

TITLE PAGE

14. Summary of the report of the Standard Oil Company, the Kellogg Company and the Anglo-Iranian Oil Company with special consideration of the work of I. G. Farben- December 1, 1939.

Frame Nos. 505 - 536

Hochdruckversuche
WJ/Lu. 553

M. G. G. G.

000505

1. Dezember 1939/E

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Katalytisches Kracken.

Zusammenfassung über die Berichte der Standard Oil, der Kellogg Company und der Anglo Iranian Oil Company¹⁾ unter Berücksichtigung der Arbeiten der I.G.

1) Berichte bis Mai 1939,
Memoranda bis Juli 1939,
I.G.-Arbeiten bis November 1939.

155832

Übersicht

1. Kontakte	Seite	2
2. Ausgangsmaterial	"	5
A) Wasserstoffgehalt	"	5
B) Siedekurve	"	7
a) Verarbeitung von Rohölen	"	7
b) Verarbeitung von Gasölen	"	8
3. Fest angeordneter Kontakt	"	9
A) Allgemeines	"	9
B) Arbeitsbedingungen	"	11
a) Temperatur	"	11
b) Druck	"	11
c) Durchsatz	"	12
d) Zyklusdauer	"	12
e) Apparatur	"	13
f) Regeneration	"	14
4. Bewegter stückiger Kontakt	"	15
A) Allgemeines	"	15
B) Arbeitsbedingungen	"	16
a) Temperatur	"	16
b) Druck	"	16
c) Verhältnis Kontakt:Öl	"	16
d) Apparatur	"	17
e) Regeneration	"	18
5. Pulverförmiger Kontakt	"	19
A) Allgemeines	"	19
B) Arbeitsbedingungen	"	19
a) Temperatur	"	19
b) Druck	"	20
c) Verhältnis Kontakt:Öl	"	20
d) Verweilzeit	"	21
e) Apparatur	"	21
f) Regeneration	"	22
C) Vergleich zwischen pulverförmigem und festem Kontakt	"	22
6. Katalytisches Kracken in Sumpffphase mit pulverförmigem Kontakt	"	24
7. Herstellung von Fliegerbenzin	"	25
8. Katalytisches Reformen	"	28
9. Katalytische Benzinraffination	"	29
10. Viskositätsbrechen	"	30

1. Kontakte.

Als Kontakttypen kommen auf Grund der bisherigen Erfahrungen in Betracht:

- a) Natürliche Erden,
- b) Synthetische Al-Si-Verbindungen,
- c) Synthetische Mg-Si-Verbindungen.

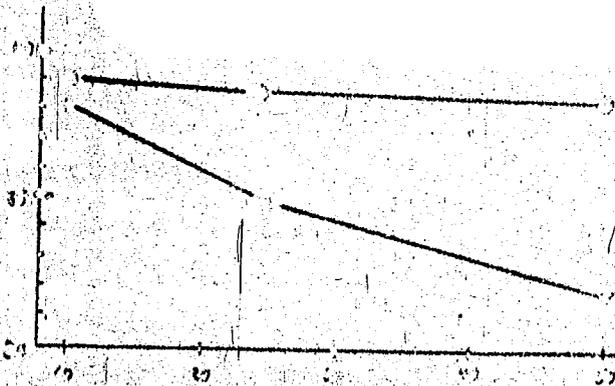
Zu a): Die natürlichen Erden zeigen bereits ohne besondere Vorbehandlung eine gute Spaltwirkung. Eine Verbesserung der Kontaktaktivität wird jedoch erreicht, wenn die Erden zusätzlich mit Säure behandelt werden, z.B. mit H_2SO_4 , HCl oder HNO_3 ¹⁾. Eine weitere Behandlung mit HF bewirkt dagegen keine Verbesserung der Kontakte.

Die meisten natürlich vorkommenden Erden werden von den Houdry Patenten umfasst.

Zu b): Die synthetischen Al-Si-Kontakte wurden in Ludwigshafen entwickelt. Ihre Vorteile gegenüber den natürlichen Erden liegen in einer beträchtlich höheren Spaltleistung. Setzt man die Spaltleistung des natürlichen Kontaktes gleich 100, so ist die Spaltleistung des synthetischen Al-Si-Kontaktes etwa gleich 140²⁾. Ausserdem ist die Oktanzahl des erhaltenen Benzins etwas besser. Man kann daher bei der Spaltung mit synthetischen Al-Si-Kontakten grössere Durchsätze oder aber auch eine um 20°C niedrigere Temperatur anwenden. Im letzten Fall erhält man Benzine mit weniger Olefinen, was besonders bei der Herstellung von Fliegerbenzin wichtig ist.

-
- 1) Bericht der Standard Oil Dev. Co. v. 23. 5. 1939.
Durch die Säurebehandlung werden insbesondere schädliche Verunreinigungen, wie z.B. Fe_2O_3 , TiO_2 und Alkali entfernt.
 - 2) Spaltleistung bei einmaligem Durchgang.
Die Produktverteilung beim synthetischen Kontakt ist insofern anders, als mehr Flüssiggas gebildet wird. Vgl. Bericht Ludwigshafen v. 17. 4. 1939, ferner Zus. stellg. Nr. 146821 (Dr. Free) v. 13. 6. 1939.

Ein wesentlicher Vorteil des synthetischen Kontaktes besteht ferner darin, dass er weniger schnell abklingt. Er besitzt - wie aus nachstehender Figur ersichtlich - nach 50 Zyklen praktisch noch seine Anfangsaktivität, während die Spaltleistung des natürlichen Kontaktes bereits nachgelassen hat¹⁾. Schätzungsweise soll ein synthetischer Kontakt nach 6 Monaten noch $2\frac{1}{2}$ mal wirksamer sein als ein natürlicher Kontakt.



- 1) Bericht Standard Oil Dev. Co. (interne Nummer 14723/7, Auszug vom 25.11.1938). Bei dem in Ludwigshafen hergestellten synthetischen Al-Si-Kontakt ist der Unterschied in der Anfangsleistung der beiden Kontakte grösser. Synthetischer Kontakt darf nicht mit Dampfatz regeneriert werden. Vgl. hierüber auch Besprechungsbericht v. 4.4.1938 über Besuch von Mr. Sweeny. Nach Bericht Standard Oil Dev. Co. v. 25.11.1938 braucht man für eine gleich grosse Krackanlage bei gleicher Leistung von synthetischem Kontakt nur etwa $\frac{1}{3}$ der an Superfiltrat nötigen Menge.

Ein weiterer Vorteil der synthetischen Al-Si-Kontakte liegt auf patentrechtlichem Gebiet; denn man kann synthetische Kontaktmischungen herstellen, die nicht von den Houdry-Patenten abhängig sind. Während Houdry nur das Verhältnis 3 Si : 1 Al bis 8 Si : 1 Al beansprucht, sind nach Angaben von Kellogg¹⁾ synthetische Kontakte von 100 Si : 1 Al wirksam. Durch die synthetischen Kontakte können Patentschwierigkeiten also ausgeschlossen werden.

Zu a) Die synthetischen Mg-Si-Kontakte haben gegenüber den synthetischen Al-Si-Kontakten den Vorteil der höheren Spaltleistung. Wenn man die Spaltleistung des natürlichen Kontaktes gleich 100 setzt, so ist die des synthetischen Al-Si-Kontaktes gleich 140 und die des synthetischen Mg-Si-Kontaktes gleich 160²⁾. Es können daher noch höhere Durchsätze als bei den synthetischen Al-Si-Kontakten gefahren werden. Der Olefingehalt der Benzine ist bei den Mg-Si-Kontakten im allgemeinen niedriger als bei den Al-Si-Kontakten. Die Benzine besitzen zwar eine etwas niedrigere Oktanzahl; da aber die Bleiempfindlichkeit besser ist, werden mit Blei die gleichen End-Oktanzen erhalten.

