem gleichen Intervall (130-160°) ein Maximum erreicht. In den übrigen Punkten liegen die Oktanzahlen der Benzinfraktionen von Braunkohleabstreifer eindeutig über jenen von Braunkohlenteermittelöl. Die tiefste Kurve, die von keiner anderen unterschritten wird, ist die Oktanzahlkurve von Bruchsal-Benzin.

Es ergibt sich somit, nach steigender Oktanzahlgrade der Benzinfraktionen geordnet, die Reihenfolge:

	O. Z. 160-180°
P 1203 Bruchsalöl	32
(P 1506) Braunkohlenteermittelöl	41,5
(P 1502) Braunkohleverflüssigung	43,5
P 1338 Reitbrooköl	52,0
(P 1494) Steinkohleverflüssigung	55,7

Damach ist die anfangs erwähnte Reihenfolge, geordnet nach den Anilinpunkten der Ausgangsprodukte, im wesentlichen als ungeeignet anzusehen. Vor allem ließ sich daraus nicht auf die hervorragende Qualität von Reitbrooköl schließen.

Es ergibt sich, daß die bekannte Erscheinung, daß die Güte der Hydrierbenzine im allgemeinen mit dem zunehmenden H₂-Gehalt des Rohstoffes abnimmt, zwar für A- und S-Mittelöle aus Erdöl, Teeren und Kohle zutrifft, nicht aber für vorhydrierte Produkte. Diese stellen bei der zweistufigen Benzinierung Zwischenprodukte dar, deren H₂-Gehalt, von der Art der Vorhydrierung abhängt.

Die Höhe der Aufhydrierung in der Vorhydrierstufe hat zwar einen gewissen Einfluß auf die Klopffestigkeit des Benzins der 6434-Stufe, tritt aber weit zurück gegenüber jenem, den die Zusammensetzung des Rohstoffes ausübt. So wird das Verflüssigungsprodukt aus Steinkohle mit Tonerde- γ -Kontakt (8376), der besonders stark aufhydriert, das Braunkohlenteermittelöl mit 6434 und die Braunkohleverflüssigung mit 5058/7846 vorhydriert.

Die Reihenfolge der Oktanzahlkurven (mit Ausnahme von Reitbrooköl) entspricht im wesentlichen einer Ordnung der vorbehandelten Ausgangsprodukte nach ihrem Wasserstoffgehalt bzw. nach dem Gehalt an ringförmigen Strukturelementen.

Deutung der Oktanzahlen nach der Zusammensetzung der Benzine.

In Diagramm II sind die Prozente der Paraffine, Naphthene und Aromaten der 20-Benzinfraktionen aufgetragen. Die Prozentzahlen für Ungesättigte bewegen sich bei allen Produkten und Fraktionen zwischen 0,5 - 2,5 und sind deshalb weggelassen.

Interessant ist, daß Benzin aus Steinkohleverflüssigung (P 1494/8376) mit der höchsten Oktanzahlkurve die niedrigste Aromatenkurve besitzt; keine Fraktion enthält mehr als 9 Gew.-% Aromaten. Die hohen Oktanzahlen lassen sich in diesem Falle auf den hohen Gehalt an Naphthenen zurückführen.

Das nach Oktanzahlqualität folgende Benzin aus Reitbrooköl (P 1538) besitzt ebenfalls keine die hohen Oktanzahlen erklärenden Aromatenmengen (bis 15 % in den höheren Fraktionen). Da auch der Naphthengehalt den übrigen Produkten gegenüber gering ist, muß seine Klopfestigkeit auf einen hohen Gehalt an verzweigten Paraffinen zurückgeführt werden, was leider nicht auf einfache Laboratoriumsmäßig brauchbare Weise geprüft werden kann.

Die guten Oktanzahlen von Benzin aus Braunkohleverflüssigung (P 1502) sind ebenfalls, wie bei Steinkohleverflüssigung, mit dem höheren Naphthengehalt zu erklären, obwohl auch, wie bei Reitbrooköl, die Aromaten einen gewissen Einfluß ausüben mögen.

