

3042-103
30/4.02

1976	3042- 103	HV-CR3
	30/4.02	103001250
<u>Lindingshausen</u>		
Katalytische Dehydrierung und Spaltung in Gegenwart von Wasserstoff		
Dr. ...		

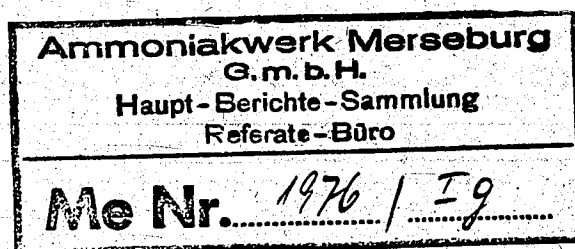
I.G. FARBENINDUSTRIE A.-G.
HOCHDRUCKVERSUCHE

Ludwigshafen, den 24. 6. 1939.

HEV-GR3

**Katalytische Dehydrierung und Spaltung in Gegenwart von
Wasserstoff.**

Inhalt:	Seite
1) Zusammenfassung	2
2) Versuche bei 1 Atm. Dehydrierung (Aromatisierung) von:	
a) Cyclohexan	4
b) Naphtenreichem Benzin	6
c) Heptan	8
3) Dehydrierung von Benzin unter Druck:	
a) Versuche mit Katalysator 5615 bei 20, 50 und 200 Atm.	11
b) Dehydrierung eines Schwerbenzins aus Erdöl	13
4) Spaltung hochsiedender Öle mit Wasserstoff und fein verteiltem Katalysator in Sumpphase.	19



1) Zusammenfassung

Vorliegender Bericht enthält die Ergebnisse von Versuchen, die zu verschiedenen Zeiten gelegentlich anderer Arbeiten auf dem Gebiet der katalytischen Druckhydrierung durchgeführt wurden. Sie haben, ohne im einzelnen zusammenzuhängen, das gemeinsam, daß mit Katalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff gearbeitet wurde, ohne daß jedoch insgesamt ein Wasserstoffverbrauch stattfindet. Die Versuche wurden bei verschiedenen Drucken hauptsächlich in Gasphase mit stückigen Katalysatoren und zum Teil auch in Sumpfhase mit fein in hochsiedendem Öl verteiltem Katalysator durchgeführt.

Für Versuche bei Atmosphärendruck wurde mit Cyclohexan, einem naphthenreichen Benzin und Normal-Heptan gearbeitet. Während die Dehydrierung von Cyclohexan leicht und weitgehend erfolgt, trat bei dem naphthenischen Benzin Katalysator-Abklingen ein. Der gleiche Katalysator, der Cyclohexan weitgehend und praktisch ohne Nebenreaktion (Gasbildung) zu Benzol dehydrierte, war bei Normal-Heptan nur wenig aktiv.

Die Dehydrierung von Benzinen mit Wasserstoff bei 50 Atm. Druck, z. B. mit Katalysator 5615, erhöht im wesentlichen den Aromatengehalt des Benzins auf Kosten der Naphtene, außerdem wird der Olefingehalt auf unter 2 % vermindert.

Vergleichsversuche bei 20, 50 und 200 Atm. wurden durchgeführt. Sie ergaben bei 20 Atm. die gleiche Dehydrierung wie bei 50 Atm. schon bei niedrigerer Temperatur. Bei 200 Atm. und der für die Dehydrierung dann nötigen höheren Temperatur war die Spaltung

- 3 -

bei dem aus apparativen Gründen möglichen Durchsatz zu stark.

Ein Erdölschwerbenzin mit 74 % Paraffinen und der Oktanzahl 30 wurde bei 15 und 50 Atm. Druck dehydriert. Die Dehydrierung erfolgte bei 15 Atm. schon bei tieferer Temperatur als bei 50 Atm., nämlich bei etwa 410°C gegen 490°C. Bei 15 Atm. war die Katalysator-Aktivität trotz großen Wasserstoff-Überschusses nicht konstant. Die Anfangs-Aktivität von Katalysator 5615 und 3510 war bei diesen Versuchen größer als die von Katalysator 6915.

Außer diesen Versuchen in Gasphase wurden auch kurze Versuche in Sumpffphase bei 70 Atm. mit fein verteiltem Katalysator zur Spaltung und Dehydrierung durchgeführt. Bei diesen Versuchen war meist ein kleiner Wasserstoffverbrauch vorhanden, doch erscheint es möglich, bei geänderten Bedingungen ohne Wasserstoffverbrauch auszukommen. Gegenüber reinem Kracken war die Gasbildung kleiner und ein weitgehender Umsatz in Benzin und Mittelöl möglich.

2) Versuche bei 1 Atm. zur Aromatisierung von Cyclohexan und Heptan.a) Cyclohexan.

Zur Untersuchung der Dehydrierung bei 1 Atm. wurden Versuche mit Katalysator 5615 über einen größeren Temperaturbereich ausgeführt. Cyclohexan wurde als Ausgangsmaterial verwendet und in Gegenwart von Wasserstoff in einer Glasapparatur gearbeitet (Abb.1). Als Bedingungen wurden gewählt:

25 Ltr. H_2 je Stunde,

15 gr Cyclohexan je Stunde = Durchsatz 0,3 kg je Ltr. und Stunde,

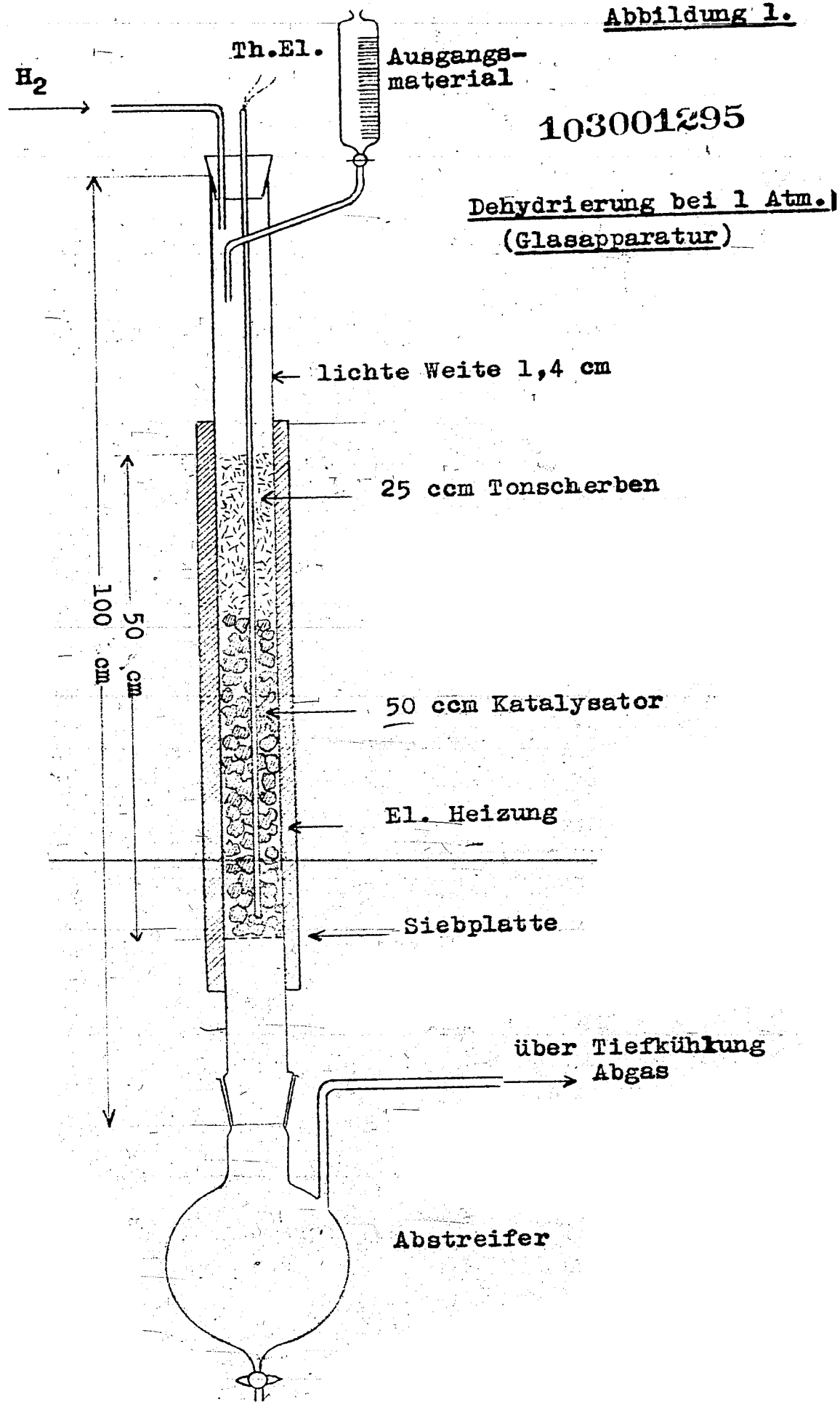
50 ccm Katalysator.

Dies entspricht etwa einer Verweilzeit von 4 Sekunden, einem H_2 -Partialdruck von 0,85 Atm. und einem Produktpartialdruck von 0,15 Atm. Dem Cyclohexan wurden zur Aufrechterhaltung eines gewissen H_2S -Partialdruckes 0,75 % CS_2 zugefügt.

Die Ergebnisse der Versuche enthält Tabelle I. Eine deutliche Dehydrierung tritt bei der gewählten Verweilzeit mit 5615 bei Temperaturen oberhalb etwa $380^\circ C$ ein, oberhalb $450^\circ C$ enthält das Produkt über 90 % Aromaten. Selbst bei $472^\circ C$ ist die Selektivität der Reaktion noch sehr groß, es werden nur 1 % gasförmige Kohlenwasserstoffe durch Nebenreaktionen gebildet. Der ausgebaute Katalysator war nach den Versuchen von tadellosem Aussehen.

Man kann die erhaltene Dehydrierung mit den thermodynamisch berechneten Gleichgewichtswerten (vergl. z.B. Parks u. Huffman)

Abbildung 1.



103001296

- 5 -

Tabelle I.Aromatisierung von Cyclohexan über 5615, drucklos.

Einspritzprodukt: Cyclohexan + 0,75 % CS₂. Anilinpunkt +29°C,
spezifisches Gewicht: 0,776.

Betriebs- stunden	Liter Gas/h	Durchsatz kg/l u. h	Tempe- ratur °C	Spezifi- sches Ge- wicht	Anilin- punkt °C	% Aroma- ten	Vergasung in % Ein- spritzung
16	75	1,0	285		29,5	0	
20	25	0,3	328		27	3	
24	25	0,3	344		24	7	
28	25	0,3	362		16	15	
36	25	0,3	378		-2	36	
40	25	0,3	387		-14	49	
44	25	0,3	396		-7	42	
48	25	0,3	404		-13	48	
6	25	0,2	396	0,822	-18	54	
10	25	0,2	387	0,806	-4	37	
14	25	0,2	404	-	-11	46	
18	25	0,26	422	0,830	-25	62	
20	25	0,26	422	0,840	-32	70	
22	25	0,3	438	0,858	-48	87	
25	25	0,3	438	0,854	-46	85	0,0
27	25	0,3	454	0,861	-51	91	
29	25	0,25	472	-	-56	96	
32	25	0,3	472	0,864	-52	92	1,0

- 6 -

vergleichen. Diese lassen bei den verwendeten Partialdrucken schon bei 350°C fast völlige Dehydrierung erwarten, sodaß also die Verweilzeit viel zu klein zur Erreichung des Gleichgewichts war.

Weiterhin wurden unter den gleichen Bedingungen Versuche mit zwei Katalysatoren ausgeführt, die nach Oil and Gas Journal 4/50 vom 9. 6. 1938 besonders wirksam sein sollten. Die dortigen Angaben über diese Katalysatoren sind allerdings sehr mangelhaft. Einige in dieser Richtung hergestellte Katalysatoren (a. 85 % Cr_2O_3 , 10 % CuO , 5 % BaO , b. = a. + 10 % Phosphorsäure) erwiesen sich von 355 bis 414°C als völlig wirkungslos.

b) Naphtenisches Benzin.