1) Bericht HL-25-38 vom 7.10.1938.

Bericht 700.423, Rep.No.16, v.15.3.1939.

Von Aktivkohle zeigte nur Koksnusskohle Spaltwirkung. Sie klingt ebenso schnell ab wie Superfiltröl, kann aber nicht regeneriert werden.

Besprechungsbericht vom 18.1.1939, S.19.

2) Die Produktverteilung beim synthetischen Mg-Si-Kontakt ist ähnlich der beim natürlichen Kontakt, d.h. weniger Flüssiggas als beim synthetischen Al-Si-Kontakt.

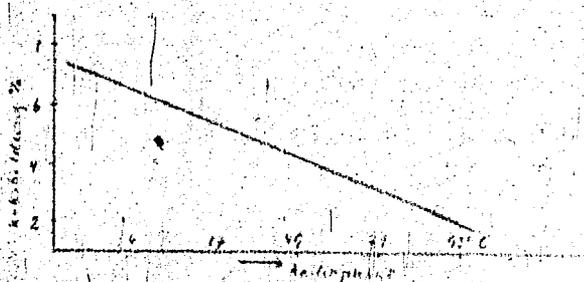
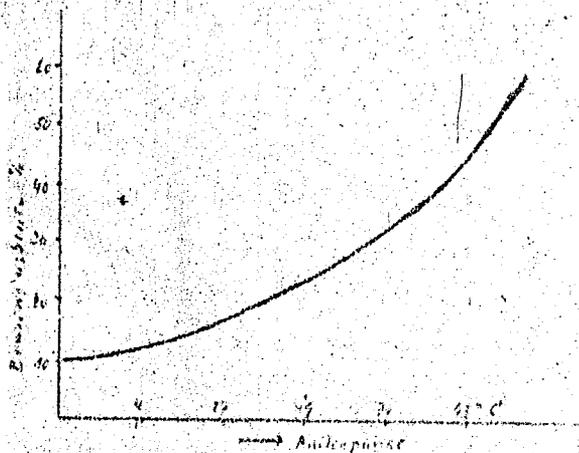
Ferner ist die Vergasung bei den Mg-Si-Kontakten niedriger. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass das Ausgangsmaterial für die Kontakte billiger ist. Patentrechtliche Schwierigkeiten bestehen bei den Mg-Si-Kontakten nicht.

2. Ausgangsmaterial.

A) Wasserstoffgehalt.

Als Ausgangsmaterial für das katalytische Cracken eignen sich am besten wasserstoffreiche Öle, insbesondere solche naphthenischer bzw. gemischtbasischer Natur, z.B. solche mit einem Anilinpunkt von mindestens $40-50^{\circ}$. Rein paraffinische Öle (Kogasin) spalten zwar ebenfalls sehr gut, sie geben jedoch verhältnismässig mehr Olefine.

In welchem Masse die Benzinausbeute und die Koksbildung vom Wasserstoffgehalt des Ausgangsöles abhängig ist, zeigen folgende Kurven, die beim katalytischen Cracken von Ölen mit verschiedenen Anilinpunkten gewonnen wurden²⁾.



1) Stickstoffverbindungen beeinträchtigen die Spaltwirkung der Kontakte. Vgl. Zus. stellg. Nr. 130811 (Dr. Freß) v. 20.6.1938.
2) Vgl. Memorandum Esso Laboratories v. 18.7.1939.

Aus diesen Kurven geht hervor, dass die Benzinausbeute mit steigendem Wasserstoffgehalt zunimmt und die Kokabildung abnimmt.

Im Hinblick auf die bessere Spaltbarkeit wasserstoffreicher Öle wurde daher vorgeschlagen, den Wasserstoffgehalt der zu krackenden Öle zu erhöhen, z.B. durch Hydrierung mit Nickel-Wolfram bei 20 Atm. Die Wasserstoffanlagerung an Öle kommt besonders für die wasserstoffärmeren Rückführöle in Betracht, die schwerer spaltbar sind als die nicht vorbehandelten Destillatöle. Durch die Hydrierung werden die Rückführöle in leichter spaltbare Öle umgewandelt.

Diese Kombination von katalytischem Cracken und Druckhydrierung erscheint nach bisherigen Versuchen sehr erfolgversprechend. So konnte beispielsweise die Ausbeute an Benzin beim katalytischen Cracken in zwei Stufen von 50 auf 69 Gew.-% erhöht werden, wenn das Rückführöl anhydriert wurde.¹⁾ Der Wasserstoffverbrauch war nach Angabe der Standard verhältnismäßig niedrig; er betrug nur $125 \text{ m}^3/\text{t}$ Ausgangsöl.

Weiter wurde vorgeschlagen²⁾, zur Erhöhung des Wasserstoffgehaltes der zu krackenden Öle, Destillatöle und Rückführöle diese mit selektiven Lösungsmitteln zu behandeln und diejenigen wasserstoffarmen Anteile zu entfernen, deren Anilinpunkt unterhalb 27°C liegt. Das würde darauf hinauslaufen, dass aus Destillatölen 10-15 %, aus katalytischen Crackrückführölen 30-35 % und aus thermischen Crackrückführölen 40-45 % entfernt werden müssen³⁾.

- 1) Memorandum Nr. 2416 der Standard Oil of Louisiana; Brief Dr. Free v. 28.7.1939, wo eine Erhöhung von 60 Vol.-% auf 86 Vol.-% genannt wird.
 2) Memorandum Esso Laboratories v. 18.7.1939.
 3) Das Benzin wird in der Regel entfernt, da es beim katalytischen Cracken nicht verändert wird und die OZ des Endbensins verschlechtern würde.

B) Siedekurve.

a) Verarbeitung von Rohölen:

Eine direkte Verarbeitung von Rohölen in der Weise, dass man die Öle unmittelbar über den Kontakt leitet, wird im allgemeinen nicht vorgenommen, da hierbei die Koksabscheidung auf dem Kontakt zu gross ist. Selbst wasserstoffreiche Öle würden sich hierfür nicht eignen. Nach Ludwigshafener Versuchen¹⁾ könnte zwar aus wasserstoffreichen Oesterreichischen Rohölen beim katalytischen Kracken eine Benzinausbeute von etwa 35-40% erhalten werden, der Koksverlust beträgt hierbei jedoch 20-25%.

Die Rohöle²⁾ werden daher zweckmässig so verarbeitet, dass zuerst Benzin³⁾ und gegebenenfalls auch Mittelöl abgetoppt werden. Der Topprückstand wird dann in einem Schlangenerhitzer auf 470°C aufgeheizt, vorteilhaft unter Druck, und tritt dann in einen Teerabstreifer⁴⁾. Von hier gehen die verdampften Anteile mit 455°C in den Kontaktraum, während der nicht verdampfte Teer abgezogen wird. Anstelle des Teerabstreifers kann man auch einen mit Kontakt gefüllten Behälter anwenden, in dem der erhitzte Topprückstand unter entsprechender Koksabscheidung restlos verdampft wird.

1) Zus. stellg. 148621 (Dr. Free) v. 16.3.1939.

2) Vgl. Houdry Process for Catalytic Treating of Petroleum, World Petroleum, Annual Refinery Issue 1938, S. 68-134. Ferner National Petroleum News, 23.8.1939, Seite R-346 ff.

