

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. —

349

710000844

5042-71a

Dr. Kaufmann

Flugbenzin

durch katalytisches Kracken

3040a

HAUPTLABORATORIUM
Abtlg. Versuchslabor.
Ber.Nr. 349/42

Leuna Werke, Juli 1942

710000845

Geheim!

- ~~1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.~~
- ~~2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.~~
- ~~3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.~~

Dr. Kaufmann

Flugbenzin durch katalytisches Cracken

710000846

Inhaltsverzeichnis

| | <u>Seite</u> |
|--|--------------|
| <u>Einleitung</u> | 3 |
| <u>Festbettverfahren</u> | 3 |
| Apparatur | 3 |
| Kontakte | 4 |
| "Produktverteilung" | 5 |
| Qualität des KK-Benzins | 7 |
| Kontaktregeneration | 8 |
| <u>Schleuskontakt-Verfahren</u> | 8 |
| <u>Staubkontaktverfahren in der Gasphase</u> | 9 |
| <u>Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase</u> | 10 |
| <u>Ausblick</u> | 10 |

Einleitung

Der vorliegende Bericht soll einen zusammenfassenden Überblick über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete des katalytischen Krackens im Versuchslabor Leuna während der letzten 2 Jahre geben und stellt eine Ergänzung des Berichtes von Dr. Kaufmann und Dr. Woerner, "Über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen" (März 1939), auf den heutigen Stand dar.^{x)}

Zuvor soll kurz die Entwicklung des katalytischen Krackens in Amerika, wie sie uns bis jetzt bekannt geworden ist, skizziert werden.

In den USA wurde zunächst das Houdry-Verfahren, insbesondere zur Herstellung von Autobenzin aus Rohölen, entwickelt. Ein Arbeitscyclus von 30 - 36 Minuten teilt sich in eine Krack- und Kontaktregenerationsperiode von je 10 - 12 Minuten, dazwischen liegen zwei Spülperioden von je 5 - 6 Minuten. Ein technisches Charakteristikum ist die Art der Wärmeabfuhr bei der stark exothermen Kontaktwiederbelebung durch direkte Kühlung mit einer umlaufenden Salzschnmelze. Bis 1941 waren ungefähr 15 Anlagen mit einem Jahresdurchsatz von rund 6 1/2 Mill. Tonnen Öl in Betrieb genommen worden.

Einen technisch anderen Weg geht die Standard Oil-Gruppe. Produktionsanlagen sind noch nicht in Betrieb, zumal ihre ursprünglichen Konstruktionen, die auf Festbettkontakt basierten, ad acta gelegt wurden. Wie 1942 bekannt wurde, planen sie jetzt technische Anlagen, die die Anwendung von staubförmigem Kontakt als Grundlage haben. Irgend welche Einzelheiten über die hierbei zugrunde liegende Arbeitsweise sind uns nicht bekannt geworden.

In Leuna wurden die Arbeiten über das KK-Verfahren 1938 aufgenommen, und kurz vor Kriegsbeginn wurde ein eingehender Erfahrungsaustausch mit der Standard Oil und Kellogg Co. gepflogen. Seit Kriegsausbruch ist die Zielsetzung unserer Arbeiten auf die Anwendung des katalytischen Krackens zur Herstellung von Flugbenzin abgestellt.

Bis heute wurden 4 verschiedene Ausführungsformen des katalytischen Krackens bearbeitet, die durch die Art der Katalysatoranwendung gekennzeichnet sind:

1. Festbettverfahren
2. Schleusverfahren
3. Staubkontaktverfahren in der Gasphase
4. " " " " Flüssigphase

Die vier Verfahren, von denen das erste einen diskontinuierlichen Prozeß darstellt, die anderen drei kontinuierlich durchgeführt werden, werden im folgenden näher beschrieben.

Festbettverfahren

Apparatur

Zur Durchführung der Versuche benutzten wir zunächst die in dem bereits zitierten Bericht ausführlich beschriebenen Apparaturen, die nur unwesentlich abgeändert bzw. verbessert zu werden brauchten. Darüber hinaus dienen unbeheizte Ofen von 10,50 und 100 l Kontaktinhalt zur weiteren Entwicklung der Arbeitsweise,

x) An der Durchführung der Arbeiten sind beteiligt:
Dr. Welz, Dr. Müller, Dr. Kosterhon (Kontakttherstellung), Dr. Hartmann,
Dr. Pobloth, Dr. Legutke

710000846

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung

3

Festbettverfahren

3

Apparatur

3

Kontakte

4

"Produktverteilung"

5

Qualität des KK-Benzins

7

Kontaktregeneration

8

Schleuskontakt-Verfahren

8

Staubkontaktverfahren in der Gasphase

9

Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase

10

Ausblick

10

Einleitung

Der vorliegende Bericht soll einen zusammenfassenden Überblick über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete des katalytischen Krackens im Versuchslabor Leuna während der letzten 2 Jahre geben und stellt eine Ergänzung des Berichtes von Dr. Kaufmann und Dr. Woerner, "Über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen" (März 1939), auf den heutigen Stand dar.^{x)}

Zuvor soll kurz die Entwicklung des katalytischen Krackens in Amerika, wie sie uns bis jetzt bekannt geworden ist, skizziert werden.