Bei diesen erwähnten Produkten war keine wesentliche Aromatenwirkung zu beobachten. Bei Benzin aus Braunkohlenteermittelöl (P 1506) zeigt sich nun eine gewisse Ausnahme. Wie schon erwähnt, enthält dieses Benzin (zum Teil vermutlich infolge der etwas höheren Arbeitstemperatur) mehr Aromaten, besonders in dem Siedebereich 130-160°, als die übrigen Benzine. Dadurch ist vor allem der Knick in der Oktanzahlkurve in dem gleichen Intervall zu erklären. Es läge noch nahe, den Gesamtverlauf der Oktanzahlkurve auf den höheren Aromatengehalt zurückzuführen und zu vermuten, daß bei gleichen Aromatengehalt dieses Benzin in allen seinen Fraktionen nicht besser wäre als das aus Brauchsalöl (P 1203). Dieser Ansicht wird jedoch durch die Restbenzinoktanzahlen widerlegt. Hier scheint neben den Naphthenen noch eine gewisse Verzweigung der Paraffine die besseren Klopfseigenschaften als bei P 1203 zu bewirken. Ob und wie weit dafür die Vorhydrierung mit 6434 verantwortlich zu machen ist, muß zunächst dahingestellt bleiben.

In Diagramm II sind Oktanzahl, Restbenzinoktanzahl, Prozente Paraffine, Naphthene und Aromaten der Fraktion 140-160° aller Benzine in Abhängigkeit vom Anilinpunkt des Ausgangsproduktes aufgetragen.

Die Fraktion 140-160° wurde als besonders typisch herausgegriffen, da einerseits - im Gegensatz zu den niederen Fraktionen - die Unterschiede in den Eigenschaften bedeutend stärker sind, andererseits aber noch keine Vortäuschung schlechterer Werte durch Reste von eventuell unveränderten Anfangsfraktionen des Einspritzproduktes zu befürchten ist.

In Diagramm III findet sich die Tatsache bestätigt, daß die Oktanzahlreihenfolge nicht mit der Anilinpunktreihenfolge der Produkte übereinstimmt, ferner zeigt sich, daß die Restbenzinoktanzahlen die durch die Grundoktanzahlen gegebene Ordnung beibehalten. Einen Unterschied bringt diese Betrachtung jedoch in die oben erwähnte Reihenfolge: Benzin aus Braunkohlenteermittelöl besitzt in Fraktion 140-160° eine (oben durch den Aromatengehalt erklärte), höhere Grundoktanzahl als Braunkohleverflüssigungs-Benzin und eine, allerdings nur um 0,7 höhere Restbenzinoktanzahl.

Tabelle 1.

Produkt	Gruppe	Erdsöl	Erdsöl	Braunkohle	Steinkohle	Braunkohle
	Bezeichnung	P 1203 180-330° Bruchsaler Gasöl v. 3.11.41	P 1338 180-330° Reithbrock- Gasöl v. 25.2.42	P 1506/ 6434/ E-Mittelöl aus Braun- kohlentee a+s-M'Ol, Magdeburg v. 8.1.42	P 1494/ 8976 >175° Steinkohle verflüssig. v. Ka 804, vorhydr. in Ka 501 v. 15.10.41	P 1502 >150° 5058/7846 Abstreifer Leuna v. 8.1.42
Spez. Gew./20°		0,809	0,846	0,832	0,878	0,848
Anilinpunkt		67,5	55,5	50,0	49,5	46,5
Stickstoff %		0,012	0,007	0,009	0,004	0,008
" mg/Ltr.		--	12,6	48,0	--	3,1
Phenole		--	--	1,43	>0,02	0,9
Siedebeginn		163	167	188	203	174
- 200°		18	5	9	--	23
- 225°		32	20	42	25	45
- 250°		49	39	63	50	65
- 275°		69	64	82	76	82
- 300°		88	85	92	92	92
- 325°		99	96	--	99	--
Siede l.		325	330	318	325	318

Tabelle 2.