3) Das Benzin wird in der Regel entfernt, da es beim katalytischen Kracken nicht verändert wird und die Oktanzahl des Endbenzins verschlechtern würde.

4) Teerabtrennung findet auch in der von Kellogg gebauten Llandary Anlage in Wales statt.

b) Verarbeitung von Gasölen.

Damit die Verarbeitung von Gasölen mit Sicherheit in Gasphase erfolgen kann, sollen keine Fraktionen mit hohem Siedepunkt, insbesondere keine oberhalb 400°C siedende Anteile verwendet werden. Anderenfalls sind die Kokerverluste zu groß. Dies gilt besonders für nicht vorraffinierte Ausgangsöle.

Bei raffinierten Ausgangsprodukten scheinen auch höher-siedende Anteile ohne wesentliche Koksbildung, katalytisch gekrackt werden zu können. So lässt sich nach Versuchen in Ludwigshafen Paraffin bzw. Paraffinöl mit guter Benzinausbeute spalten, wobei die Kokerverluste nur gering wird (3-5%)¹⁾.

Nach Angabe der Standard ist die Oktanzahl des Spaltbenzins höher, wenn zwischen Siedende des Benzins und Siedebeginn des Ausgangsöles eine grössere Siedelücke liegt.

Bei Versuchen in Ludwigshafen wurde bei der Untersuchung enger Erdölfraktionen auf ihre Krackfähigkeit gefunden, dass niedrigsiedende Fraktionen grundsätzlich schlechter spalten und daher eine geringere Benzinausbeute geben, und dass die Fraktion $300-330^{\circ}\text{C}$ die beste Benzinausbeute liefert. (Die Zusammensetzung der erhaltenen Benzine ist jedoch bei allen Fraktionen praktisch gleich.) Auch die auf dem Katalysator zurückbleibende Koks menge nimmt mit steigendem Siedepunkt der gekrackten Fraktion zu. Die niedrigere Oktanzahl des beim Spalten von niedrigsiedenden Erdölfraktionen (z.B. $235-260^{\circ}\text{C}$ erhaltenen Benzins) ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass geringe Mengen nicht umgewandelter Anteile beim Abdestillieren des Benzins mit in die

1) Vgl. auch Bericht Standard Oil of Indiana
v. 17.1.1939, wonach Paraffin leichter als
Mittelöl krackt und ein Benzin mit hoher
Oktanzahl gibt (OZ 78,5).

Benzinfraktion gelangen und deren Oktanzahl verschlechtern. Nach Versuchen von Ludwigshafen enthalten die aus niedrigsiedenden Mittelölfraktionen gewonnenen Benzine auch weniger Anteile bis 100°C, wodurch zusätzlich eine Verschlechterung der Oktanzahl bewirkt wird.

3. Fest angeordneter Kontakt.

a) Allgemeines.

Die Arbeiten mit fest angeordnetem Kontakt wurden zuerst von Houdry ausgeführt¹⁾. Die Standard bestätigte bei der Prüfung dieser Arbeiten im kleinen und halbtechnischen²⁾ Maßstab, dass beim katalytischen Cracken die Benzine bei gleichen Ausbeuten um etwa 5-8 Oktanzahlen besser sind als beim thermischen Cracken. Außerdem werden beim katalytischen Cracken wasserstoffreichere Mittelöle erhalten und die entstandenen Gas mengen sind geringer.

-
- 1) Über Houdry Patente und Houdry Anlagen
vgl. Nat. Petrol. News, 23.8.1939, S. 346 ff.
 - 2) In der 100 B/D Apparatur, vgl. Berichte
DR 38-M-13(421) v. 27.4.1938 und
DR 39-T-1(520) v. 18.3.1939.

Beim Kracken von Erdölmittelölen bzw. Kogasin II mit Rückführung werden nach Versuchen von Ludwigshafen folgende Mengen an Umsetzungsprodukten erhalten¹⁾:

ca. 55 Gew.%	Benzin	-200°C (stabilisiert)
" 7 "	Flüssiggas	(C ₃ C ₄)
" 3 "	Permanentgas	(C ₁ , C ₂ und H ₂)
" 28 "	Krackmittelöl	
" 7 "	Koks	

(in 4 bis 5 Durchgängen)

Da bei der Spaltung des Kogasins der Wasserstoffgehalt des Rückführöles praktisch nicht abnimmt, können diese noch weiter gespalten werden, sodass man für Kogasin folgende Endausbeuten erhalten kann:

ca. 70 Gew.%	Benzin
" 15 "	Flüssiggas
" 5 "	Permanentgas
" 10 "	Koks

Die Oktanzahl der erhaltenen Benzine ist abhängig von der chemischen Natur der Ausgangsöle. So wurden beispielsweise beim Kracken unter gleichen Bedingungen folgende Oktanzahlen erhalten²⁾:

Aus West-Texas Gasöl	Benzin mit OZ 73,5
" Elwerather Gasöl	" " OZ 68,0
" Kogasin II	" " OZ 64

1) Vgl. Zus. Stollg. 131821 (Dr. Free) v. 13.7.1938.

2) Vgl. Zus. Stollg. 132751 (Dr. Free) v. 10.8.1938.
Die angegebenen Zahlen würden bei der heutigen besseren Arbeitsweise (bessere Kontakte, Siedelücke) bei West-Texas-Gasöl bei etwa 77-78, bei Elwerather Gasöl bei etwa 76 und bei Kogasin II ebenfalls bei etwa 75 liegen.

B) Arbeitsbedingungen

Die Arbeitsbedingungen beim katalytischen Kracken mit fest angeordnetem Kontakt¹⁾ sind im einzelnen folgende:

a) Temperatur.

Als Temperaturen werden bei natürlichen Kontakten angewandt etwa 430 bis 460° C bei der Gewinnung von Autobenzin und etwa 400 bis 430° C bei der Herstellung von Fliegerbenzin.

Die gleichen Temperaturen gelten für die Mg-Si-Kontakte.

Für die synthetischen Al-Si-Kontakte können bei gleicher Kontaktwirkung etwa 20° C tiefere Temperaturen angewandt werden.

b) Druck.

Verwendet man Erdölprodukte als Ausgangsstoffe, so erscheint das Arbeiten bei gewöhnlichem Druck im allgemeinen vorteilhafter als bei höheren Drucken. Mit Erhöhung des Druckes nimmt zwar die Benzinausbeute zu, gleichzeitig steigen aber die Koksverluste von etwa 7 auf 15 %, während die Oktanzahl um 5-10 Punkte abnimmt²⁾. Die Bleiempfindlichkeit ist etwas besser (10 bis 12 Punkte gegenüber 5 Punkten drucklos).

Bei Kogasin hingegen kann die Anwendung von Druck (5-15 Atm) vorteilhaft sein, da ausser der höheren Benzinausbeute und einer niedrigeren Jodzahl keine Erniedrigung der Oktanzahl stattfindet und die bessere Bleiempfindlichkeit ebenfalls vorhanden ist. Die erhöhten Koksverluste treten jedoch auch beim Spalten von Kogasin unter Druck auf.

1) Bericht Standard Oil of Indiana Nr. 613, 214 (2)

v. 17.1.1939.

2) Vgl. Zus. stellg. 139271 (Dr. Free) v. 20.12.1938.

c) Durchsatz.

Bei natürlichen Kontakten haben sich Durchsätze von 0,3 bis etwa 1,2 als vorteilhaft erwiesen, und zwar 0,3 bis 0,6 im allgemeinen bei der Fliegerbenzin-Gewinnung und 1,0 bis 1,2 bei der Herstellung von Autobenzin.