In den USA wurde zunächst das Houdry-Verfahren, insbesondere zur Herstellung von Autobenzin aus Rohölen, entwickelt. Ein Arbeitscyclus von 30 - 36 Minuten teilt sich in eine Crack- und Kontaktregenerationsperiode von je 10 - 12 Minuten, dazwischen liegen zwei Spülperioden von je 5 - 6 Minuten. Ein technisches Charakteristikum ist die Art der Wärmeabfuhr bei der stark exothermen Kontaktwiederbelebung durch direkte Kühlung mit einer umlaufenden Salzschnmelze. Bis 1941 waren ungefähr 15 Anlagen mit einem Jahresdurchsatz von rund 6 1/2 Mill. Tonnen Öl in Betrieb genommen worden.

Einen technisch anderen Weg geht die Standard Oil-Gruppe. Produktionsanlagen sind noch nicht in Betrieb, zumal ihre ursprünglichen Konstruktionen, die auf Festbettkontakt basierten, ad acta gelegt wurden. Wie 1942 bekannt wurde, planen sie jetzt technische Anlagen, die die Anwendung von staubförmigem Kontakt als Grundlage haben. Irgend welche Einzelheiten über die hierbei zugrunde liegende Arbeitsweise sind uns nicht bekannt geworden.

In Leuna wurden die Arbeiten über das KK-Verfahren 1938 aufgenommen, und kurz vor Kriegsbeginn wurde ein eingehender Erfahrungsaustausch mit der Standard Oil und Kellogg Co. gepflogen. Seit Kriegsausbruch ist die Zielsetzung unserer Arbeiten auf die Anwendung des katalytischen Krackens zur Herstellung von Flugbenzin abgestellt.

Bis heute wurden 4 verschiedene Ausführungsformen des katalytischen Krackens bearbeitet, die durch die Art der Katalysatoranwendung gekennzeichnet sind:

1. Festbettverfahren
2. Schleusverfahren
3. Staubkontaktverfahren in der Gasphase
4. " " " " Flüssigphase

Die vier Verfahren, von denen das erste einen diskontinuierlichen Prozeß darstellt, die anderen drei kontinuierlich durchgeführt werden, werden im folgenden näher beschrieben.

Festbettverfahren

Apparatur

Zur Durchführung der Versuche benutzten wir zunächst die in dem bereits zitierten Bericht ausführlich beschriebenen Apparaturen, die nur unwesentlich abgeändert bzw. verbessert zu werden brauchten. Darüber hinaus dienen unbeheizte Öfen von 10, 50 und 100 l Kontaktinhalt zur weiteren Entwicklung der Arbeitsweise,

x) An der Durchführung der Arbeiten sind beteiligt:
Dr. Welz, Dr. Müller, Dr. Kosterhon (Kontakt Herstellung), Dr. Hartmann,
Dr. Pobloth, Dr. Legutke

710000848

insbesondere zum Studium der wichtigen Kontaktwiederbelebung. Ein halbtechnisches 1 obm-Versuchsaggregat steht kurz vorm Anfahren.

Kontakte

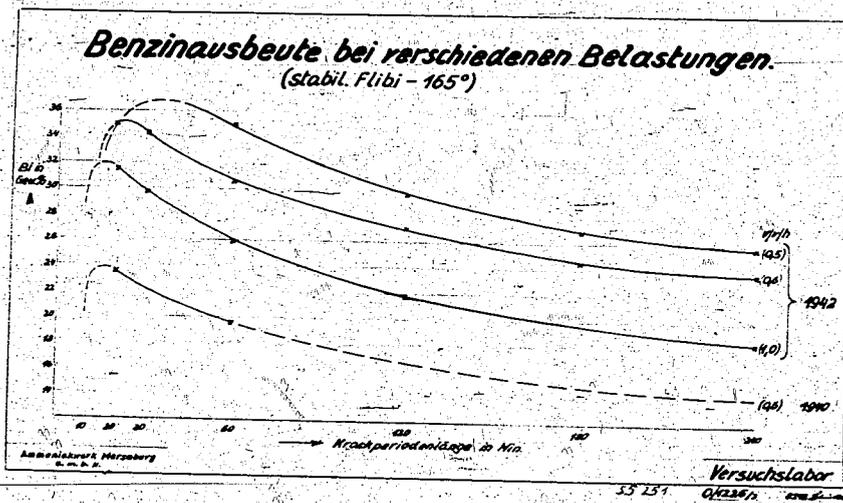
Das Festbett-Kracken ist bisher am eingehendsten bearbeitet worden. Das Ziel der Flugbenzinherstellung schloß eine Anwendung von natürlichen, aktivierten Erden und von synthetischen Kontakten auf Basis Magnesiumsilikat aus. Es erwiesen sich lediglich reine Al_2O_3 - SiO_2 -Kontakte ohne Zusätze anderer Metalle oder deren Oxyde als geeignet.

