

001150

Bag 2075

Item 156

Recovery of Unsaturated
Cracking Gases from Hydrogen-
Rich Middle Oils

001151

**Carbonsäure von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff-
reichen Mittelsäuren.**

Zusammenfassung.

In einem 1-Ltr.-Oron wurden einige orientierende drucklose Versuche mit verschiedenen Kontakten durchgeführt mit dem Ziele, ungesättigte Gase mit hohem mittleren O zu erzeugen. Dabei ergaben sich einige charakteristische Unterschiede der verwendeten Kontakte. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Werte der mit den geprüften Kontakten erhaltenen Ergebnisse bezogen auf eine Erzeugung von 10 g ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe auf Ausgangsmaterial einander gegenübergestellt.

Tabelle.

Kontakt	kein Kat.	CaO	MgO	akt. Tonerde	Terrana gepillt	Terrana strang- gepillt
Für 10% gasförmige Olefine auf Anfall						
Temp. °C	(605)	605	550	545	570	540
Gew.% gesätt. Gase	—	6,9	7,0	5,1	11,6	7,8
" Benzin -180°		25	21	17	21	21
" M'Ol >180°		55,8	57,1	63,6	50	53,8
" Ioka		2	4	2,5	6,5	7
Mittel d. der unge- sättigten Gase	(3,0)	2,1	2,8	3,2	2,9	3,1
gesättigten Gase	1,4	1,2	1,5	1,3	1,9	2,0
A.P. Benzin -180°		13	18	22	20	30
" M'Ol 180°		50	36	37	49	59

$\phi = K_p R_e \omega_m$ $n_1 + n_2 = 4000$
 $T_{m1} = 400 R_e$

Damach sind bei 10 % Umsatz hinsichtlich Aktivität H_2O , aktive Tonerde und schwangere Tonerde etwa gleichwertig. Bei kleineren Umsätzen als 10 % ist schwangere Tonerde bei größeren a. Tonerde an aktiveren (vgl. Anlage 3). Aktive Tonerde zeichnet sich vor den übrigen Kontakten vor allem durch ein hohes mittleres $\bar{C}$ der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe und ein Minimum an unerwünschten Nebenprodukten (gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe + Koks) aus. Ein Nachteil dieses Kontaktes besteht in der geringen Produktion an Benzol -1800 und, falls eine Rückführung des B-Mittelöls erwünscht ist ¹⁾ in dem tiefen Anilinpunkt des B-Mittelöls.

Bei weiterer Verfolgung des Problems wäre vor allem der Einfluss der Zykluslänge zu prüfen. Es ist anzunehmen, daß bei kürzeren Zyklen vor allem mit Terrana günstigere Ergebnisse erreicht werden. An Kontakten erscheinen vor allem a. Tonerde + Zusatz und Terrana + Zusatz erfolversprechend.

In einem 1-Ltr.-Ofen wurden einige orientierende Versuche zur Klärung der Frage durchgeführt, welche Kontakte sich für die Erzeugung von ungesättigten Gasen, insbesondere Propylen und Butylenen, durch drucklose Krackung von wasserstoffreichen Mittelölen besonders eignen. Die Versuche wurden bei einem Durchsatz von 0,5 kg/Ltr. x Std. und drei verschiedenen Temperaturen (500, 550 und 600°C) in der Weise durchgeführt, daß jeweils eine halbe Stunde nach Beginn des Versuches eine Gasanalyse eine Stunde lang angehängt und danach der Ofen auf Regeneration mit H_2 und Luft umgestellt wurden.

Die Versuchsergebnisse sind in den Anlagen 1 und 2 enthalten. Die wichtigsten Werte sind in den Kurvenblättern 1 und 2 in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch aufgetragen.

1) wenn a.B. keine Druckhydrierungsanlagen zur Weiterverarbeitung vorhanden sind.