Im ersten Versuch war über den Katalysator schon 48 Stunden Cyclohexan gefahren worden, ohne daß eine Leistungsabschwächung zu bemerken gewesen wäre, dann wurde auf das Benzin umgestellt. Das Ergebnis gibt Tabelle II wieder. Nach einer recht guten Spitzenleistung bei 396°C zeigt sich sofort ein erhebliches und dann ein allmähliches weiteres Abklingen der Katalysator-Tätigkeit.

Im zweiten Versuch (Tabelle III) wurde versucht, mit frischem 6515 aus dem Benzin bei erhöhter Temperatur bis 472°C ein aromatenreicheres Anfallprodukt als im ersten Versuch zu erhalten. Es war wieder eine Spitzenleistung festzustellen, die durch spätere Temperatursteigerung sich aber nicht verbessern ließ, sondern sogar noch schlechter wurde. Anschließend an das letzte Versuchs-

103001298

- 7 -

Tabelle II.Dehydrierung von naphthenischem Benzin über 5615.

Einspritzprodukt: Spezifisches Gewicht 0,758; 22 % Aromaten;
Anilinpunkt : +27°C

Betriebs- stunden	Liter Gas/Stunde	Durchsatz kg/Ltr. und Std.	Tempera- tur °C	Spezifi- sches Ge- wicht	Anilin- punkt °C	% Aro- maten
52	25	0,3	396	-	6,6	43
60	25	0,3	413	-	11,7	38
68	25	0,2	413	-	17,0	33
76	25	0,2	413	0,768	19,0	31
84	25	0,25	413	0,762	20,5	29
92	25	0,2	413	0,774	15,0	35
100	25	0,25	413	0,760	21,5	28

intervall bei 472°C wurde der Katalysator mit Cyclohexan bei 438°C geprüft. In früheren Versuchen mit 5615 waren unter diesen Bedingungen rund 85 % Benzol im Anfall erhalten worden (Tabelle I). Im vorliegenden Falle wurden nur 35 % Aromaten im Anfall erhalten.

Der Katalysator wird also eindeutig durch das Benzin geschädigt. Er läßt sich zwar durch Behandlung mit Wasserstoff allein drucklos mindestens teilweise regenerieren, klingt dann aber auch beim Arbeiten mit Cyclohexan ziemlich schnell wieder ab. Außerlich war der Katalysator unverändert gegenüber frischem Katalysator

Tabelle IIIDehydrierung eines naphthenreichen Benzins und Regenerierungs-
Versuche.

Betriebs- stunden	Ltr. Gas/h	Durch- satz	Tempe- ratur °C	Spez. Gewicht	Anilinp. I °C	% Aro- maten	Bemerkung
6	25	0,25	404	-	5,5	42,5	
13	25	0,25	438	0,778	10	36,0	
19	25	0,20	454	0,774	9	37,0	
21	25	0,30	472	0,772	10	36,0	
30	25	0,30	438	-	-2	35,0	Umgestellt auf Cyclohexan
34	25	0,00	472	-	-	-	4 Stunden rege- neriert mit H ₂
36	25	0,30	438	-	-24	61,0	Wieder mit Cy- clohexan
39	25	0,30	438	-	-17	53,0	desgl.
41	25	0,30	438	-	-11	46,0	"

c) Heptan.

Der hier beschriebene Versuch sollte klarstellen, ob und inwieweit paraffinische Bestandteile das Katalysator-Abklingen be-
dingen. Es wurde deshalb ein Versuch mit Heptan unternommen.

Die Bedingungen waren hierbei folgende:

- 9 -

Katalysator: 100 ccm 5615
 Einlauf: 15 gr Heptan pro Stunde
 + 0,75 % CS₂
 Gas: 25 Ltr. Wasserstoff/Std.
 Verweilzeit: etwa 4 Sekunden
 H₂-Partialdruck: 0,87 Atm.
 Produktpartialdruck: 0,13 Atm.

Die Ergebnisse gibt folgende Tabelle wieder:

Tabelle IV.

Betriebs- stunden	Tempera- tur °C	Ausgangsma- terial	Spez.Gew. Anfall	Anilinp.I °C	Bemerkungen
5	438	Cyclohexan		-58,6	Testversuch 97 % Aromaten
7	438	Heptan A.P. +70,3°C sp.G. 0,686	0,720	+50	
15	454	"	0,706	+55	genauere Un- tersuchung vergl. unten
20	454	"	0,698	+59,5	
24	454	"	0,702	+57,3	
31,5	454	"	0,698	+59,8	
39	454	"	0,694	60,8	
44	438	Cyclohexan		1,5	Regeneration
46	472	nur H ₂		-	
50	438	Cyclohexan		-1,6	Regeneration
55	526	nur H ₂		-	
60	438	Cyclohexan		-33,4	
63	438	"		-21,0	

Untersuchung des Anfallproduktes aus Heptan drucklos
 bei 454°C über 5615.

Anilinpunkt I:	59,8°C
" Ia:	63,2°C
" II:	68,0°C
Spezifisches Gewicht:	0,700
Siedebeginn:	78°C
bis 90°C:	7,5
" 100°C:	97,0
Endpunkt:	104°C/99,5
Die Hauptmenge ging bei 96°C über (unverändertes n-Heptan)	
Vergasung:	8,1 % Einspritzung

Hieraus ist ersichtlich, daß der Katalysator durch das drucklose Fahren von Heptan geschädigt worden ist, nämlich einmal an den mit Heptan selbst erhaltenen Werten und dann aus den mit Cyclohexan vorher und hinterher erhaltenen Werten. Der Katalysator läßt sich zwar durch Wasserstoffbehandlung kurzfristig reaktivieren, aber nicht im eigentlichen Sinne regenerieren. Weitere Versuche der Regeneration wurden noch nicht durchgeführt. Die Katalysatorpillen hatten, besonders in den oberen Schichten, einen samt schwarzen Belag, vermutlich Ruß oder höhermolekulare Kondensate, der sich mit einem Messer abschaben ließ.