Die sehr umfangreichen Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet sind zu einem gewissen Abschluß gekommen.

Der jetzt verwendete Krackkontakt liegt mit seinem Molverhältnis von Al_2O_3 : SiO_2 wie 1 : 9 außerhalb des von Houdry beanspruchten Bereiches und ist durch die Art seiner Herstellung besonders gekennzeichnet. Die Aktivität dieses Kontaktes konnte im Laufe des letzten Jahres ganz erheblich gesteigert werden. Im Gegensatz zu den natürlichen Erden sind die synthetischen Aluminiumsilikat-Kontakte empfindlich gegen Wasserdampf, worauf in dem eingangs erwähnten Bericht bereits hingewiesen wird und worauf hier im Zusammenhang mit der Regeneration noch näher eingegangen werden soll.

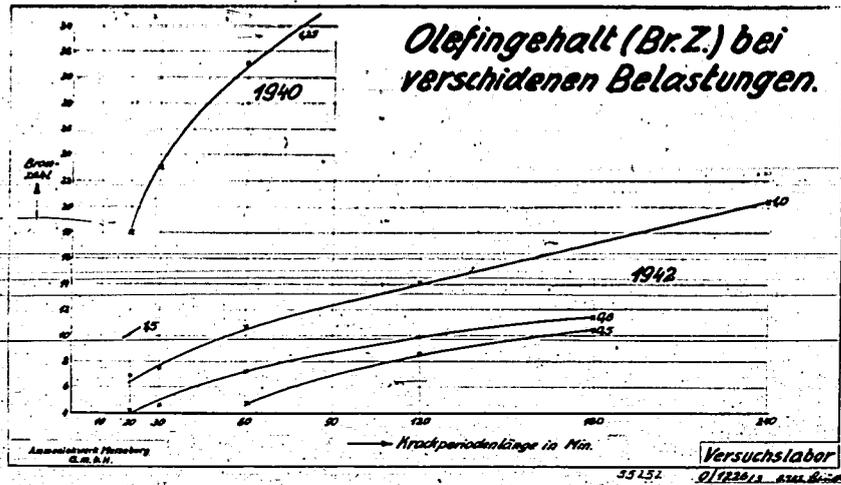
Den Fortschritt von 1940 auf den heutigen Stand durch die wesentliche Aktivitätssteigerung des Kontaktes zeigt Tafel 1.

Tafel 1



Fahrweisen von 1 - 3 Stunden jetzt gegenüber 20 - 30 Minuten früher ergeben immer noch höhere Benzinausbeuten als damals. Gleichzeitig mit der Steigerung der Aktivität ist eine Verbesserung der Qualität des entstandenen Benzins verbunden, was durch Tafel 2 veranschaulicht wird.

Tafel 2



Die Benzinqualität, die hier lediglich durch die Bromzahl, entsprechend dem vorhandenen Olefingehalt, ausgedrückt ist, wurde dadurch erheblich verbessert, daß die Bromzahl auf einen Bruchteil von früher herabgesetzt werden konnte.

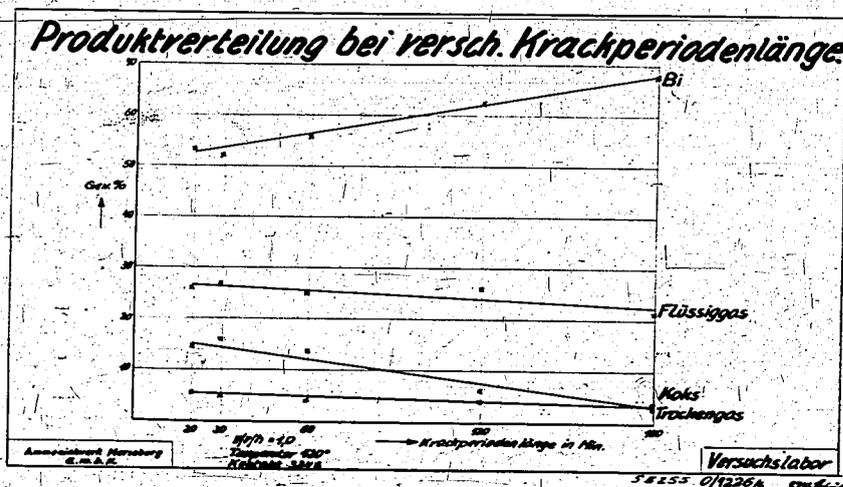
Die Kurven von Tafel 1 und 2 zeigen weiterhin deutlich den Einfluß der Periodenlänge und der Belastung sowohl auf Benzinbildung wie auf Qualität des Benzins: Verlängerung der Perioden und Erhöhung der Belastung wirken sich aus in Verminderung des Benzinumsatzes, Erhöhung des Olefingehaltes und selbstverständlich auf Art und Menge der übrigen entstehenden Reaktionsprodukte.