Es ergeben sich zunächst folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten:

Mit steigender Temperatur nimmt vor allem die Ausbeute an Gas + Koks zu, während die Benzinsmenge im allgemeinen nur wenig ansteigt. Lediglich beim K 1105 (CaO) und K 1104 (MgO) ist eine stärkere Zunahme der Benzinsanteile - 180° festzustellen.

Die Anilinpunkte des anfallenden Benzins und Mittelöls fallen mit steigender Temperatur stark ab. Bei K 1104 (MgO) und K 6922 (a.Tonerde) beträgt dieser Abfall bei einer Temperaturerhöhung von 100°C etwa 50 Punkte.

Der Prozentgehalt (gewichtsmäßig) des anfallenden Gases an Ungesättigten ist praktisch temperaturunabhängig. Eine Ausnahme hiervon macht HF-behandelte Terrans bei der der Prozentgehalt des gebildeten Gases an Ungesättigten bei einer Temperatursteigerung von 500° auf 550° von 50 auf 20 % abfällt. Das mittlere C des ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. Während eine Temperaturerhöhung beim thermischen Cracken und bei Verwendung von MgO eine Erhöhung des mittleren C der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zur Folge hat, nimmt es bei Verwendung von CaO und Terrans mit steigender Temperatur etwas ab und hat bei Verwendung von aktiver Tonerde ein Maximum bei etwa 550°.

Um die Kontakte hinsichtlich ihrer Eignung für die Herstellung von ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen genauer beurteilen zu können, sind in Anlage 3 für die Erzeugung von 5, 10 und 15 Gew.% ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe bezogen auf Ausgangsmaterial die hierfür benötigten Temperaturen, ferner die anfallenden Mengen an Benzin, Mittelöl, Koks und gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie einige Eigenschaften der erzeugten Produkte aus den Versuchsdaten berechnet. In Kurvenblatt 3 sind für die Erzeugung von 10 % ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen die wichtigsten Werte graphisch aufgetragen.

Dementsprechend ergeben sich folgende Unterschiede der geprüften Kontakte:

Unterhalb 550° ist stranggepreßte Terrans in Bezug auf Aktivität der besten Kontakt. Gepulverte Terrans benötigt in

Vergleich hierzu eine um ca. 300 höhere Temperatur. Oberhalb 550°C sind a. Tonerde und MgO am aktivsten. Bei Verwendung von CaO ist die gleiche Temperatur erforderlich wie beim thermischen Erhitzen.

Das größte mittlere O der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe wird bei Verwendung von a. Tonerde erhalten. Bei Erzeugung von 10 % ungesättigter Kohlenwasserstoffe beträgt es 3,2 gegenüber 2,1 - 3,1 bei den übrigen Kontakten.

Die kleinste Menge unerwünschter Nebenprodukte (gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe und Koks) wird ebenfalls bei Verwendung von aktiver Tonerde erhalten. Bei Erzeugung von 10 % ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe z.B. ist die Menge an gesättigten Gas + Koks bei a. Tonerde 8,6 % gegenüber 8,9 bis 18,1 % bei den übrigen Kontakten. Allerdings ist das mittlere O der gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe bei a. Tonerde am kleinsten, d. h. im Gas sind weniger Propan und Butan enthalten als dies bei den übrigen Kontakten der Fall ist.

Die Ausbeute an Benzin - 180°C ist bei a. Tonerde am kleinsten, bei CaO am größten: (17 % gegen 25 % bei 10 % Umsatz zu ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen).

Auch hinsichtlich der Qualität des erzeugten Bensins und Mittelöls bestehen einige charakteristische Unterschiede. Bei 10 % Umsetzung zu ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind die Anilinpunkte von Benzin und Mittelöl bei MgO 18 und 36 bei a. Tonerde 22 und 37, bei gepulverter Terrana 20 und 49 und stranggepresster Terrana 30 und 59. Nur die B-Mittelöle der beiden letzten Kontakte dürften für eine Rückführung in Frage kommen. Die B-Mittelöle der übrigen Kontakte dagegen könnten als geeignete Ausgangsmaterialien für die Bensinierung bei 250 atm verwendet werden.