Bei den synthetischen Al-Si- und Mg-Si-Kontakten können die Durchsätze entsprechend auf 0,5 bis 2,0 erhöht werden.

d) Zyklusdauer.

Die Zyklusdauer¹⁾ besitzt einen erheblichen Einfluss auf die Krackausbeute (Benzin, Gas und Koku) und ausserdem auch auf die Zusammensetzung der Benzine²⁾.

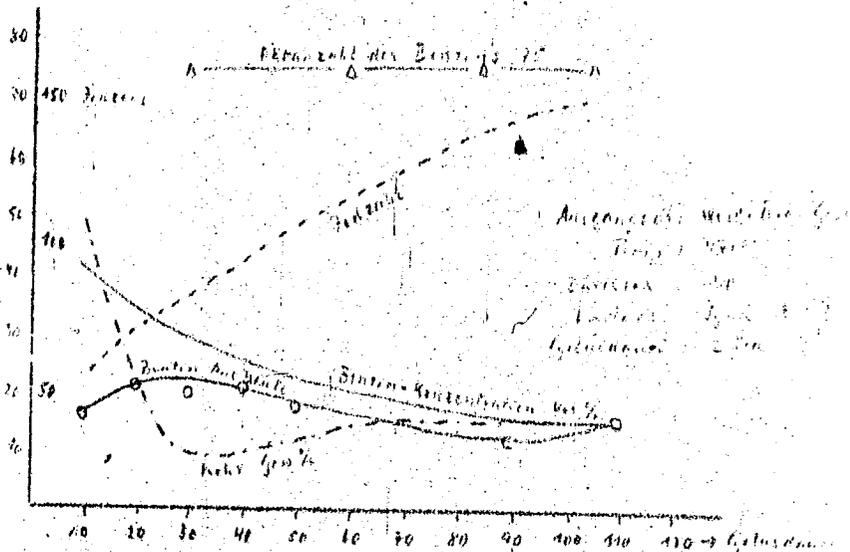
Wie aus den nachstehenden Kurven hervorgeht³⁾, ist zu Beginn des Zyklus die Benzinkonzentration im Anfall hoch, die Benzinausbeute (Gew.% bezogen auf Einlauföl) jedoch verhältnismässig gering. Diese geringe Ausbeute wird bedingt durch den hohen Kokeverlust zu Beginn des Zyklus. Das Maximum der Benzinausbeute liegt bei einem Zyklus zwischen 20 und 40 Minuten⁴⁾.

1) Durchsatz und Zyklusdauer sind voneinander abhängig. Im allgemeinen gestatten kürzere Zyklen höhere Durchsätze.

2) Dagegen wirkt sich das Alter des Kontaktes (Anzahl der Zyklen) auf die Zusammensetzung des Benzins, insbesondere auf die Siedekurve, praktisch nicht aus.

3) Vgl. Zus.stellg. 131781 (Dr. Free) v. 12.7.1938, ferner Kollogg-Bericht v. 5.5.1938.

4) Houdry verwendet in der Magnolia-Anlage Zyklen von 10 Minuten; die Anlage besitzt 6 Öfen, zwei hiervon sind in Betrieb, während die anderen Öfen beim Regenerieren (10 Minuten) bzw. Umstellen (+jeweils 5 Minuten) sind. Vgl. Nat. Petr. News, 23.8.1939, S.R-366. Die Anlage hat einen Durchsatz von 15 000 B/D (= 800 000 obm/Jahr) und kostete \$ 2 980 000.



Bezüglich der Zusammensetzung der Benzine gilt folgendes:
 Im Anfang des Zyklus werden olefinarme und ^{spezifisch} wasserstoffreiche Benzine erhalten, mit der Dauer des Zyklus werden die Benzine olefinreicher und aromatenärmer. Da bei der Herstellung von Fliegerbenzin ungesättigte Anteile im Benzin unerwünscht sind, werden hierbei kurze Zyklen von etwa 10 Minuten bevorzugt. Die Oktanzahl des Benzins wird - wie aus der Kurve ersichtlich - von der Zyklusdauer nicht beeinflusst.

e) Apparatur

Die Versuche wurden von der Standard ausgeführt in Versuchsöfen von z.B. 2 Ltr. und 30 Ltr.¹⁾ und in der halbtechnischen Anlage (100 B/D), die aus drei Öfen mit je 1200 Ltr. Kontakt bestand²⁾³⁾. Von diesen Öfen war abwechselnd jeweils einer in Betrieb, während die anderen regeneriert wurden. Der Kontakt war in 4 Schichten angeordnet.

1) Bericht DR 9-T-4 (525) v. 15.3.1939.

2) Bericht DR 30-N-13 (451) v. 27.4.1938.

DR 39-T-1 (520) v. 18.3.1939, Kellogg-Ber. "Decarbonization Data Book,

3) Konstruktion einer technischen; Zus. Stellg. 131821 (Dr. Free) v. 13.7.1938
 Anlage, Bericht Standard Oil
 Dev. Co. v. 25.11.1938.

Eine ausführliche Beschreibung der Magnolia-Grossanlage von Houdry mit Fließschema ist in Nat.Petr.News vom 23.8.1939 vorhanden. Die Temperatur im Ofen wird durch umgepumpte Salzschnmelzer konstant gehalten. Einzelheiten über Ofenkonstruktionen und Kontaktanordnungen sind jedoch nicht angegeben.

f) Regeneration.

Die Regeneration des Kontaktes erfolgt mit inerten Gasen + Luft, zu Anfang etwa 0,5 bis 1,0 % Sauerstoff im Gemisch, gegen Ende etwa 20 %. Bei natürlichen Kontakten kann als inertes Gas Wasserdampf angewandt werden. Die synthetischen Al-Si-Kontakte und Mg-Si-Kontakte verlieren bei Zugabe von Wasserdampf an Aktivität. Daher darf bei diesen Kontakten die Aktivierung nur in Gegenwart von Stickstoff oder Kohlenäure vorgenommen werden.

Die Temperaturgrenzen sind 450-500°C einerseits und etwa 550°C andererseits bei natürlichen Kontakten. Synthetische Kontakte können etwa 100° höher erhitzt werden. Temperaturen von etwa 700-760°C sind hierbei noch zulässig. Dagegen verliert auch der synthetische Kontakt bei Regenerationstemperaturen von oberhalb 800°C an Aktivität¹⁾.

Die Regenerierzeit ist abhängig von der Cyklusdauer. Lange Cyklen erfordern lange Regenerierzeiten. Im allgemeinen ist die Regenerierzeit etwa gleich bis doppelt so lang wie die Kontaktdauer.

Die Anwendung von Druck setzt die Regenerierzeit herab und gestattet eine bessere Koks Entfernung. Kleine poröse Pillen sind am besten regenerierbar.

1) vgl. Zus.stellg. 139271 (Dr. Free)
v. 28.12.1938.

4. Bewegter stückiger Kontakt.

A) Allgemeines.

Wenn beim katalytischen Cracken fest angeordneter Kontakt angewandt wird, so werden die beiden Stufen des Verfahrens, die Krackung und die Regenerierung, in demselben Gefäss vorgenommen. Diese Arbeitsweise hat den Nachteil, dass das Cracken nur diskontinuierlich ausgeführt werden kann, wodurch einmal stündig Änderungen der Temperatur im Reaktionsgefäss erforderlich sind und ferner durch die Umstellungen von Öl auf sauerstoffhaltiges Gasgemisch Verluste entstehen.