Im Anfall des Heptanversuches bei 454°C wurden neben 5 % Aromaten noch Olefine gefunden.

3) Dehydrierung von Benzinen unter Druck.a) Versuche mit Katalysator 5615 bei 20, 50 und
----- 200 Atm. -----

Thermodynamische Überlegungen lassen es erwarten, daß eine Dehydrierung ohne Abklingen der Katalysator-Aktivität auch bei anderen Drucken als bei dem normal angewendeten Druck von 50 Atm. möglich sein sollte. Zur Nachprüfung dieser Vermutung wurden Dehydrierungsversuche mit Katalysator 5615 bei folgenden Bedingungen im 100 ccm Ofen durchgeführt:

Druck Atm.	20	50	200
Temperatur °C	433	485	544-575
Durchsatz kg/l u. Std.	0,5	0,5	1,0
cbm Gas je kg Öl	6	12	36

Als Ausgangsmaterial wurde ein naphtenreiches Benzin mit 2 % Aromaten verwendet. Die Produktuntersuchungen und Ergebnisse enthält Tabelle V.

Vorweg sei bemerkt, daß bei den genannten Versuchsbedingungen bei 200 Atm. keine Dehydrierung erzielt wurde, es trat eine starke Aufspaltung ein, die sich in einer hohen Vergasung widerspiegelte. Erwähnt sei, daß aus apparativen Gründen Durchsatz und Temperatur begrenzt waren.

Tabelle V.

<u>Versuchsbedingungen:</u>		<u>Ausgangsmaterial:</u>					
Gesamtdruck -Atm.		50		<----- 20 ----->			
Temperatur °C		485		<----- 433 ----->			
Durchsatz kg/Ltr. u. Stunde		0,5		<----- 0,5 ----->			
m ³ Wasserstoff/kg Benzin		12		<----- 6 ----->			
Betriebstage				4	8	14	19
<u>Ergebnisse:</u>							
Spez. Gewicht	0,740	0,782	0,791	0,784	0,778	0,783	
Siedebeginn °C	42	73	74	73	73	74	
% - 100°C	59,0	53,0	47,0	56,8	54,8	50,5	
% - 120°C	90,0	83,0	79,0	86,0	87,0	81,5	
Endpunkt °C	132	148	148	138	140	140	
% Paraffine	19,0	21,5	21	18,1	17,4	18,2	
% Olefine	2,0	2,0	0,5	1,5	1,5	1,0	
% Naphtene	77,1	35,5	32,0	41,5	52,5	46,6	
% Aromaten	1,9	41,0	46,5	38,9	28,6	34,2	
% Vergasung/Ein- spritzung		14	8				

Bei 50 Atm. Druck konnte der Aromatengehalt von 2 auf 41 % gebracht werden, wobei die Katalysator-Aktivität aufrechterhalten blieb. Bei 20 Atm. trat Abklingen des Katalysators ein, obwohl anfänglich eine etwas stärkere Dehydrierung erfolgte als bei 50 Atm. Vielleicht kann bei etwas niedrigerer Temperatur auch hier bei 20 Atm. das Abklingen des Katalysators vermieden werden, oder eine Regeneration durch zeitweises Arbeiten mit Wasserstoff allein

oder vorübergehende Anwendung von Wasserstoff unter höherem Druck erzielt werden. Bei 20 Atm. war die Vergasung niedriger.

b) Dehydrierung eines Schwerbenzins aus Erdöl.

Ein Erdölschwerbenzin, das 74 % Paraffine und nur 8 % Aromaten enthält, wurde mit Katalysator 5615, 3510 und 6915 bei 15 und 50 Atm. Druck dehydriert. Obwohl das Schwerbenzin bei der Dehydrierung anscheinend nicht besonders gute Werte liefert, sind diese doch aufgeführt, da sie einen Vergleich der Katalysatoren und Arbeitsbedingungen liefern. Die Versuche sind in Öfen mit 500 ccm Katalysatorvolumen mit großer Wasserstoffmenge durchgeführt worden, die Arbeitsbedingungen und Ergebnisse enthalten die Tabellen VI - IX und die Abbildungen 2 und 3.

Abbildung 2 zeigt, daß, wie zu erwarten, die Dehydrierung in Gegenwart von Wasserstoff bei 15 Atm. bei niedrigerer Temperatur erfolgt als bei 50 Atm. Sie zeigt weiterhin, daß bei 15 Atm. die Anfangswirksamkeit bei Katalysator 5615 größer ist als bei Katalysator 6915.

Vergleicht man die Ergebnisse der Dehydrierung auf der Basis gleicher Verluste durch Gasbildung, Abbildung 3, so zeigt sich auch hier die Überlegenheit der Katalysatoren 5615 und 3510 gegenüber 6915, sofern man die Anfangswerte betrachtet. Da sich aber Katalysator 5615 auf einfachem Wege (etwa durch Abbrennen) nicht regenerieren läßt, wäre es erforderlich, Bedingungen herauszufinden, bei denen dieser Katalysator nicht abklingt.

103001305

Dehydrierung von Erdölschwerbenzin.

Temperatur und Aromaten bzw. Oktanzahl.