Gemeinsam mit

Dr. Donath
" Reitz
" Meier.

ge z. Nonnenmacher

Anlage 1.

Ausgangsmaterial: P 1203 Mittelbl 180 - 325° v. 22.2.41

Kontakt		ohne Kontakt			K 1105 : CaO			K 1104 : MgO			K 6922 : a. Tonerde 0		
Temperatur °C		505	553	600	508	550	600	505	532	595	500	550	595
Durchl. kg/l. Std.		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Reaktionsdauer Std.		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Datum 1941		5.6.	6.6.	7.6.	10.6.	10.6.	11.6.	13.6.	14.6.	16.6.	18.6.	19.6.	20.6.
Quantität auf B.F.													
Austrichter													
Gaschl.													
Gas O ₂ -O ₄		97,2	90,3	—	—	92,8	81,6	96,6	85,1	60,0	95,8	78,7	50,7
Wohn		2,1	9,0	—	—	6,4	16,7	3,4	13,2	32,2	3,8	19,0	36,1
Abhüllans		0,7	0,7	—	—	0,8	1,7	0,0	1,7	7,8	0,4	2,3	1,5
		105	100	—	—	104	94,5	92	108	104	98,5	97	99,6
Austrichter:													
Spez. Gew./20°	0,810	0,803	0,803	0,808	0,812	0,810	0,814	0,808	0,822	0,858	0,806	0,823	0,804
A.P. 180°	ges. 72	ges. 68	38	185	53	35,5	14	45,5	26	4	44,5	ges. 40,5	0,804
180°			65,8	58,5	70	64	51	66,5	49	8	65	70	70
Siedebeginn °C	177	91	71	68	155	65	55	74	66	66	70	70	70
150°	—	2,5	6,0	12,5	—	5	17	3	11,5	22,5	3,5	7	10
180°	—	9,8	16,5	23,0	2	12	29	8	23	40	10,5	23	5
200°	7	18,7	24,0	30,0	6,5	20	37	17	34	52	19,0	32	46
250°	42,7	46,0	53,0	59,0	42	54	68	52	68	77	55,0	66	74
300°	81	80,0	83,0	83,5	82	86	90	88	91	92	87,0	89	86
Endpunkt	330/99	330/98	332/98	335/97	330/98	330/98	330/98	330/98	338/98	338/98	335/98	330/98	330/98
Von Gas (O ₂ -O ₄) ¹⁾						97,5	97,5	98	98	97,5	98,5	97,5	99,5
Gew. %													
Gaschl. KV		0,52	0,02	0,4	—	1,7	1,0	3,6	5,5	4,6	5,5	4,5	4,5
Mittl. °C		47,5	37,2	40,3	—	32,8	40,0	41,2	38,7	39,4	33,9	36,3	42,1
Ungeh. KV		1,4	1,51	1,46	—	1,47	1,27	1,1	1,52	1,54	1,36	1,3	1,7
Mittl. °C		51,9	62,7	59,3	—	65,5	59,0	55,2	55,8	56,0	60,6	59,2	53,1
		2,2	2,4	3,0	—	2,6	2,2	2,15	2,8	3	2,8	2,7	2,8

