

TITLE PAGE

54. Katalytisches Kracken - 6.1.1941
Catalytic cracking - 6.1.1941.

Frame Nos. 288 - 290

S. M. ...
str
n. H.

Katalytischen Cracken.

Das katalytische Cracken kann als Zusetzverfahren in die Hochdruck-Hydrierung (Gasphase) eingesetzt werden.

Es können H_2 -reiche Mittelöle mit AP von etwa $50-75^\circ C$ und Siedegrenzen von ungefähr 180 bis $400^\circ C$ verarbeitet werden. Neben Fraktionen natürlicher Erdöle können b-Produkte der Hydrierung in Betracht.

Aus derartigen Ausgangsölen erhält man

a) beim Fahren auf L-Benzin	b) beim Fahren auf Auto-Benzin
25-35 % Benzin ($E = 165^\circ$)	35-50 % Benzin ($E = 200^\circ$)
9-10 % C_3C_4	6-7 % C_3C_4
2-3 % Trockengas	2-3 % Trockengas
48-61 % Crack-b-Mittelöl $>165^\circ$	36-54 % Crack-b-Mittelöl $>200^\circ$
3-4 % Koks	3-4 % Koks

Das L-Benzin hat OZ von 75 bis 80 je nach dem Charakter der zur Verarbeitung kommenden Mittelöle. Mit 0,12% Pb steigt die OZ auf 90-92 (Motor-Methode) an. Der Olefingehalt des L-Benzins beträgt ca 8 % (Jod-Zahl 20). Im Überladedemotor zeigen die katalytischen Crack-L-Benzine ein besseres Verhalten als B_4 -Kraftstoff. Durch raffinierende Hydrierung des Crackbenzins wird die Jod-Zahl auf unter 4 gesenkt, ohne Erniedrigung der OZ. Naphthenische Mittelöle liefern Crack-L-Benzine mit etwa 25 % Aromaten + Olefinen, paraffinische solche mit etwa 16 % Aromaten + Olefine.

Der über 165° siedende Benzinanteil aus naphthenischen Erdölen hat annähernd die gleiche OZ wie das bis 165° siedende Benzin. Das Benzin aus paraffinischen Ölen zeigt im Anteil $>165^\circ$ stärkeres Absinken der OZ (von etwa 75 auf 62). Durch Erhöhen der Cracktemperatur kann auch bei paraffinischen Ölen die OZ des Schwerbenzinanteils verbessert werden (von 62 auf 72).

14749

Das Autobenzin hat OZ 73 bis 78, ebenfalls in Abhängigkeit vom Ausgangsöl. Der Olefingehalt ist infolge anderer Fahrweise (längere Crackzyklen) höher als beim L-Benzin. Der Flüssiggasanteil wird geringer, weil ein Teil des C_4 im Benzin verbleiben kann.

Das Crack-b-Mittelöl kann als Dieselöl verwendet oder der Hydrierung zugeführt werden. Wird es ohne Spaltung aufhydriert, so kann es durch katalytisches Cracken weiterverarbeitet werden. Bei der spaltenden Hydrierung liefert es infolge des durch die Crackung eingetretenen höheren Aromatengehalts ein besseres Benzin als die nicht vorgecrackten Mittelöle.

Katalysatoren.

Als bester Katalysator hat sich für die drucklose katalytische Crackung ein synthetisch hergestelltes Al-Silikat erwiesen. Ähnlich gute Aktivität besitzt α -Tonerde, die mit HF angeätzt ist. Mit letzterem Katalysator fehlen noch Dauerversuche.

Cracken unter Druck.

Die für druckloses Cracken entwickelten Katalysatoren geben bei Druckanwendung sowohl bei H_2 -Abwesenheit wie bei H_2 -Gegenwart schlechte Spaltung. Die einzigen Öle, die sich über diese Katalysatoren unter Druck günstiger verarbeiten lassen als drucklos sind hoch H_2 -haltig, vom Typ des Kogasins (AP $\approx 90^\circ$, 17 g H_2 auf 100 g O). Sie liefern bei der Druckcrackung gesättigtere Benzine als bei der drucklosen (12 % Olefine gegen 50 %). L-Benzinqualität wird auch mit dieser Fahrweise bei Kogasinverarbeitung nicht erreicht (OZ = 68 bis 70, mit 0,12 Pb = 86, zuviel Olefine).

Günstige Spaltergebnisse unter Drucken von 30 atm und höher werden mit HF-behandelter Bleicherde (Terrana K 6109) bei hohem H_2 -Partialdruck (über 90 %) erzielt. Mit diesem Katalysator erhält man, besonders in Gegenwart von H_2S , höhere Spaltung als drucklos mit dem besten synthetischen Katalysator. Trotz des hohen H_2 -Partialdruckes lagert sich schnell Koks ab, sodaß Crackzyklen von mehr als 1 Stunde bei 50 atm Gesamtdruck nicht gefahren werden können.

Die bei dieser Fahrweise anfallenden Benzine sind olefinärmer als die der drucklosen Fahrweise, aber etwas weniger klopfest. (OZ = 70 mit 0,12 % Pb = 87 bei Verarbeitung von

Bruchsaler Gasöl auf Benzin mit $E = 190^0$). Leider wird dieser Katalysator infolge Fluorverlust beim Regenerieren bis jetzt noch schnell unwirksam, sodaß eine technische Anwendung, des Verfahrens noch nicht möglich ist. Ein H_2 -Verbrauch konnte bis zu Gesamtdrucken von 50 atm nicht festgestellt werden. Aussichtsreicher erscheint die bei ca 50 atm und hohem H_2 -Partialdruck durchgeführte Mittelölsplattung über HF-behandelte α -Tonerde, die mit MoO_3 imprägniert ist. Mit diesem Katalysator können Spaltzyklen von 8 und mehr Stunden wirtschaftlich gefahren werden. Wiederholte Regenerationen, die auch hier notwendig sind, zeigten keine Aktivitätseinbuße. Die Spaltung geht unter H_2 -Verbrauch von statten. Man erhält hierbei aus paraffinischem Erdölmittelölen L-Benzin in einer Ausbeute von über 50 % bezogen auf Einspritzung (in geradem Durchgang) und mit $OZ = 72$ bis 75 , mit $C, 12\% Pb/ = 90 - 92$. Die Benzine sind fast gesättigt (Jod-Zahl unter 4).

Aromatisierendes Kracken.

Steinkohlen-s-Mittelöle lassen sich bei niedrigen Drucken (bis 50 atm) über Krackkatalysatoren schlecht verarbeiten. HF-behandelte α -Tonerde mit MoO_3 gibt als bester bisher geprüfter Katalysator zwar gute Phenolreduktion, aber bei untragbar hoher Vergasung schlechte Aufspaltung zu aromatischem Benzin.

gez. Free