Zeichen:

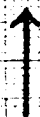
K 5615

K 3510

K 6915

15 Atm.

50 Atm.

a) Temperatur und OktanzahlOktanzahl
Motermethode

70

60

50

40

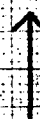
30

Anfangswerte K 5615

K 6915

b) Temperatur und Aromatengehalt

% Aromaten



40

30

20

10

Anfangswerte K 5615

K 6915

Reaktionstemperatur °C



400

420

440

460

480

500

520

Dehydrierung von Erdolsschwerbenzin

103001306

Zeichen:

K 5615

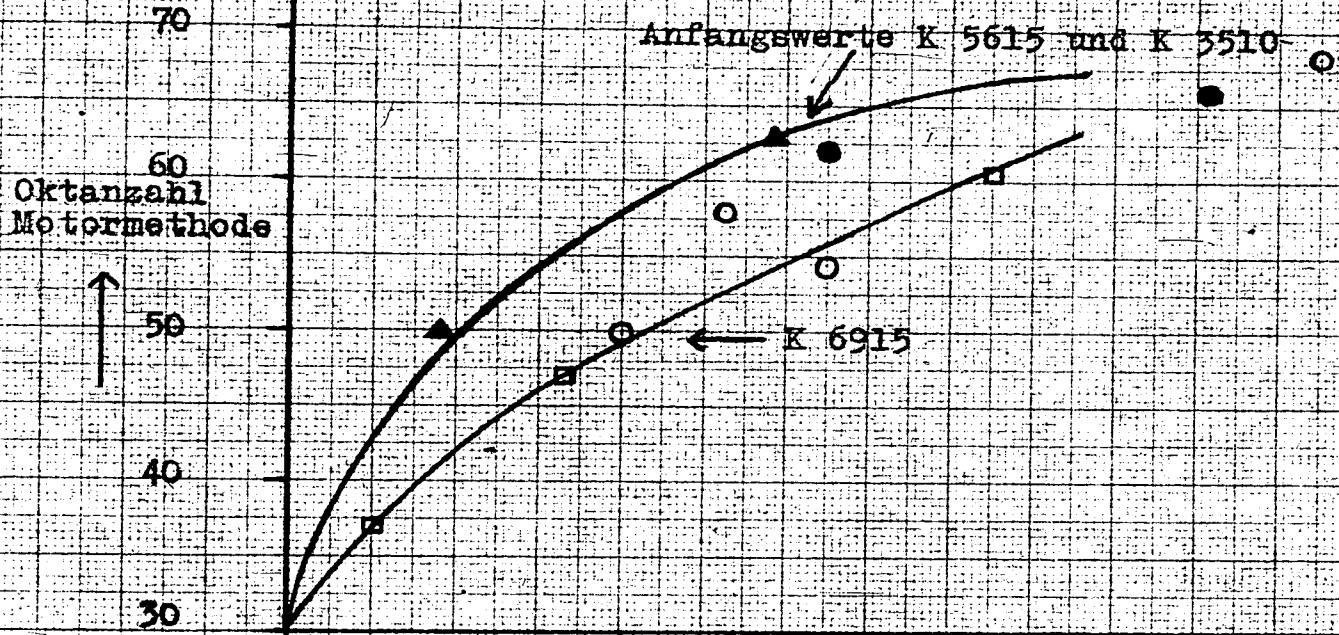
K 3510

K 6915

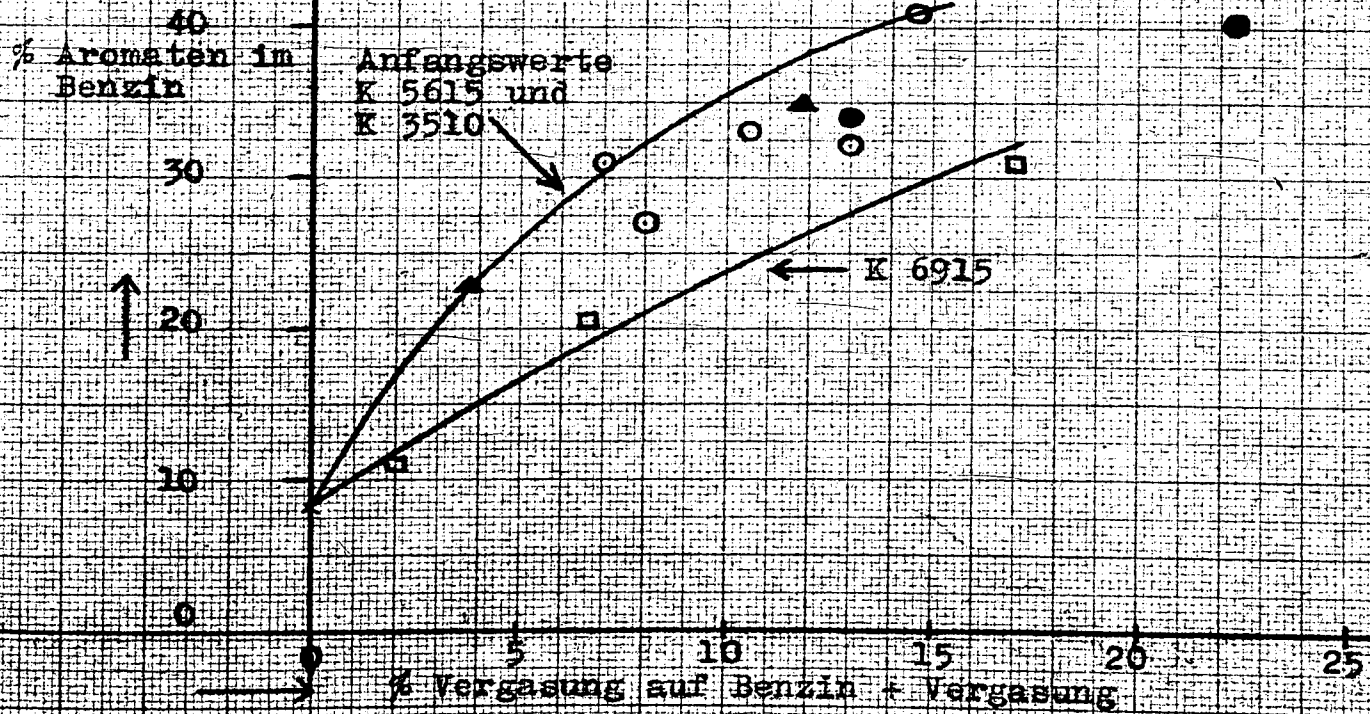
15 Atm.