001155

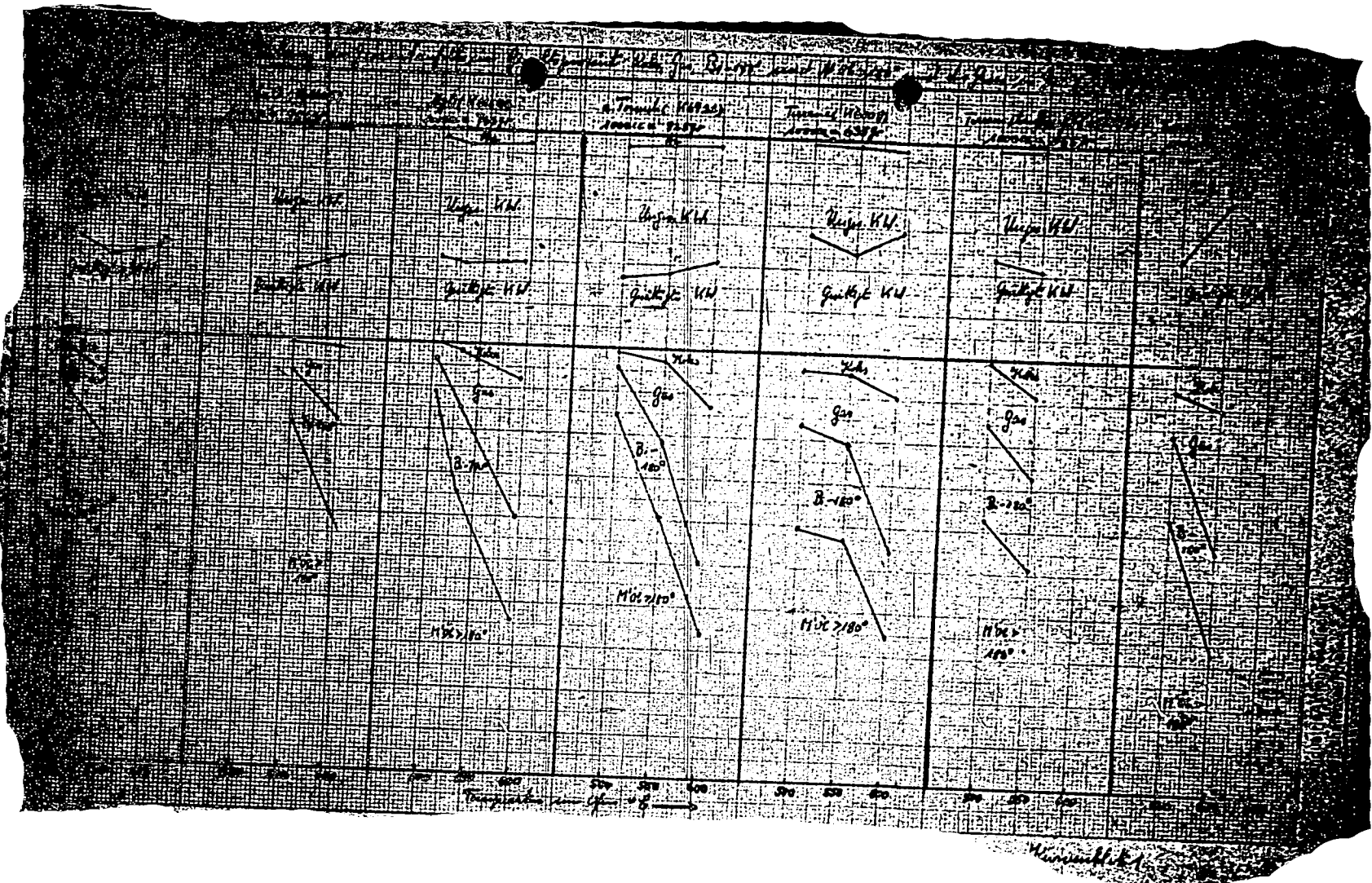
Anlage 2:

Ausgangsmaterial: P 1203 Mittel 181 180 - 330° v. 5.8.41

Kontakt	K 6108			8475 - 6108		Strang- gepreßt	6109	
Temperatur °C	500	550	600	500	550		500	550
Drucksaft kg/l x Std.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5
Versuchsdauer Stdn.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5		1,5	1,5
Datum 1941	3.9.	4.9.	5.9.	8.9.	9.9.		13.9.	14.9.
Ausbeute % auf B.P.								
% Abstreifer	85,7	79,4	54,4	85,0	72,8		85,9	56,6
% Gas	13,0	16,3	36,0	14,3	19,0		9,8	33,2
% Koks	3,3	4,3	9,6	0,7	8,2		8,3	10,2
Rohbilans	101	100	95	90	106		102	97
Abstreifer:	Ausg.- Material							
Spez. Gew./20°	0,814	0,798	0,808	0,844	0,800	0,806	0,796	0,830
Anfahlpunkt -180°	72,7	37/59,5	30/59,5	4,5/32,5	37,5/52,5	27,3/35	38,5/65	6,5/32,8
Siedebeginn °C	171	53	58	68	52	52	38	54
% -150°	—	15,5	14,5	18,5	13,5	14,5	14	22
% -180°	—	29	28	36	26	30	24	42
% -200°	12,5	39,5	39,5	49	35	41	34	34,5
% -250°	36,5	64,5	64,0	71,0	61	65	59	78
% -300°	75,5	89,0	88,5	88,0	87	89	84	92
Endpunkt	338/98,5	346/97	341/98	358/96,5	342/96,5	325/97	336	330
Jodzahl	—	—	68	92	72,5	78,2	93,5	—
Von Gas Gew. % B ₂		2,1	2,6	3,5	2,2	2,3	2,8	1,2
% gesätt. KW		56,3	47,7	58,4	46,9	42,0	48,4	76,6
davon % C ₁ -O ₃		32,0	35,7	47,4	29,2	32,0	28,0	57,0
% O ₄		23,3	12,0	11,0	17,7	10,0	20,4	19,6
Mittel. O		2,36	2,1	1,7	2,48	1,91	2,57	1,79
% unges. KW		47,6	49,7	38,1	50,9	55,7	48,8	22,2
davon % C ₁		8,0	8,5	15,8	7,6	10,7	7,6	8,0
% C ₂		11,2	13,2	9,8	17,7	18,2	9,0	4,8
% C ₃		22,4	28,0	12,5	25,6	26,8	22,2	9,4
Mittel. C		3,11	3,18	2,67	3,09	3,08	3,11	2,8

5.11.41

	Fein Kohlenf.			OxO			MgO			aktive Tonerde			Terrana		Terrana strang- gepreßt			Terrana mit			
	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Anteil des Fein Kohlenf. an gesättigten Kohlenwasserstoffen	550	(605)	—	550	605	—	521	550	576	515	545	592	495	570	(610)	(465)	540	—	505	—	—
Mittleres O der unges. Kohlenwasserstoffe	2,4	(3,0)	—	2,5	2,1	—	2,5	2,8	2,9	2,9	3,2	3,0	3,1	2,9	(2,6)	(3,1)	3,1	—	3,1	—	—
Mittleres O der gesätt. Kohlenwasserstoffe	1,5	1,4	—	1,4	1,2	—	1,3	1,5	1,5	1,4	1,3	1,3	2,4	1,9	(1,6)	—	—	—	2,5	—	—
Anilinpunkt < 180°	40	—	—	30	15	—	36	18	4	38	22	6	38	20	(0)	(45)	30	—	34	—	—
Anilinpunkt > 180°	67	—	—	60	50	—	56	36	19	55	37	18	58	49	(28)	(68)	59	—	62	—	—
Gew. % gesättigte KW bezogen auf Gesamtanfall	3,5	—	—	2,5	69	—	3,4	7,0	10,4	2,8	6,1	10,3	6,4	11,6	24,3	—	7,1	—	5,8	—	—
Gew. % Benzol < 180° bez. auf Gesamtanfall	15	—	—	12	25	—	14	21	22	12,5	17	15,5	24	21	20	—	21	—	20	—	—
Gewichte % Mittelöl > 180° bezogen auf Gesamtanfall	75,5	—	—	79,2	55,8	—	76,2	57,1	45,3	78,3	63,6	50,0	60,4	50	29,5	—	53,8	—	62	—	—
Gew. % Fats bezogen auf Gesamtanfall	1	—	—	1	2	—	1	4	6	1	25	8	4	6,5	10	—	7	—	7	—	—



20.10.1944

20.10.1944

20.10.1944

20.10.1944

20.10.1944

20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944

20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944

20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944

20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944 20.10.1944

Temperatur in Grad C

[illegible]