Um nun beim katalytischen Cracken kontinuierlich arbeiten zu können, wurden von der Kellogg Versuche ausgeführt, bei denen der Katalysator durch das Reaktionsgefäss geleitet wurde. Die Schwierigkeiten lagen bei dieser Arbeitsweise darin, dass die katalytische Krackung endotherm verläuft und die Reaktionswärme¹⁾ daher praktisch ausschliesslich von aussen her in das Gefäss eingebracht werden muss, da das Ausgangsöl nicht übermässig erhitzt werden darf. Dies führte zur Entwicklung von verschiedenen Ofentypen, bei denen der Kontakt am oberen Ende eingeschleust und am unteren Ende wieder abgezogen wurde²⁾. Als Kontaktkrackungen wurden dabei 1,1-1,4 mittlerer Durchmesser angewandt.

- 1) Die zugeführte Reaktionswärme beträgt 186 cal/kg (Benzin + Gas)
- 2) Decarbonization Data Book von Kellogg: In der Elandar-Anlage in Wales werden 4100 kg/Std. Ausgangsöl (spez. Gew. 0,930) verarbeitet. Das Produkt wird in einer Schlange erhitzt und in einem Verdampfer vom Teer befreit (1120 kg Teer (spez. Gew. 1,015)/Std.). Die Dämpfe aus dem Verdampfer (2980 kg/Std.) gelangen auf den Kontakt. An Kontakt können durch den Ofen gefahren werden 680 bis 2650 kg/Std., d.h. Öl:Kontakt von 4,4:1 bis 1,1:1. An Benzin fallen an 720 kg/Std. (spez. Gew. 0,723), an Gasöl 2000 kg/Std. (spez. Gew. 0,896).

B) Arbeitsbedingungen

Beim Arbeiten mit bewegtem stückigem Kontakt werden folgende Arbeitsbedingungen angewandt:

a) Temperatur.

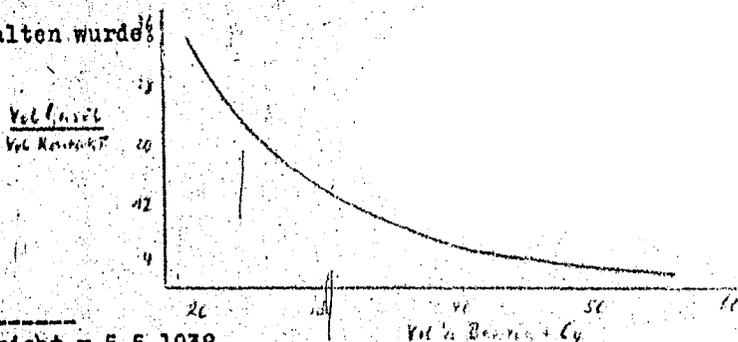
Nach Versuchen von Kellogg hat sich beim Arbeiten mit bewegtem stückigem Kontakt eine Temperatur von 480-490°C bewährt, d.h. die Temperaturen liegen um etwa 20-30°C höher als beim fest angeordneten Kontakt.

b) Druck.

Bezüglich des Druckes gelten die gleichen Grundsätze wie beim fest angeordneten Kontakt.

c) Verhältnis Kontakt : Öl.

Es wurde gefunden¹⁾, dass die Benzinausbeute eine Funktion des Verhältnisses von zugeführtem Öl : zugeführtem Kontakt ist, und zwar unabhängig von der zugeführten Ölmenge und dem im Ofen vorhandenen Kontaktvolumen, vorausgesetzt, dass das Verhältnis von Kontakt im Ofen zu dem pro Stunde zugeführten Öl grösser als etwa 1,2 ist. In welchem Masse, das Verhältnis Öl : Kontakt die Benzinausbeute beeinflusst, ist aus der folgenden Figur ersichtlich, die beim Cracken von Midcontinent Gasöl erhalten wurde:



1) Kellogg-Bericht v.5.5.1938.

Daraus geht hervor, dass die Benzinausbeute bei einem Öl/Kontakt-Verhältnis von 8 bis 15 zwischen 36 und 56 schwankt. Beim Kracken von Abadan-Wax-Destillat schwankt die Benzinausbeute bei demselben Öl/Kontaktverhältnis entsprechend zwischen 18 und 45 %¹⁾.

d) Apparatur.

Die Schwierigkeiten bei der Zuführung der Wärme führte zur Anwendung von langgestreckten Öfen, die in ein Bleibad eingebaut waren, oder von Röhrenöfen, die von aussen durch Gas beheizt wurden, während Kontakt und Öl durch das Innere der Röhren geleitet wurde. Da die Röhren ungleichmäßigen Durchgang hatten, wurden verschiedene Typen von Röhrenöfen entwickelt, bei denen die Dosierung von Kontakt an jedem einzelnen Rohr ansetzte. Die verschiedenen Typen sind in dem Decarbonization Data Book der Kellogg näher beschrieben.

Bei den ersten Versuchen wurde das Öl im Gegenstrom zum Kontakt geführt. Da aber bei technischen Geschwindigkeiten der Kontakt nicht mehr dem Gasstrom entgegenfließt, wurde bei den weiteren Versuchen zum Gleichstrom übergegangen²⁾.

1) Kellogg-Bericht v. 25.7.1938.

2) Kellogg-Berichte vom 5.5.1938, 1.11.1938,
ferner Decarbonization Data Book von Kellogg.

e) Regeneration.

Die Regenerierung des verbrauchten Kontaktes erfolgte in besonderen Regenerieröfen, z.B. in Drehrohröfen oder Herdöfen¹⁾. Es braucht nicht aller Kohlenstoff entfernt zu werden, vielmehr darf der regenerierte Kontakt noch bis zu 2 % Kohlenstoff enthalten, ohne dass er hierdurch an Aktivität verlieren würde.

Bei der Regenerierung sind wichtig einmal die Erhaltung des Kontaktkornes und ferner die Beherrschung der Temperatur und die Abführung der Reaktionswärme. Da der Kontakt durch abwechselndes Abkühlen und Erhitzen an Festigkeit verliert, soll er im heißen Zustand ohne Abkühlung von dem Spaltofen zu dem Regenerierofen und von da wieder heiß in den Spaltofen geführt werden²⁾.

1) Kellogg-Bericht v. 22.9.1938.

2) Vgl. Zeichnung der Llandarcy-Anlage in Decarbonization Data Book von Kellogg.

5. Pulverförmiger KontaktA) Allgemeines

Die Arbeiten über die Verwendung von pulverförmigen Kontakt wurden in erster Linie von der Standard¹⁾ ausgeführt. Sie hatten den Zweck, Unterlagen für ~~xxx~~ evtl. billigere Anlagekosten zu schaffen. Ausserdem wollte man durch Anwendung von pulverförmigem Kontakt patentrechtliche Schwierigkeiten umgehen²⁾.

B) Arbeitsbedingungen

Die optimalen Arbeitsbedingungen sind folgende:

a) Temperatur

Es ist zweckmässig, höhere Temperaturen als beim Kracken mit festem Kontakt anzuwenden, da bei höherer Temperatur die Koksabscheidung auf dem Kontakt abnimmt. Als optimale Arbeitstemperatur hat sich 480-493°C erwiesen, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht³⁾:

Ausbeute 40 Vol.-% Benzol

	455°C	482°C
Pulverförmiger Kontakt, 1 Atm. Druck	3,8 Gew.-%	2,1 Gew.-%
" " " 15 Atm. "	5,0 " "	2,1 " "
Fest angeordneter Kontakt, 1 Atm. Druck	3,8 " "	" "

Die Koksabscheidung ist also bei 455°C bei pulverförmigen Kontakt dieselbe wie bei fest angeordnetem Kontakt; bei dieser Temperatur wird - wie aus den Zahlen ersichtlich - die Koksbildung durch Druckerhöhung vermehrt. Bei 482°C scheint der Druck keine Einwirkung auf die Koksbildung zu besitzen.