"Produktverteilung"

Die Crackreaktion ist schwach endotherm: etwa 20 - 30 Kalorien/kg Einsatzprodukt. Die niedrige Wärmetönung erlaubt eine leichte Durchführung in unbeheizten Ofeneinheiten. Maßgebend für die Art und Verteilung der insgesamt entstehenden Reaktionsprodukte ("Produktverteilung") ist die Wahl von Crackperiodenlänge (Tafel 3), Belastung (Tafel 4), Temperatur (Tafel 5) und Ausgangsöl.

Die entstehenden Reaktionsprodukte, wie stabilisiertes Bi (bis 165°), Flüssiggas, Trockengas und Koks, sind in den folgenden Tafeln 3 - 5 gleich 100 gesetzt.

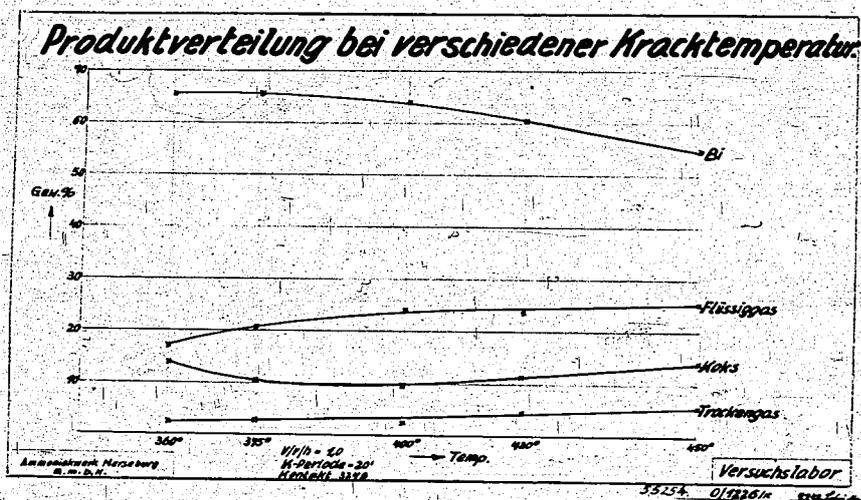
Tafel 3



Tafel 4



Tafel 5



Steigende Belastung und wachsende Krackperiodenlänge verbessern die Produktverteilung, während sie durch steigende Kracktemperatur verschlechtert wird. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß, wie Tafel 1 zeigt, der absolute Umsatz mit steigender Belastung und wachsender Krackperiodenlänge fällt, bei steigender Temperatur sich jedoch erhöht.

Das Durchschreiten eines Minimums der Kokskurve in Tafel 5 läßt sich dadurch erklären, daß bei zu niedriger Temperatur noch nicht verdampfte Ölanteile auf den Kontakt gelangen und so zu einer höheren Koksabscheidung führen. Zwischen 380 und 420°, der optimalen Spalttemperatur, durchläuft die Kurve ihren niedrigsten Stand.

Welche Krackbedingungen im einzelnen Falle gewählt werden, hängt außerdem noch von der Art des Ausgangsöles ab und muß durch Versuche bestimmt werden. Am besten lassen sich mehr naphthenische Öle spalten, rein paraffinische geben schlechte Benzinausbeuten mit ungünstiger Produktverteilung.

Techn. Büro
Me 22 Ruf 8561

710000851

Fahrweisen auf maximale Bi-Ausbeute.

Ausgangsl: Rumänisches gemischtbasisches Gasöl > 165° (d₂₀ = 0,860)