50 Atm.

a) Vergasung und Klopffwert



b) Vergasung und Aromatengehalt



Katalysator		
Gesamtdruck Atm.	Einspritzpro- dukt von 26. 12. 1938	15
Temperatur °C		408
Durchsatz kg/Ltr. und Stunde		0,2
ohne Gas je kg Öl		6
Ölpartialdruck Atm.		0,57
Anfall: Spezifisches Gewicht		
Kol. % - 200°C	87,7	84,5
% C	85,55	-
% H	14,35	-
Benzin -200°C:		
Spezifisches Gewicht	0,774	0,784
Anilinpunkt °C	+56	+42
Siedebeginn °C	126	120
% - 100°	0	-
% - 150°	26,8	34
% - 180°	79,0	85
% - 200°	96,5	99
Endpunkt °C / %	203/98,5	200
Jodzahl	14,8	-
% Paraffine	76,5	-
% Naphtene	13,5	-
% Aromaten	8,0	24,7
% Ungesättigte KWe	2,0	-
Oktanzenahlen:		
Research-Methode	32,5	-
Motormethode	30,0	-
Motormethode + 0,09 % Pb	60,5	-
H ₂ SO ₄ -Test	4-5	-
Rückstand >200°C:		
Spezifisches Gewicht	0,801	-
Anilinpunkt °C	+62,8	-
Jodzahl	6,42	-
% Vergasung/Anfall + Vergasung	-	-

5615

15	15	15	50	50
425	442	492	492	510
0,2	0,2	0,2	0,5	0,5
6	6	6	12	12
0,37	0,37	0,37	0,7	0,7
0,790	0,790	0,790	-	0,782
88,7	92,3	94,4	-	97
86,6	-	87,38	86,81	87,06
13,09	-	12,58	13,18	12,84
0,782	0,780	0,780	0,774	0,780
+38,5	+34,5	+20,5	+31,0	+23,6
90	78	75	55	72
2	5	15	13,8	14,0
44	50	64	65,5	69,0
87	88,5	91	89,5	93,5
98,8	99		96,5	98,8
200	200	200/98	203/97,5	200/98,8
		-	7,3	6,46
	62	-	58,5	50,5
} 67	3	-	6,5	7,0
31	33	42,7	34	40,5
2	2	2	1	2,0
46	52	74	67	71,8
-	58	68,5	62	66,0
-	-	-	-	81,0
-	-	-	2	2
0,852	0,870			0,884
+30	+19,5	-	-	+2,5
-	-	-	-	-
7	10,5	25,0	13,0	22,3

Tabelle VII.

Katalysator	3510	
Gesamtdruck Atm.	50	50
Temperatur °C	475	500
Durchsatz kg/Ltr. und Stunde	0,5	0,5
cbm Gas je kg Öl	2	2
Ölpartialdruck Atm.	3,7	3,7
<u>Anfall:</u>		
Spezifisches Gewicht	0,778	0,778
Kol. % - 200°C	89,1	96,5
% C	86,26	84,49
% H	13,65	13,42
<u>Benzin -200°C:</u>		
Spezifisches Gewicht	0,772	0,776
Anilinpunkt °C	+43,5	+30,5
Siedebeginn °C	55	46
% - 100°C	5,0	15,5
% - 150°C	45,2	58,0
% - 180°C	87,2	90,0
% - 200°C	-	97,5
Endpunkt °C / %	195/96,5	203/98,5
Jodzahl	8,3	9,24
% Paraffine	70	56,5
% Naphtene	6	7,5
% Aromaten	23,0	35,0
% Ungesättigte KWe	1,0	1,0
Oktanzenahlen:		
Researchmethode	53,6	67,5
Motormethode	50	63,3
" + 0,09 % Pb	73	79,0
H ₂ SO ₄ -Test	2	2
<u>Rückstand > 200°C:</u>		
Spezifisches Gewicht	0,834	0,892
Anilinpunkt °C	+41	+7,0
Jodzahl	7,3	11,2
% Vergasung/Anfall + Vergasung	3,8	11,8

Tabelle VIII.

Katalysator	6915		
Betriebsstunden	22	34	46
Druck Atm.	15	15	15
Temperatur °C	425	459	492
Durchsatz kg/Ltr. und Stunde	0,2	0,2	0,2
cm Gas je kg Öl	6	6	6
Ölpartialdruck Atm.	0,37	0,37	0,37
<u>Anfall:</u>			
Spezifisches Gewicht	0,782	0,786	0,794
Kol. % - 200°C	80,0	82,0	83,0
<u>Benzin -200°C:</u>			
Spezifisches Gewicht	0,772	0,778	0,784
Anilinpunkt °C	+52,4	+44,5	+31,0
Siedebeginn °C	106	74	63
% - 100°C		2,5	8,3
% - 150°C	37,5	42,0	50,5
% - 180°C	86,5	86,0	89,0
% - 200°C	97,0	97,5	97,0
Endpunkt °C	207	205	207
% Paraffine	74,0	68,5	56,5
% Naphtene	13,0	9,0	10,5
% Aromaten	11,0	20,5	31,0
% Ungesättigte KWe	2,0	2,0	2,0
<u>Oktanahlen:</u>			
Researchmethode	35	46	64,5
Motormethode	37	47	60,5
" + 0,09 % Pb	-	-	-
<u>Rückstand >200°C:</u>			
Spezifisches Gewicht	0,820	0,838	0,872
Anilinpunkt °C	+55,5	37,5	+7,7
% Vergasung/Anfall + Vergasung	2,0	6,5	17,0