-
- 1) Bericht DR-T-6 (525) v. 16.3.1939, ferner Imperial Oil Bericht 524.4 v. 14.10.1939.
 - 2) Bericht 700.423 v. 17.3.1939.
 - 3) Bericht D 217, Standard Oil Dev. Co., v. 25.9.1939.

b) Druck

Dass die Anwendung von erhöhtem Druck bei erhöhter Temperatur keine Erhöhung der Koksausbeute bringt, wurde unter a) erwähnt.

c) Verhältnis Kontakt : Öl

Die Menge der erhaltenen Spaltprodukte ist abhängig von der Menge des angewandten Kontaktes wie aus folgenden Zahlen hervorgeht¹⁾:

Kontakt : Öl Gew. %	Vol% Benzol mit Dampfdruck 0,7		
	1	1,5	2,0
455 ^o C	33,0	40,0	44,0
482 ^o C	36,0	43,0	47,5
510 ^o C	39,4	46,0	49,0

Bei Anwendung von regeneriertem Kontakt, der gegenüber frischem Kontakt weniger aktiv ist, werden nach anderen Angaben Kontaktmengen von etwa 400 Gew. % für angebracht gehalten²⁾.

1) Bericht 700.423, Rep.No.18, v.17.3.1939.

2) Bericht D 217 v.21.3.1939

Zu 1) Im Bericht 700.423, Rep.No.EL-18-38 v.29.9.1938 wird folgende Abhängigkeit angegeben (Superfiltrol, 452^oC):

Kontakt : Öl	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0
Vol.% Benzol	12,0	15,0	18,0	20,5	23,0	25,2	28,8

d) Verweilzeit.

Die Verweilzeit hat einen wichtigen Einfluss auf die Umwandlung, da mit steigender Verweilzeit die Ausbeute an Spaltprodukten zunimmt, wie folgende Zahlen zeigen¹⁾²⁾

Verweilzeit, Sek.	Vol.% Benzol mit Dampfdruck 0,7							
	455°C				482°C			
	5	10	15	25	5	10	15	25
<u>Verhältnis Kontakt : Öl</u>								
0,5	9	13	16	20	12	17	21	26
1,0	17	22	26	31	20	26	30	36
1,5	25	30	33	38	29	34	38	43
2,0	29	34	37	42	33	40	43	47

e) Apparatur.

Die Versuche wurden in einer Schlange ausgeführt. Zur Einbringung des pulverförmigen Kontaktes in das Öl sind verschiedene Arbeitsweisen⁴⁾ entwickelt worden, z.B. die Zugabe einer Kontaktaufschlammung in Wasser oder Öl zum heißen Öl oder die Zerstäubung von Kontakt mit Inertgas (meist Wasserdampf) in das erhitzte Öl in einen langen, schlangenförmigen Reaktionsraum, wobei die lineare Strömungsgeschwindigkeit gross genug sein muss, um den pulverförmigen Kontakt in dem Gasstrom in Suspension zu halten.³⁾

1) Bericht 700.423.

2) Im Bericht D 217 v. 21.3.1939 wird als optimaler Durchsatz 4,0 Vol./Vol./Std. unter gleichzeitiger Anwendung von 400 Gew.% Kontakt genannt.

3) 7,5 mm Ø, Aufheizung 17 m, Krackschlange I 37 m, Krackschlange II 55 m.

4) Bericht Standard Oil Co. v. 23.6.1939.

f) Regeneration.

Der einmal durch die Apparatur gegangene Kontakt hat bei Prüfung in kleinen Einheiten noch 90 % seiner Aktivität, sodass einenteilweise Rückführung ohne Regeneration möglich ist¹⁾. Regenerierte Proben geben bei Prüfungen im kleinen die normale Aktivität.

c) Vergleich zwischen pulverförmigem und festem Kontakt.

Die Unterschiede, die beim Arbeiten mit pulverförmigem und festem Kontakt erhalten wurden, gehen aus folgenden Zahlen hervor²⁾:

<u>Kontakt</u>	<u>fest</u>	<u>Pulver</u>
Temperatur °C	455	480
Verweilzeit Sek.	-	11
Kontaktöl Gew. %	-	140
<hr/>		
Benzin Vol. %	41,0	41,0
C ₄ "	6,3	1,0
Gas einschli. C ₃ Gew. %	4,1	3,8
Koks Gew. %	3,9	2,0
Mittelöl	51,9	57,5
<hr/>		
Benzin % -70°C	26,5	19,5
" % -100°C	46,5	41,0
OZ Mot.	79-80	79
Acid Heat °F	40	76
<hr/>		
Mittelöl: spez. Gew.	0,870	0,863
50-%-Punkt °C	293	298
Anilinpunkt °C	65	71

1) Bericht DR 39-T-6 (525) v. 16.3.1939

2) Bericht DR 39-T-6 (525) v. 16.3.1939

Daraus ist ersichtlich, dass beim pulverförmigen Kontakt weniger Koks erhalten wird, und dass der pulverförmige Kontakt ausserdem eine bessere Produktverteilung gibt, da er weniger zu Gas und niedrigsiedenden Anteilen im Benzin aufspaltet und entsprechend mehr Mittelöl liefert. Die Oktanzahlen sind bei beiden Kontakten gleich. Das mit pulverförmigen Kontakt erhaltene Benzin ist in Anbetracht der angewandten höheren Temperatur ungesättigter, während das anfallende Mittelöl wasserstoffreicher ist und sich daher besser für eine weitere Aufspaltung eignet.

Weiter gibt die Standard an anderer Stelle folgende Vergleichszahlen an¹⁾.

	Pulver, 465°C 65%, nicht ge- trocknet		Hourry	Fest an- geordnet 454°C	Pulver, opt. Be- dingungen 482°C, Druck 3-10 Atm.
	erhalten	umge- rech- net			
Benzin, 0,7 Atm., Vol. %	39,1	43,7	43,7	43,7	47,5
Rückföhrgasöl Vol. %	60,5	53,6	51,9	48,0	49,1
Gesamtgas Gew. %	3,0	4,6	6,5	9,1	6,3
Koks Gew. %	2,3	3,3	3,2	4,6	3,4
Gesamtbenzin+Rück- föhrgasöl Vol. %	99,6	97,3	95,6	91,7	96,6
OZ Benzin	79,8	80	77	80	81

1) Bericht D 217 v. 21.3.1939.

6. Katalytisches Kracken in Sumpffphase mit pulverförmigem Kontakt.

Die in Leuna¹⁾ ausgeführten Versuche zeigten besonders gute Ergebnisse bei der Aufspaltung von Kogasin. Die Versuche wurden durchgeführt in einer Hochdruckrohrschlange (Länge 30-35m, 6 mm Ø, Inhalt ca. 1 Ltr.), die in einem Bleibad aufgestellt wurde. Im folgenden sind die Vergleichszahlen beim Kracken ohne und mit Druck gegenübergestellt.