| Temp. | Fahrbedingungen | Ausbeute in Gew. % | | | | Bi.- Kennzahlen | | | Rostöl-Kennzahlen | | Verhältnis Koks zu Kontakt | | | | | |
|-------|--|-----------------------------------|-------------|-------------|--------------------|-----------------|-------------|-----------|-------------------|------------|----------------------------|--------------------|---------------------|-------|-----------|---------|
| | | Bi. bis 165° (Dampfdruck 0,4 atü) | Fliefig-Gas | Trocken-Gas | Koks-Abscheidungen | Rent-Bi > 165° | Oktaur-zahl | Bros-zahl | Anilin-Punkt | Cetan-zahl | Dichte | 6 Koks / 1 Kontakt | Gew. Koks / Kontakt | | | |
| 420° | Belastung 1,0 v/h Krackperiode in Minuten 20 | 30 | 12 - 14 | 1,5 - 2 | 5 - 6 | 48 - 50 | 78 | 6,5 | 43,2 | 24,4 | 0,721 | 32,0 | 33,8 | 0,875 | 14,3-17,2 | 2 - 2,4 |
| 420° | Belastung 0,6 v/h Krackperiode in Minuten 60 | 30 | 13 - 14 | 2 - 2,5 | 4 - 4,5 | 48 - 50 | 78 | 6,8 | 43,0 | 25,3 | 0,724 | 32,5 | 34,0 | 0,877 | 20,6-23,2 | 2,6-3,2 |
| 420° | Belastung 0,5 v/h Krackperiode in Minuten 120 | 30 | 13,5-14,5 | 2,5 | 3 - 3,5 | 49 - 50 | 78 | 8,2 | 43,2 | 26,9 | 0,729 | 35,0 | 35,0 | 0,882 | 25,8-30,1 | 3,6-4,2 |
| 420° | Belastung 0,4 v/h Krackperiode in Minuten 180 | 30 | 14 - 15 | 2,7 | 2,7-3 | 50 | 78 | 6,6 | 39,1 | 26,8 | 0,732 | 36,5 | 35,6 | 0,883 | 27,9-31,0 | 3,9-4,3 |

Versuchsprotokoll

Die nebenstehende Tabelle zeigt nochmals Produktverteilung und Qualitätsangaben der entstandenen flüssigen Reaktionsprodukte bei gleichhoher Benzinbildung/ Durchgang für verschiedene Belastungen und Periodenlängen. Man sieht z.B., daß eine Verlängerung der Crackperiode bei gleichzeitiger Senkung der Belastung ein Sinken der Koksbildung zur Folge hat, wodurch das wichtige Zeitenverhältnis Produktion : Nichtproduktion wesentlich günstiger wird. Auch sei noch auf das Ansteigen der Cetanzahl des Restöles hingewiesen, was für dessen Weiterverwendung als Dieselöl naturgemäß wichtig ist.

Die durchschnittliche Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Flüssig- + Trockengas zeigt die folgende Tabelle.

| | | | |
|---|---|----|------------|
| H ₂ | = | 1 | Gew. % |
| CH ₄ | = | 2 | " " |
| C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ | = | 6 | " " |
| C ₃ H ₆ | = | 8 | " " |
| C ₃ H ₈ | = | 19 | " " |
| n+i C ₄ H ₈ | = | 5 | " " |
| n C ₄ H ₁₀ | = | 10 | " " |
| i C ₄ H ₁₀ | = | 49 | " " |
| | | | 100 Gew. % |

Danach beträgt der Anteil der C₁=C₂-Kohlenwasserstoffe einschließlich Wasserstoff nur rund 10 % vom Gesamtgas.

Im Hinblick auf die Herstellung von Alkylatbenzin ist wichtig, daß das i-Butan mit rund 50 % an der Zusammensetzung des Gesamtgases oder mit 77 % an der des Gesamtbutans beteiligt ist.

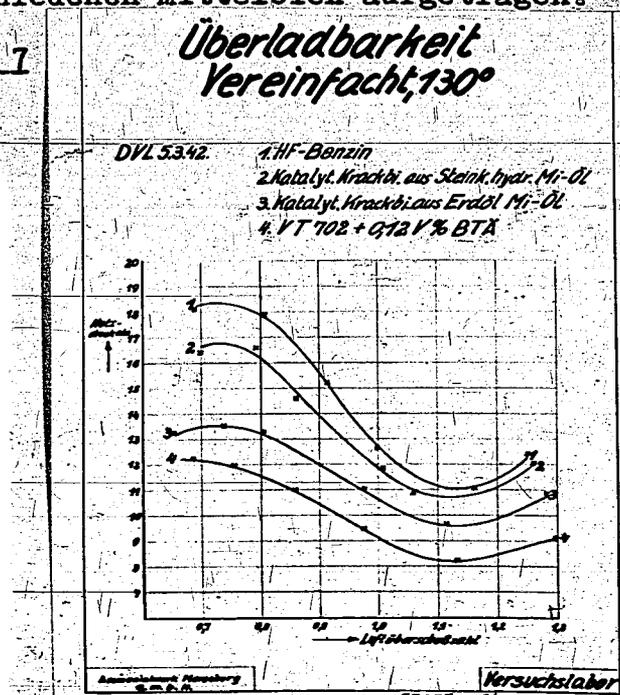
Qualität des KK-Benzins

Die Qualität des KK-Benzins wird, wie schon erwähnt, durch die Fahrbedingungen beeinflusst. Und zwar verschlechtern höherer Durchsatz, steigende Temperatur und längere Crackperiodendauer das Benzin. Für Benzin aus Erdöl liegt der Olefingehalt etwa zwischen 5 - 10 %. Die Lagerbeständigkeit ist gut. Der Aromatengehalt beträgt etwa 20 - 25 Vol. % und die OZ MM. 76 - 78, mit 0,12 % Blei etwa 90.