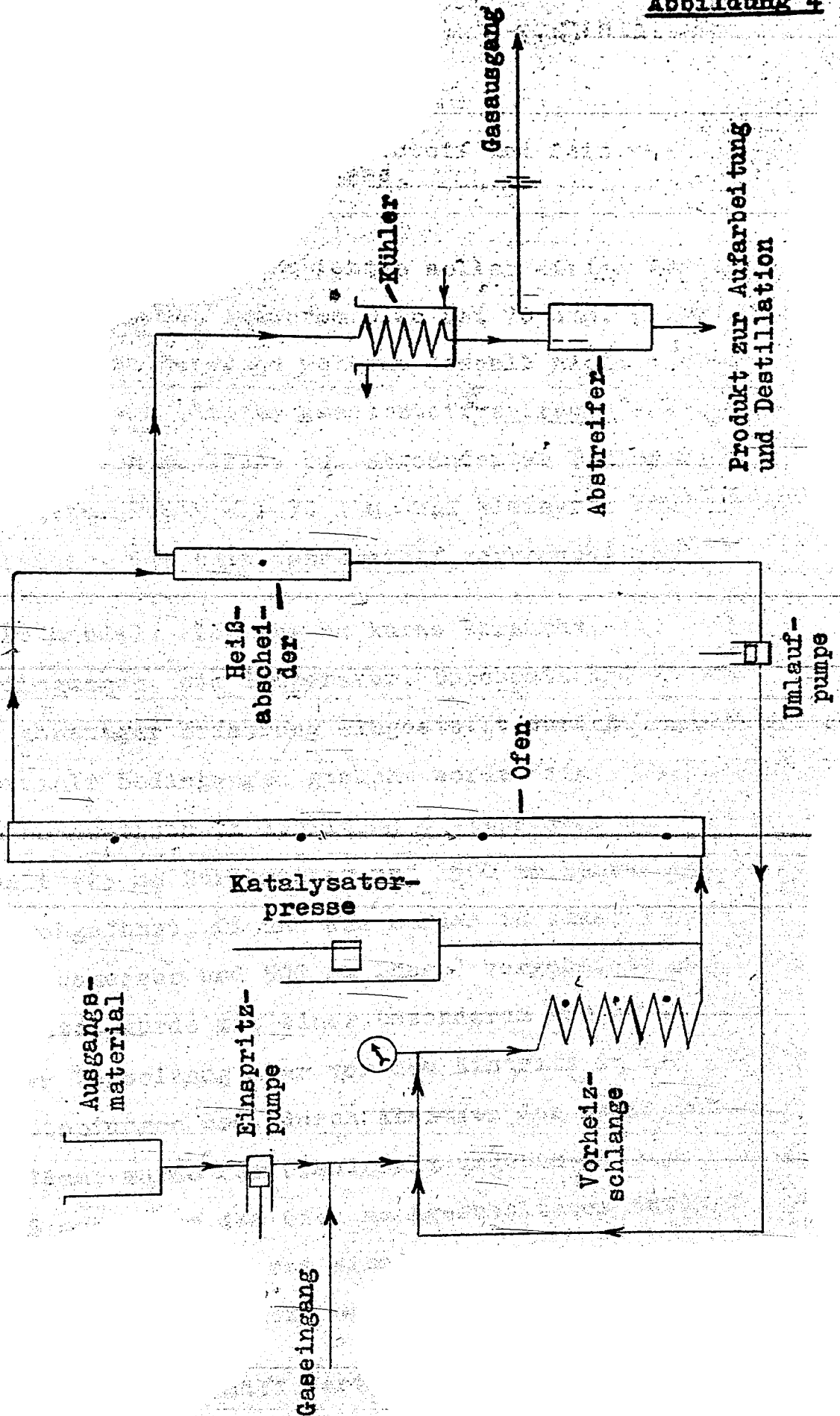
Katalysator	5615			
Betriebsstunden	16	44	88	157
Druck Atm.	15	15	15	15
Temperatur °C	408	425	425	425
Durchsatz kg/ltr.u.Std.	0,2	0,2	0,2	0,2
cbm Gas/kg Öl	15	15	15	15
Ölpartialdruck Atm.	0,15	0,15	0,15	0,15
<u>Anfall:</u>				
Spezifisches Gewicht	0,798	0,802	0,800	0,792
Kol. γ -200°C	85	94	86	84
% C				
% H				
<u>Benzin -200°C:</u>				
Spezifisches Gewicht	0,792	0,796	0,790	0,785
Anilinpunkt °C	+34,5	+25,5	+35,8	+40
Siedebeginn °C	110	98	101	108
% - 100°C				
% - 150°C	36	39	38	38
% - 180°C	86	83	87	89
% - 200°C	98,5	95	99	98,5
Endpunkt °C	200	207	200	200
% Paraffine	64	54	64	67,5
% Naphtene	2	3	2	3,5
% Aromaten	32	41	32	27
% Ungesättigte	2	2	2	2
<u>Oktanzen:</u>				
Researchmethode	54	-	59	51
Motormethode	54,5	-	53,5	50
" + 0,09 % Pb	-	-	73	-
<u>Rückstand > 200°C:</u>				
Spezifisches Gewicht	0,888	0,908	0,864	0,842
Anilinpunkt °C	+11,5	+1	+24	+37,5
% Vergasung/Anfall+				
Vergasung	13	14,5	-	8

Bei 15 Atm. Druck und einer Temperatur von 425°C, bei der schon eine starke Dehydrierung erfolgt, tritt Abklingen des Katalysators 5615 (vergl. Tabelle IX) ein. Bei 50 Atm. Druck scheint bei Katalysator 3510 kein Abklingen vorhanden zu sein, jedoch liegen mit dem geschilderten paraffinischen Erdölschwerbenzin keine Dauerversuche vor.

103001312

Abbildung 4

Sumpphase - Umpump - Ofen.



4) Spaltung hochsiedender Öle mit Wasserstoff und fein verteiltem Katalysator in Sumpffphase.

Im Rahmen dieses Berichtes sollen einige Versuche zur Sumpffphasehydrierung von schweren Ölen bei 70 Atm. Druck mit aufgeführt werden. Diese Versuche gehören deshalb nicht direkt hierher, da bei ihnen ein kleiner Wasserstoffverbrauch vorhanden war, es erscheint jedoch möglich, bei abgeänderten Bedingungen, z.B. etwas niedrigerem Druck als 70 Atm. und kleineren Wasserstoffmengen so zu arbeiten, daß kein Wasserstoff verbraucht wird.