	<u>Druckloses Verfahren</u>	<u>Druck-Verfahren²⁾</u>
Temperatur °C	455	490
Druck Atm.	-	100
Belastung	0,47	39,6
Kontakt	SiO ₂ -MgO	3% Frankonit
Ausbeute in Gew.-%:		
Gas	2,3	1,0
C ₃ O ₄	8,6	2,1
Benzin	28,2	20,3
Koka	1,5	0,2
Leistung	0,7	8,04
Vergasung	27,9	13,2
Dichte	0,703	0,702
Oktanzzahl	73,0	67,5
Bromzahl	60-70	60-70

Daraus geht hervor, dass bei der Aufspaltung von Kogasin das Druckverfahren in Bezug auf Produktverteilung und Leistung dem drucklosen Verfahren überlegen ist.

1) Vgl. Bericht Me-OR-2, Juli 1939.

2) Beim Kracken unter Druck ohne Kontakt wird etwa die gleiche Aufspaltung erzielt. Auch die Produktverteilung ist etwa die gleiche. Die Wirkung des Kontaktes besteht darin, dass Benzine mit besserer Oktanzahl (bis zu 72) erhalten werden. Da katalytisches und nichtkatalytisches Benzin etwa die gleiche Bromzahl (60-70) und den gleichen Wasserstoffgehalt (15%) besitzen, so kann die Oktanzahlverbesserung nur auf Isomerisierung zurückzuführen sein.

Beim Aufspalten von Erdölfractionen können beim Druckverfahren zwar ebenfalls höhere Belastungen (ca. 15 kg/Ltr/Std.) und höhere Leistungen (ca. 3-4) als beim drucklosen Verfahren erhalten werden, jedoch ist das Benzin aus dem drucklosen Verfahren qualitativ besser. Das Benzin aus dem Druckverfahren ist unterschiedgerech, und eine hohe Oktanzahl ist hier mit einem hohen Olefingehalt verbunden.

7. Herstellung von Fliegerbenzin.

Als Ausgangsstoffe für Fliegerbenzin eignen sich in erster Linie solche Öle, die beim katalytischen Cracken vorzugsweise gesättigte Spaltprodukte liefern¹⁾. Solche Öle sind naphthenische und gemischtaromatische Kohlenwasserstoffe. Die Bildung gesättigter Spaltprodukte wird hierbei durch niedrige Cracktemperaturen (400-430°C) und kurze Crackzyklen (ca. 10-30 Minuten) begünstigt²⁾. Weiter sollen, um mit Sicherheit in Gasphase arbeiten zu können, nur solche Fractionen verwendet werden, die unterhalb 350°C siedend. Da die Fraction von 200-250°C Benzin mit schlechterer Oktanzahl gibt, eignen sich Fractionen von etwa 250-350°C für die Herstellung von Fliegerbenzin am besten.

1) Vgl. Zus.stellg. 14698i v. 14. 6. 1939.

2) Die Jodzahl für Fliegerbenzine soll nach den heutigen Normen nicht über 8 liegen (=5% Ungesättigte). Zur Reduzierung der Jodzahl muss das Benzin raffiniert werden, z.B. mit H₂SO₄ (Ausbeute ca. 84%) oder in Dampfphase über Kontakt nach Houdry (Ausbeute ca. 92%). Vgl. World Petroleum, Annual Refinery Issue 1938, S. 68-134.

Nach neueren Versuchen in Ludwigshafen können mit synthetischem Mg-Si-Kontakt bei einmaligem Durchgang aus West-Texas-Gasöl (225-310°C) 35 Gew.-% Fliogerbenzin mit Jodzahl 22 erhalten werden. Das Benzin hat eine Oktanzahl von 77 und mit Blei 88,5¹⁾

Rein paraffinische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Kogasin, geben unter den genannten Bedingungen Benzine mit einem sehr hohen Gehalt an Olefinen (Jodzahl über 100). Versuche in Ludwigshafen haben ergeben, dass bei Anwendung von Druck (ca. 10 Atm) aus Kogasin olefinarme Produkte entstehen (Polymerisation der Ungesättigten am Kontakt) und ein Benzin mit einer Jodzahl von etwa 30 erhalten werden kann.

Weiterhin wurde durch Versuche in Ludwigshafen²⁾ festgestellt, dass bei der Spaltung von Kogasin mit Mg-Si-Kontakt bei niedriger Temperatur (430°C) die Jodzahl über 100 liegt, dass jedoch bei höheren Temperaturen (480°C) die Jodzahl auf 30 sinkt, wobei gleichzeitig eine erhöhte Koksbildung auftritt. Wahrscheinlich werden bei der höheren Temperatur die Olefine am Kontakt polymerisiert und gleichzeitig tritt hierbei eine stärkere Isomerisierung auf.

Nach Versuchen der Standard sind für die Herstellung von Flugbenzin folgende Ausgangsöle³⁾ geeignet, wobei unter den angegebenen Bedingungen Fliogerbenzine mit nachstehenden Ausbeuten und Eigenschaften erhalten wurden:

-
- 1) Vgl. Zus.stellg. 150421 v. 22.9.1939.
 - 2) Vgl. Zus.stellg. 154371 (Dr. Schneider) v. 22.11.1939.
 - 3) Vgl. Bericht DR-29-T-4 (523) v. 15.3.1939.

<u>Ausgangsgasöl:</u>	17% Miranda Tops (keine Säurebehandlg. erforderlich)	Aruba Visbreaker Gasöl (Behandlung mit Säure, 30 g/Ltr., 1,7% Verlust)
spez. Gewicht	0,850	0,878
Anilinpunkt °C	48	55
5 %	164°C	
50 %	210°C	
95 %	249°C	
		Siedebereich 237-354°C

Krackbedingungen:

	17% Miranda Tops (keine Säurebehandlg. erforderlich)	Aruba Visbreaker Gasöl (Behandlung mit Säure, 30 g/Ltr., 1,7% Verlust)		
Synthes. Kontakt	gepillt	gepillt		
Kontaktvolumen	30 Ltr.	30 Ltr.		
Durchsatz	0,3 Vol.	0,6 Vol.		
Temperatur °C	305	415		
Dauer	1/2 Std.	1/2 Std.		
<u>Ausbeuten:</u>	<u>Vol. %</u>	<u>Gew. %</u>	<u>Vol. %</u>	<u>Gew. %</u>
L-Benzin	33,2	28,7	26,1	21,4
			Roh-L-Bi (=22,4 raff.)	
Schwerbenzin	40,1	39,9	16,4	15,7
Gasöl	16,4	17,8	51,2	53,1
C5	1,6	1,2	0,5	0,4
C4	9,4	6,6	7,2	5,1
Gas	-	3,4	-	2,8
Koks	-	2,6	-	2,3

Eigenschaften des L-Benzins:

		roh	raff.
Spez. Gewicht	0,736	0,719	0,719
% -60°C	6,5	13,0	10,0
% -95°C	53,0	54,0	52,0
% -125°C	89,5	84,5	84,5
Endpunkt °C	155,1	159,2	167,3
S11-Erwärmungszahl °C/F	6 1)	20 2)	9 3)
Qu-Schale	4,8	6,4	2,6
Dampfdruck Atm.	0,44	-	-
OZ Mot.	80	78	78
" " +0,08 Pb	91,5	87,0	91,0

Schwerbenzin -215°C:

Spez. Gewicht	0,846	0,838
OZ Mot.	76	74

Gasöl über 215°C:

spez. Gewicht	0,921	0,912
Anilinpunkt °C	23	36

1) Jodz. ca. 16, Ungeättigte ca. 6 %
 2) " " 50, " " 20 %
 *) Jodz. ca. 24, ca. 10% Ungeätt.