Für Benzine aus Braun- und Steinkohlenhydrieremittelölen liegen die Aromatengehalte höher, bei 30 %, und die Olefingehalte niedriger, zwischen 2 - 5 %. Die Lagerbeständigkeit ist ebenfalls gut. Die Oktanzahlen liegen bis 3 Einheiten höher.

Zu der wichtigen Frage der Überladbarkeit sind auf der folgenden Tafel Klopfgrenzkurven für KK-Benzine aus zwei verschiedenen Mittelölen aufgetragen.

Tafel 7



Zum Vergleich dienen ein HF-Benzin als Vertreter eines Hochleistungsbenzins und ein B4-Flugbenzin. Die Aromatengehalte dieser 4 Benzine sind folgende:

| Kurve | Benzin | Arom. Geh. |
|-------|---|------------|
| 1 | HF-Bi | 50 % |
| 2 | KK-Bi aus Steinkohle- Hydr.-Mittelöl | 30 % |
| 3 | KK-Bi aus rum. Erdöl- Mittelöl | 22 % |
| 4 | VT-702 | ~10 % |

Die Kurven zeigen, daß der Aromatengehalt von ausschlaggebendem Einfluß auf die Lage der Klopfgrenzkurven ist, und daß man bei KK-Benzinen aus Steinkohlenhydr.-Mittelöl Qualitäten erreicht, die denen von HF-Benzinen nahe kommen. Trotzdem das KK-Benzin aus rum. Erdöl einen doppelt so hohen Aromatengehalt hat wie das B4, ist die Lage der Kurve 3 doch nur um wenig mehr als 1 Atm. besser. Zahlreiche weitere überlademäßig geprüfte KK-Benzine der verschiedensten Herkunft haben uns zu der Ansicht gebracht, daß beim katalytischen Kracken für das im Verhältnis zu seinem gesättigten Charakter immerhin gute Klopfverhalten des Benzins im Überlademotor weniger eine etwa besonders starke Verzweigung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe, die zwar stattfindet, die Hauptsache bildet, als vielmehr die Menge der neugebildeten Aromaten. Hierfür ist die Art des Ausgangsproduktes von ausschlaggebender Bedeutung. Auch die Qualität des nicht aromatischen Anteiles des Krackbenzins ist weniger durch den Krackvorgang selbst als durch den chemischen Aufbau des Ausgangsöles bedingt.

Kontaktregeneration

Das wichtige Verhältnis von Reaktionszeit : Regenerations- einschließlich Spülzeit wird bestimmt durch die Höhe der Koksabscheidungen auf dem Kontakt (s.a. Tab., Blatt 6) und die für die Regeneration selbst gewählten Bedingungen. Die Verbrennungswärme des Kokes wird bei unserer Arbeitsweise allein durch das Regenerationsgas abgeführt. Hierzu sind Gasmengen von 3000 - 5000 l Gas/l Kontakt erforderlich. Die Höchsttemperatur des Kontaktes darf 550° nicht übersteigen, da sonst die Aktivität geschädigt wird. Konstruktiv führt die Anwendung so hoher Regenerationsgasmengen zu Mehrschichtenöfen. Die Kontaktschichten werden bei der Reaktion hintereinander und bei der Regeneration parallel geschaltet, um den Widerstand für das Gas zu erniedrigen. Nach Vorversuchen in einem 100 l Ofen liegt das Verhältnis von Reaktions- : Wiederbelebungszeit zwischen 1 : 1 bis 1 : 3, je nach den Fahrbedingungen, die ihrerseits nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu ermitteln sind.

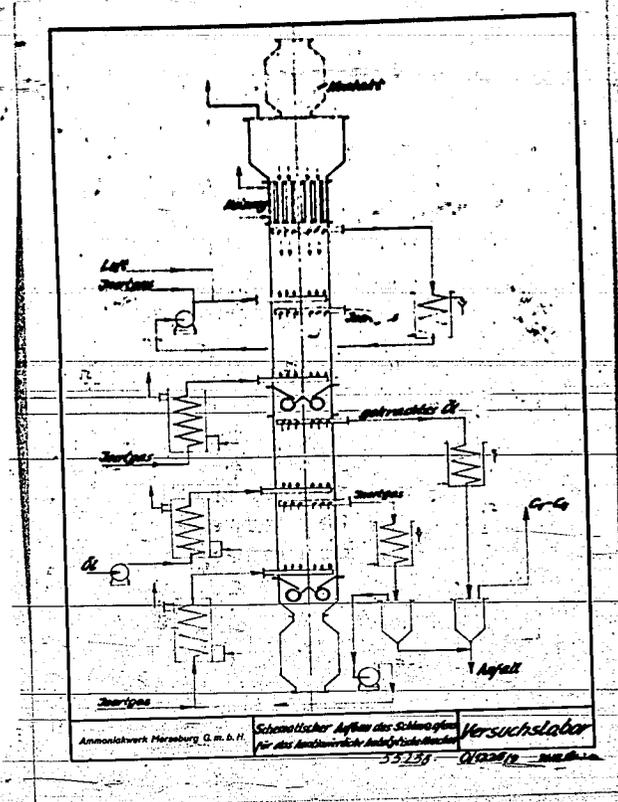
Ein wichtiger Gesichtspunkt für die Regeneration ergibt sich aus der Wasserdampfempfindlichkeit des Kontaktes. Nach der ungefähren Zusammensetzung C1H1 der koksartigen Abscheidungen entsteht bei der Regeneration Wasserdampf. Da andererseits die hohen Regenerationsgasmengen eine Regeneration im Kreislauf erfordern, kann ohne zwischengeschaltete Kondensation der Wassergehalt im Kreislaufgas bis rund 15 % ansteigen und die Aktivität des Kontaktes schädigen. Aus diesem Grunde ist eine Abscheidung des Wasserdampfes durch Kühlung erforderlich, was die Regeneration wirtschaftlich stark belastet.