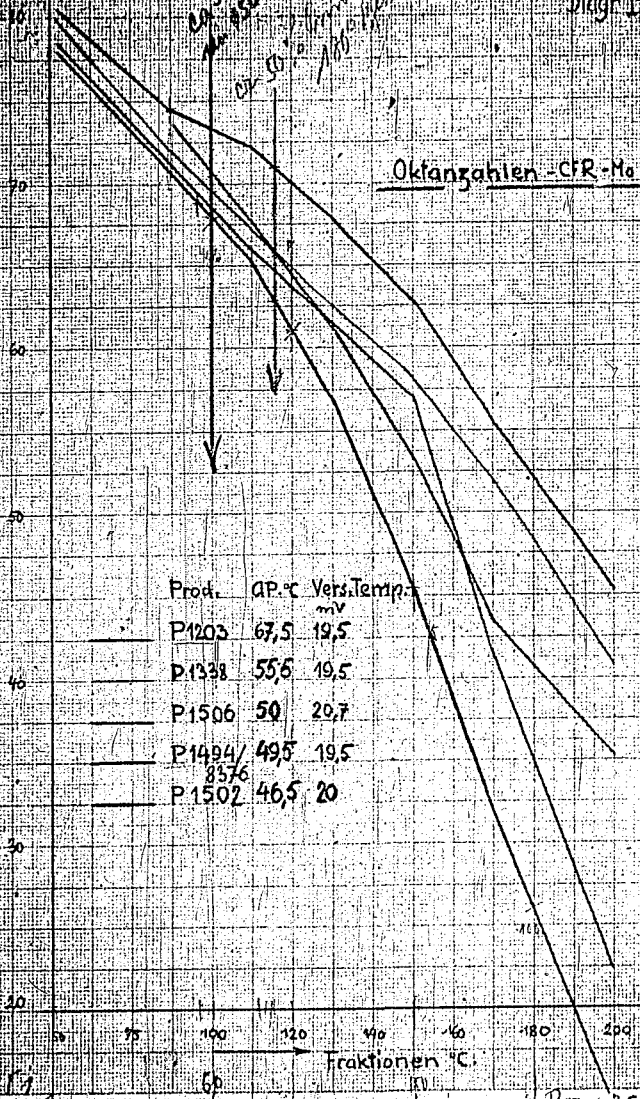
300035

Produkt.	1203	1338	1506	1494/8376	1502
A.P.	67,5	55,5	50	49,5	46,5
Spez. Gew.	0,809	0,846	0,832	0,878	0,846
SB / SE	163/325	187/330	188/318	203/325	174/318
H Me/Ln	- / 0,012	12,6/0,007	48/0,009	- / 0,004	3,1/0,008
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	200	250	250	250	200
Temperatur	19,5/382	19,5/382	21/408	19,5/382	20/392
Ofen / Ofenblatt	2/4367	6/4548	2/4480	7/4353	4/4481
Spez. Gew. d. Anfalls	0,733	0,755	0,754	0,745	0,766
Bi-Konzentr. bis 100°	47/148	46/160	43/159	59/145	48/159
Leistung	0,87	0,86	0,58	0,80	0,70
% V/Bi + V	19,5	15,4 ?	24,1	19,2	21,2
% O ₄ im Gas/1. O ₄ i. O ₄	70/70	78/64	-/-	-/-	76/77
Anteil: Spez. Gew.	0,704	0,718	0,718	0,731	0,738
A.P. I/II	59/63	53/61	51/60	51/53	47/56
% - 70	21	6	12	11	3
% - 100	60	49 (1)	56	61	43 (1)
Paraffine	70	63	59	42	48
Naphthene	23	27	29	54	40
Aromaten	6	10	11	3	11
Ungesättigte	1	1	1	1	1
O.Z. Mot./0,12	69,2/89,8	71,4/87,8	72,5/90,0	75,0/93,5	68,8/90
Restbenzin % - 100°	66	50	58	68	--
Re/Par.	27/72	31/69	34/66	56/42	--
O.Z. Mot./0,12	64,5/87,5	67/87,4	67/86,7	73/90	--
Fraktion: 75-100°					
A.P. I/II	55/59	53/60	49/57	47/50	47/54
Aromaten	6	8	10	4	9
O.Z. Mo/0,12	71/-	72/-	71,0/90,5	74,7/90,0	73,6/92,3
Restbi. " " "	-/-	70,8/-	69,8/-	--	71,4/90,5
Fraktion: 140-160°					
A.P. I/II	56/65	49/63	40/62	48/55	44/58
Aromaten	12	16	26	9	16
O.Z. Mo/0,12	45,5/-	58,4/-	57/77,5	62,4/81,5	53,2/78,0
Restbi. " " "	29,0/-	48,0/-	45,2/-	geschätzt 56/-	44,5/69,7

000036
Diagram

ca 50%
ca 45%
ca 50%
180

Oktan Zahlen - C₈R - Mo



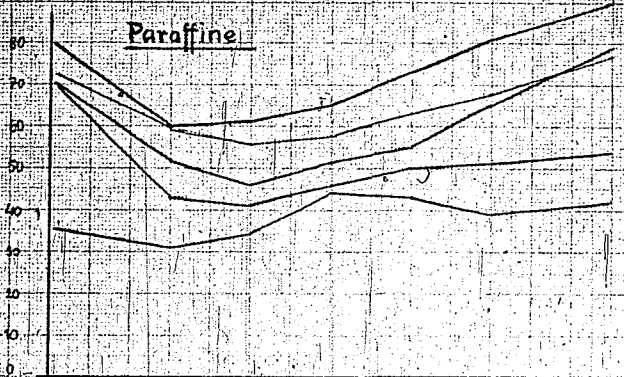
Prod.	AP. °C	Vers. Temp. °C
P1203	67,5	19,5
P1338	55,6	19,5
P1506	50	20,7
P1494/	49,5	19,5
8576		
P1502	46,5	20