B. Katalytisches Reformen.a) ohne Wasserstoff¹⁾

Bei druckloser Behandlung von Crackbenzinen aus Midcontinent Gasöl wurde mit Al-Si-Kontakten sowie mit Superfildrol eine Verbesserung der Oktanzahl von 64 auf 69 erreicht. Die Verluste (Gas) waren bei einer Temperatur von 426 und 482°C bei Durchsatz oberhalb 2,0 geringer als 0,5 %. Es konnten unter Anwendung schärferer Crackbedingungen, z.B. 537°C auch höhere Oktanzahlen (71) erhalten werden, jedoch waren hierbei die Verluste größer (5-6 % Gas). Die erreichte Verbesserung der Oktanzahlen wird auf die Isomerisierung von Olefinen zurückgeführt.

b) mit Wasserstoff.

East- und West-Texas-Benzine vom Siedebereich 120-210°C (OZ 45) bzw. 40-170°C (OZ 60-68) wurden in 0,4 und 6-Ltr-Öfen (letzttere mit Gaskreislauf) in Gegenwart von Al-Cr-Kontakt bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck (15-50 Atm.) behandelt²⁾.

Aus West-Texas-Benzin (40-170°C) wurde bei 35-50 Atm., 510°C und Durchsatz 0,5 in einer Ausbeute von 60-68 Vol.% ein Fliegerbenzin erhalten, das mit 0,09 Vol.% Blei eine Oktanzahl von 92 (Army-Methode) hatte. Dabei war der Wasserstoffverbrauch etwa 200 m³/t Einspritzung. East-Texas-Schwerbenzin gab 35-40 % Fliegerbenzin (OZ 93 Army mit 0,08 Pb), 10 % Schwerbenzin 120-150 und 15% Sicherheitbenzin³⁾.

1) Bericht 613.12(15), Rep.No.5, 24.1.1939.

2) Bericht DR-39-T-7(526) v.25.3.1939.

(Ähnliche Ergebnisse im Kellogg-Bericht v.15.12.1938).

3) Vgl. hierzu auch Brief Dr. Free v.18.8.1939, wo folgende

Arbeitsbedingungen genannt sind: Temp. 500-510°C,

Durchsatz 0,5-1,0 Vol. Schwerbenzin/Vol. Kat./Std.,

Cyklusdauer 6 Std. bis 48 Std., H₂-Konzentration

30 Vol.% Benzindampf

und 20% Wasserstoff. Bei 62°C, 28 Atm. wurde ein Druck von 28 Atm. angewandt. Ausbeute dabei 43 Vol.%,

OZ 76 und mit 0,09 % Pb 90,5.

Autobenzin mit Oktan-Zahl 80-84 (mit ca. 50 % Aromaten, 10 % Olefinen) wurde aus East-Texas-Schwerbenzin (120-210°) bei 35 atm, 540° und Durchsatz 1,0 erhalten und zwar mit und ohne Zusatz von Fremdwasserstoff. In Gegenwart von Wasserstoff hielt die Kontakt-aktivität 48 Stunden, ohne Wasserstoff nur 12 Stunden.

Der Vorteil des katalytischen Reformens gegenüber dem thermischen geht aus folgenden Zahlen hervor:

Arbeitsweise Druck atm	katalytisch 35	thermisch 28
Vol.-% Benzin, 0,7 atm Dampf- druck, Oktan-Zahl 80	76	65
Vol.-% Überschuss C_4	6	4,5
Gew.-% $C_1 - C_3$	17	26

9. Katalytische Benzinraffination.

Leitet man überhitzte Kohlenwasserstoffdämpfe über Bauxit, so finden verschiedene Reaktionen statt, wie Entschwefelung, Dehydrierung, Dehydratisierung und Isomerisierung. Ausser einem geringeren Schwefelgehalt wird also eine besser Oktan-Zahl und bessere Bleiempfindlichkeit erhalten. Geruch und Farbe sind ebenfalls besser.

Bei Straight run-Benzinen ist eine 80-90 %ige Entschwefelung möglich, wobei der entfernte Schwefel qualitativ in H_2S umgewandelt wird. Die angewendeten Temperaturen liegen zwischen 315 und 453° bei niedrigem oder hohem Druck. Ober-

halb 425° wird die katalytische Dehydrierung begünstigt durch Bildung von 0,4 bis 1,7 Gew.-% butenfreies Gas mit etwa 8,0 Vol.-% H. Durchsatz 1,0 bis 4,0.

Krackkondensate sind schwieriger zu entschwefeln, weil bei der vorübergehenden Pyrolyse widerstandsfähige Schwefelverbindungen gebildet wurden. Die Entschwefelung beträgt daher im allgemeinen nur 30-50 %. Die Arbeitsbedingungen sind 425° Atmosphärendruck und Durchsatz 1,0.

10. Viskositätsbrechen.

In Aruba stehen größere Mengen Fech (ca. 5000 T/D) zur Verfügung, und es werden daher von der Standard Versuchsabteilung¹⁾ dieses Fech ohne Abfall von Teer aufzubereiten. Obgleich bei katalytischen Cracken kein Teer gebildet wird, sondern lediglich Koks, das sich auf dem Kontakt absetzt und abgebrannt werden kann, konnte eine direkte katalytische Cracking nicht ausgeführt werden, da die zu verarbeitenden Öle anorganische Salze enthielten, die den Kontakt verunreinigten, und außerdem eine übermäßige Koksbildung auftrat.

Die Verarbeitung der Rückstände wurde daher in zwei Stufen ausgeführt, wobei in der ersten Stufe eine milde Viskositätsbrechung stattfand, bei der das Molekulargewicht genügend herabgesetzt wurde, und in der zweiten Stufe die erhaltenen Produkte katalytisch gekrackt wurden.

¹⁾ Bericht Standard EL -20-38 vom 29.9.1938

Bei der Viskositätsbrechung wurden katalytische und nicht katalytische Adsorbentien zum Entfernen des gebildeten Koks miteinander verglichen und es zeigte sich, dass die Koksbildung bei Katalysatoren (Superfiltröl) etwa 200-300 % größer war, als bei Nicht-Katalysatoren (Bimsstein). Nicht adsorbierende Füllstoffe, wie Stahlpläne, sind ungenügend, da sie den Koks nicht von dem erhaltenen Produkt abtrennen.

Beim katalytischen Cracken der gebrochenen Öle scheint vollständige Verdampfung wesentlich zu sein, um übermäßige Koksbildung zu vermeiden.

Die höchsten Benzinausbeuten mit einem Minimum an Koks wurden bei dem zweistufigen Verfahren erhalten, wenn man die Viskositätsbrechung des Rohöls über Bimsstein bei einem Durchsatz von 1 % Vol./Vol./Std. mit 7,7 % Gew. % Dampf bei 415°C vornimmt, wobei ein Produkt von 25 Euro-Viskositätsindex mit nur 3,2 % Koksverlust anfällt. Die Crackung des erhaltenen Öles in der zweiten Stufe wurde mit einem Durchsatz von 1,2 mit 90 Mol. % Dampf über Superfiltröl bei 480°C ausgeführt. Als Zyklus-Dauer wurde eine Stunde gewählt.

Die Ausbeuten auf Rohöl sind bei dieser zweistufigen Arbeitsweise mit den Ergebnissen von Houdry vergleichbar, wie folgende Tabelle für Lake Venezuela Rohöl zeigt:

	Standard	Houdry
% feuchtes Gas	4,2	3,2 (trock. Gas)
% Benzin (D+L) Vol.	42,0	48,9
% Rückführöl	54,3	51
% Koks	8,4	6,2
Spez. Gew. vom Rückführöl	0,926	0,922