Schleuskontakt-Verfahren

Wie bereits erwähnt, war es gelungen, die Aktivität des Katalysators wesentlich zu steigern. Durch eine besondere Maßnahme bei seiner Herstellung wurde vor über einem Jahr eine unerwartet hohe mechanische Festigkeit dieser Katalysatoren erreicht. Außerdem konnten die Erfahrungen in der Verformung zu Kugeln von dem T 52-Verfahren her auf diese Katalysatormasse angewendet und so kleine regelmäßige Kontaktkugeln von außergewöhnlicher Abriebfestigkeit erhalten werden. Diese beiden notwendigen Voraussetzungen gaben uns Veranlassung, das schon immer interessierende kontinuierliche Kracken mit wanderndem Kontakt ernstlich ins Auge zu fassen. Für Versuche

nach diesem Prinzip wurde ein halbertechnischer Ofen entwickelt, den die folgende Zeichnung zeigt.

Tafel 8



Die Kontaktkugeln durchlaufen nacheinander eine Regenerations-, Spül- und Reaktionszone. Der Regenerationszone ist ein Röhrenaufheizter vorgeschaltet, in dem der vom Ofenausgang kommende, inzwischen etwas abgekühlte Kontakt wieder auf Zündtemperatur aufgeheizt wird und in dem ein Teil der Verbrennung des Kokes mit Regenerationsgas stattfindet, das aus dem Kreislauf der eigentlichen Regeneration heraus nach oben geleitet wird. Da die wasserstoffhaltigen Anteile des Kokes zu allererst abbrennen, würde somit eine Schädigung des Kontaktes durch Wasserdampf auch bei heißem Kreislaufgebläse nicht stattfinden. Nach durchlaufener Spülzone werden die Kontaktkugeln durch eine Doppelschleuse in den Reaktionszone gefördert. Nachdem sie diesen durchwandert haben, werden anhaftende Öl- und Benzinreste in einer Spülzone entfernt und der Kontakt durch eine zweite Doppelschleuse aus dem Ofen ausgetragen. Durch Einstellung bestimmter Drücke in den einzelnen Zonen wird verhindert, daß die verschiedenen Gasströme ineinander gefahren werden. Der Versuchsofen ist seit über vier Monaten in Betrieb. Während dieser Zeit haben sich Störungen an den Schleusen nicht gezeigt.

In zahlreichen Versuchen wurde bestimmt, daß der Kontaktabrieb nur 2 - 3 kg Kontakt/to erzeugten Benzins beträgt.

Bei ungefähr gleichen Benzinausbeuten und gleicher Benzinqualität wie beim Festbettverfahren zeigt auch diese Arbeitsweise genügende Anpassungsfähigkeit an die verschiedenen Ausgangsöle. Durch Veränderung der Dauer der Reaktionsperiode, d.h. hier durch schnelleres oder langsames Durchschleusen des Kontaktes, sowie durch verschieden hohe Belastung ist es möglich, die auf dem Kontakt abgeschiedene Koks menge ungefähr gleichhoch zu halten, sodaß bei einer bestehenden Anlage stets die gleichen Betriebsverhältnisse, namentlich hinsichtlich der Regeneration, aufrecht erhalten werden können. Das Schleusenverfahren zeigt gegenüber dem Festbettverfahren den Vorteil der kontinuierlichen Fahrweise, sowie des Wegfallens sämtlicher heißen Umschaltventile und der zusätzlichen Apparatur zu deren automatischen Betätigung.