207/15

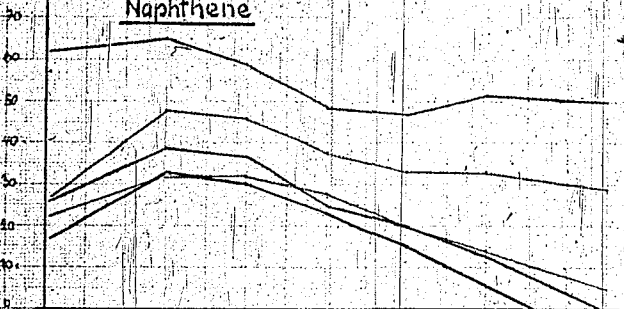
200037

Diagn. II

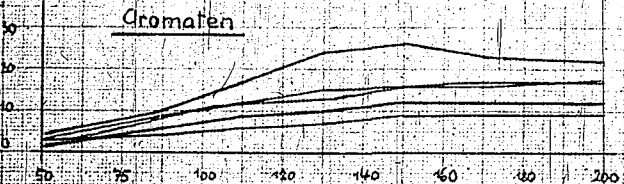
Paraffine



Naphthene



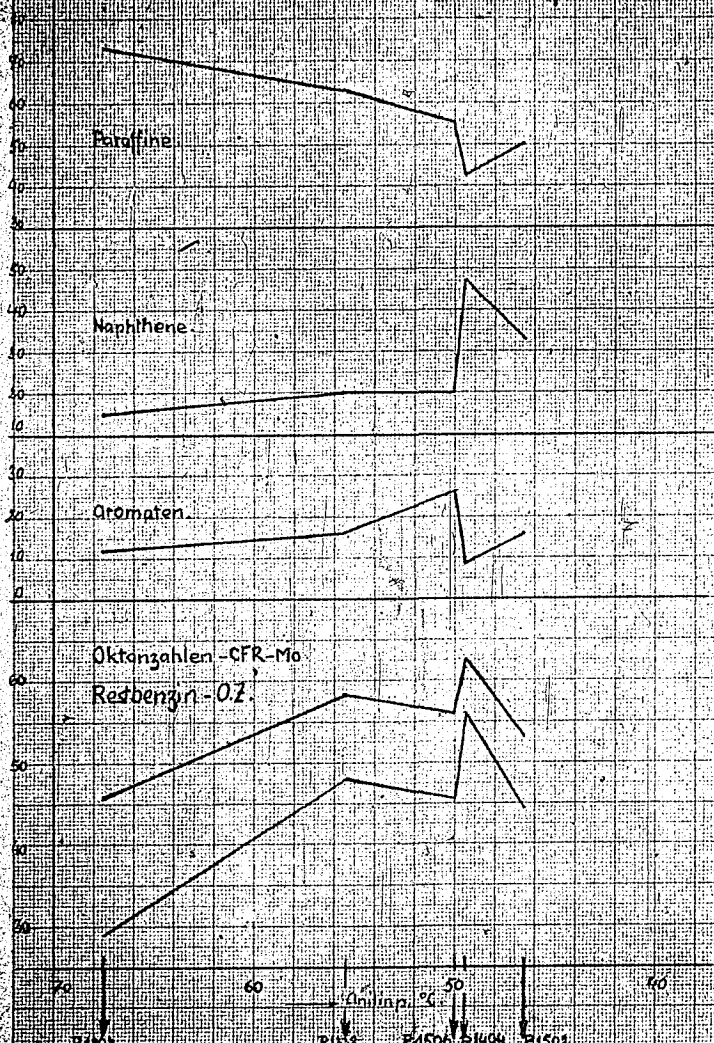
Aromaten



200038

Fraktionen 140-160°.

Diagr. III



Paraffine

Naphthene

Aromaten

Oktanzahlen-CFR-Mo

Resbenzin-OZ

Anilin p. %

100015
 P. Erdölindustrie-Aktien-Gesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.
 DIN - Form A 4.T (210/297 mm)

Rotten, 0.5.12/1