Es handelt sich nur um kurze Versuche, bei denen die Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Durchsatz und Katalysator auf Grund sonstiger Erfahrung eingestellt wurden, ohne daß systematisch optimale Bedingungen gesucht worden sind. Die Versuche wurden in einem schematisch in Abbildung 4 wiedergegebenen Ofen von 650 ccm Inhalt (25 mm Durchmesser und 1500 mm Länge) mit Aufwärtsströmung durchgeführt, Öl und Gas wurden in einer Vorheizschlange (6 mm Durchmesser und 500 mm Länge) vorgeheizt. Der feingemahlene Katalysator wurde mit einer besonderen Presse in Öl verteilt, nach der Vorheizung aber vor dem Eintritt in den Ofen zugefügt. Um Verstopfungen usw. durch Absitzen des Katalysators im Ofen zu vermeiden, wurde der Ofeninhalt umgepumpt; dies geschah in der Weise, daß aus einem dem Ofen nachgeschalteten Heißabscheider Produkt (samt Katalysator) von einer Pumpe angesaugt und in die Vorheizschlange zurückgedrückt wurde.

Tabelle X enthält Werte, die mit dieser Apparatur

- 20 -

mit dem Rückstand eines gemischtbasischen Rohöles vom spezifischen Gewicht 0,916 erhalten wurden. Vergleichsweise wurde das gleiche Öl bei 70 Atm. ohne Wasserstoff und Katalysator im geraden Durchgang gekrackt. Obwohl die Bedingungen so waren, daß das erhaltene Mittelöl in beiden Fällen den gleichen Anilinpunkt (also auch etwa den gleichen Wasserstoffgehalt) hatte, wurde mit Wasserstoff und Kontakt mehr Benzin und Mittelöl und weniger Gas und Rückstand (Heizöl) erhalten. Das Benzin ist in beiden Fällen niedrig in der Oktanzahl, die allerdings ohne Gasbenzin bestimmt wurde. Der mit Wasserstoff und Katalysator erhaltene Rückstand ist im spezifischen Gewicht niedriger (also H-reicher) als beim Kracken und dies ist so, obwohl infolge schärferer Spaltung seine Menge kleiner ist. Durch diese Arbeitsweise ist also bei kleinerer Gasbildung eine weitergehende Aufarbeitung von Ölrückständen auf Destillate möglich, als sie beim Kracken erreicht werden kann.

Versuche mit einigen anderen Ölen enthält Tabelle XI. Aus den Zahlen geht hervor, daß, wie zu erwarten, die wasserstoffreicheren Öle höhere Ausbeuten an Destillaten ergeben als die wasserstoffarmen. Aber selbst ein Krackrückstand vom spezifischen Gewicht 0,987 gibt noch beim einmaligen Durchgang 30,2 Gewichts-% Benzin und Gasöl. Wie schon erwähnt, wurden die Arbeitsbedingungen auch in diesem Fall nach sonstigen Erfahrungen gewählt, sodaß wahrscheinlich noch bessere Ergebnisse erzielbar sein dürften.

Tabelle X.

Gemischtbasischer Rohölrückstand Sumpphase
und Kracken 70 Atm. (63261)

Katalysator	Ausgangs- material	S-Phase 70 Atm. 1% K 5817 (201 vom 15.5.)	Kracken 70 Atm. - (208 vom 13.5.)
Betriebsstunden		24	21
Temperatur °C		458.	443.
Durchsatz kg/ltr./Stunde		1,54	1,40
ltr. H ₂ /kg Anfall am Ofenausgang		300	-
<u>Vom Frischöl:</u>			
Gewichts-% Benzin		20,1	14,7
Mittelöl		47,2	32,0
Rückstand		29,2	48,1
Koks		-	0,7
Vergasung		3,5	4,5
Benzinleistung kg/ltr. und Stunde		0,32	0,22
Mittelölleistung kg/ltr. und Stunde		0,75	0,47
Neuleistung -325°C kg/ltr. und Stunde		0,88	0,51
<u>Benzin:</u>			
Spezifisches Gewicht		0,736	0,740
% - 100°C		23,6	22,8
% - 180°C		93,6	92,4
Endpunkt °C		200	200
Anilinpunkt °C		49,0	47,5
Oktanzahl		53,0	53,5
<u>Mittelöl:</u>	Gesamt- produkt!		
Spezifisches Gewicht	0,916	0,870	0,852
% - 250°C	1,4	24,0	30,0
% - 300°C	6,2	59,2	76,0
% - 325°C	12,8	74,4	90,4
% - 350°C	24,4	89,0	98,2
Anilinpunkt °C		54	54
<u>Rückstand >325°C:</u> Spez. Gewicht	0,928	0,987	1,009
% Asphalt	1,9		
Ofentyp		Senkrecht m. Umpum- pung	Senkrecht Strömung aufwärts

Ausgangsprodukt	Get. Crane Upton	Southern Fuel	Tube and Tank Tar						
Spez. Gewicht	0,937/20°C	0,957/20°C	0,987/20°C						
% - 325°C	12,6	12,6	17,0						
Rückstand	>325°C Vak. 22,0%	>325°C Vak. 58,8%	>325°C Vak. 24,0%						
% Asphalt	1,7	3,7	6,3						
Katalysator	1 % 5737	1 % 5817	1 % 5737						
Ausbeute Gew.% auf Ausgangsmaterial:									
Benzin	14,9	12,3	3,7						
Gasöl	46,8	37,8	26,5						
Heizöl	35,5	47,7	68,4						
Vergasung	2,8	2,2	1,4						
Durchsatz kg/ltr.	2,0	1,5	2,0						
Temperatur °C	445	458	445						
ltr.H ₂ /kg anfallendes Öl	75	300	75						
	Benzin	Gasöl	Heizöl	Benzin	Gasöl	Heizöl			
Spez. Gewicht	0,740	0,877	0,985	0,740	0,876	1,032	0,736	0,877	1,035
Oktanzahl	64			62,6					
Anilinpunkt °C									
% Asphalt		5,5			47,2			52,3	
% - 100°	24,8			19,8			18		
% - 180°	86,4			83,8			87		
% - 250°		24,5	70°E b/50°C		24,4			13,6	ca. 60°E b/50°C
% - 325°		75,0			76,8			81,6	
Endpunkt °C	200	ca. 400		200	350		200	350	