Staubkontaktverfahren in der Gasphase

In letzter Zeit wurden die Arbeiten zur Durchführung des katalytischen Crackens mit staubförmigem Kontakt in der Dampfphase wieder aufgenommen, nachdem es ge-

710000855

lungen war, die Arbeitsweise so zu gestalten, daß auch auf diesem Wege ein gutes Flugbenzin herstellbar ist, wenn eine genügend hohe Kontaktstaub-Konzentration im Reaktionsraum aufrecht erhalten wird. Der Anreiz zur intensiven Weiterbearbeitung des Staubverfahrens ist unbedingt gegeben durch die sicher erreichbare Vereinfachung einer technischen Anlage. In letzter Zeit angestellte Versuche geben recht günstige Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute, Qualität, Produkt-Verteilung und dgl. Jedoch sind wir apparativ noch zu weit entfernt von einer Übertragung in den großtechnischen Maßstab, so daß es verfrüht wäre, zur Zeit schon eingehende Angaben über diese Arbeitsweise zu machen.

Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase

Über dieses Verfahren liegt ein abgeschlossener Bericht von Dr. Kaufmann und Dr. Welz vor x). Der Vollständigkeit halber sei hierzu nur zusammenfassend folgendes angeführt.

Bei diesem kontinuierlichen Verfahren wurde zum Aufheizen und als Reaktionsraum lediglich eine Druckschlange benutzt, deren Volumen infolge sehr hoher möglicher Durchsätze klein gehalten werden konnte. Das Öl wurde mit 3 - 10 % Kontakt angefeuchtet, bei etwa 450 - 500° und 40 - 100 Atm. Druck und einer Belastung von 20 - 30 kg pro Schlangenvol. und Stunde verarbeitet. Als Kontakt wurden damals natürliche Erden verwendet. Gegenüber dem rein thermischen Crackverfahren findet hier kaum eine höhere Aufspaltung statt, wohl aber demgegenüber eine wesentliche Qualitätsverbesserung des erhaltenen Spaltbenzins. Diese Arbeitsweise ist besonders geeignet für reine Paraffinmittelöle, z.B. Fischer-Kogasin. Gegenüber dem katalytischen Festbettcracken zeigt sich bei solchen Ausgangsprodukten eine sehr große Verbesserung der Produktverteilung. Als hochwertige Flugbenzine kommen auf diese Weise hergestellte Produkte allerdings nicht in Frage, und deshalb ist auch das Interesse für diese Arbeitsweise zur Zeit zurückgedrängt.

Ausblick

Nachdem bisher eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse über das katalytische Cracken gegeben wurde, sollen im folgenden einige Möglichkeiten aufgezeigt werden, die sich z.B. für eine Erdölaufarbeitung bei Anwendung des katalytischen Crackens ergeben, wenn es gilt, ein möglichst hochwertiges Flugbenzin zu erzeugen. Die in den nebenstehenden 4 Schematas gebrachten Zahlen erheben keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da sie zum Teil auf Schätzungen beruhen, zu denen jedoch umfangreiches Material aus zahlreichen Einzelversuchen herangezogen werden konnte.

1. Rohölaufarbeitung durch Druckdestillation, katalytisches Cracken und HF-Behandlung. Neben Flugbenzin wird hierbei viel Dieselöl, Schmieröl und Heizöl erzeugt.
2. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run-Mittelöl und HF-Behandlung. Als Hauptprodukt entsteht HF-Benzin.
3. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run-, und Sumpffphase Mittelöl und HF-Behandlung.

Es wird wesentlich mehr katalytisches Crackbenzin bei noch reichlichen Mengen HF-Benzin erhalten.

4. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run-Sumpffphase-Mittelöl- und Crack-R-Öl (mit Zwischenhaltung einer Aufhydrierung) und HF-Behandlung.

Diese Fahrweise erzeugt die größte Menge katalytisches Crackbenzin.

x) Dr. Kaufmann und Dr. Welz: Katalytisches Cracken mit staubförmigem Katalysator in flüssiger Phase (Juli 1939)

Welche der 4 möglichen Kombinationen zur Anwendung kommen kann, hängt weitgehend von der gewünschten Menge und Art der Endprodukte und von wirtschaftlichen Erwägungen ab, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die Frage, welche der drei möglichen Arbeitsmethoden für das Cracken selbst zur Herstellung von Flugbenzin gewählt werden soll, - ob mit festangeordnetem, wanderndem oder staubförmigem Katalysator - müssen wir zur Zeit so beantworten: Für großtechnische Planungen haben wir für das Festbettverfahren genügende Unterlagen. Das uns vorteilhafter erscheinende Schleusverfahren konnten wir in der viel kürzeren Versuchszeit noch nicht bis zur Betriebsreife durchentwickeln. Wir glauben aber, daß wir in mehreren Monaten soweit sein werden, wenn wir in einem größeren Schleusofen-Aggregat (1 cbm-Crackraum) Versuche durchführen können. Die sehr aussichtsreiche Arbeitsweise mit staubförmigem Kontakt bedarf sicher noch längerer Zeit bis zur Durchentwicklung auf großtechnischen Stand.

Raufmann

Ø Herrn Dir. Dr. Bütetisch
" Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Strombeck
" Dr. Langheinrich
" Dr. Ringer
Versuchslabor. 7 x
Reserve 3 x