

TITLE PAGE

13. Zur Kombination von katalytischen Cracken mit hydrierender Spaltung bei der Verarbeitung von Erdöl-Mittel- und Schwerölen.

The combination of catalytic cracking and destructive hydrogenation in working petroleum middle and heavy oil.

Frame Nos. 115 - 122

13

Zur Kombination von zwei verschiedenen Kontakten
mit Hydrierender Spaltung bei der Ver-
arbeitung von Rohöl in Pechelbromer Schmelzölen

Zusammenfassung

1) Verschiedene B-Produkte der Verflüssigung des (50 wt-%) Sulfids von Mittel- und Schweröl aus Pechelbromer Schmelzmittelteil mit synthetischen Kontaktmaterialien gekrackt. Die B-Produkte wurden bei verschiedenen Temperaturen, die mit Topyrde-Polyäthylenkontakt (Schweröl) erhalten worden war, ein überraschend gutes Ergebnis. Das Mittelölteilens sich besser spalten als F 189 Dieselöl (bessere Leistung, geringere Vergasung), obwohl es einen um 12° höheren liegenden Sulfidspunkt hatte als das Dieselöl. Sulfidspüngerweise waren die Eigenschaften des letzteren Densität -170° (ca. 70/100) (C. 12 Pt 57) waren niedriger als die des als F 189 Dieselöl erhaltenen. Der Unterschied wurde zum Teil durch einen geringen Gehalt an leichten Anteilen und die Ungedüngtheit zurückgeführt werden. Diese Unterschiede in C. 12 und Zusammensetzung deuten darauf, dass die Kracken der Spaltmittelöl später verläuft als das von F-Mittelöl. Das Ergebnis, das durch Wiederholung bestätigt werden konnte, soll in ähnlichen Mitteln der hydrierenden Spaltung von Schwerölen weiter verfolgt werden.

Ein Mittelölrückstand aus der hydrierenden Spaltung eines Mittelöls aus Pechelbromer Öl mit synthetischen Aluminiumsilikat liess sich trotz höheren Anilinpunktes und höheren Ungedüngtheithaltes schlechter kracken als das mit Topyrde-Polyäthylenkontakt erhaltene Spaltmittelöl. Es ist nicht entschieden, ob der Unterschied in die verschiedenen Kontakte zurückzuführen ist oder darauf, dass es sich in einem Falle um einen Spalttrückstand und in anderen um ein Spaltprodukt handelte.

2) Eine Refinement von Crack-B-Mittelöl über Desulfurierungskontakten bei 50 atm welche ohne Hebung des Anilinpunktes die 100% erniedrigt, bringt für das Kracken dieses B-Mittelöls einen Vorteil.

Zweck der Versuche

Es sollte in einigen Pilotversuchen geprüft werden, ob und wie weit eine Kombination der Verfahren katalytisches Fracken und dehydrierende Spaltung bei 50 atm über regenerierbarem Kontakt Vorteile bringen würde. Es ergeben sich verschiedene Kombinationsmöglichkeiten: Kracken von B-Produkten der dehydrierenden Spaltung, dehydrierende Spaltung von Krack-B-Mittelölen (wurde hier noch nicht untersucht), Verbesserung der Krack-B-Mittelöle über regenerierbaren Kontakt und anschließenden Kracken.

Kracken von B-Produkten der dehydrierenden Spaltung

folgende Produkte wurden gekrackt:

- 1) Mittelfraktion v. 200-350° aus der dehydrierenden Spaltung von P 1450 (Pechelbrönnertöl) Druckdestillat 350° über Tonarex-Molybdänkontakt ¹⁾
- 2) Schwerölfraction 350° aus der dehydrierenden Spaltung von P 1490 (Pechelbrönnertöl) Druckdestillat 350° über Tonarex-Molybdänkontakt
- 3) Mittelfraktion 170° aus der dehydrierenden Spaltung von P 1450 Druckdestillat 350° über synthetischen Aluminiumsilikat (Krackkontakt).

Die Eigenschaften der Einspritzöle für diese Krackversuche sind nach den Bedingungen, unter denen sie gewonnen wurden, in den beiden ersten Spalten der Tabelle 2 enthalten, die Krackversuche selbst in den Spalten 1-4 der Tabelle 1. Zur Beurteilung der Krackversuche ist in der letzten Spalte von Tabelle 1 ein Vergleichsversuch von dem gleichen Kontakteinbau mit P 189 Dieselöl mit aufgeführt. Das Dieselöl selbst ist in der letzten Spalte von Tabelle 2 enthalten.

Die Krackversuche wurden unter den gleichen Bedingungen mit Kontakt 6752 ausgeführt. Der Vergleich der mit den verschiedenen Ölen erhaltenen Ergebnisse zeigt folgendes:

Produkt 1 der obigen Aufstellung wurde in 2 Versuchen unter etwas verschiedenen Bedingungen mit sehr gut übereinstimmenden Ergebnissen gekrackt. Das Ergebnis war überraschend günstig, das Öl ließ sich wesentlich besser verarbeiten als das erheblich wasserstoffreichere, im Anilinpunkt 12 Punkte höher liegende P 189 Dieselöl.

(Leistung 0,33-0,35 gegen 0,23, 47% Benzin -190° gegenüber 39 % bei nur 26 % Verlust (C₃-C₄-Gas, Koks + Manipulationsverluste bezogen auf Bi -190° + Verlust) gegenüber 31 % Verlust; zu dem niedrigeren Verlust ist allerdings zu bemerken, dass er hauptsächlich auf einen geringeren Flüssigkeitsverlust zurückzuführen ist, und dass sich die Verhältnisse, wenn man die Flüssigphase zum Benzin rechnen will mit 18-20 % Verlust gegenüber 16,5 % anscheinend fast umkehren). Ferner ist darauf hinzuweisen, dass im Gegensatz zu der sonstigen Erfahrung, dass die Eigenschaften der Kieselbenzine vom Ausgangsöl weitgehend unabhängig sind, sich hier ein grosser Unterschied in den Oktanzahlen ergab, und zwar hatte das Benzin -170° aus dem Mittelöl der dehydrierenden Spaltung 61,10 % als 100° und Joizahl 20 eine ungünstige und verhältnismässig niedrige Oktanzahl (Mot.Meth. 70/Mot.Meth. + 0,12 Pb 87) verglichen mit 170er-Benzinen aus Erdöl-A-Mittelölen mit etwa 55 % bis 100, Joizahl 30-40 und 0,2 Mot.Meth. etwa 77 und Mot.Meth. + 0,12 Pb etwa 90. Die Unterschiede in den Oktanzahlen finden nur zum Teil ihre Erklärung in den Unterschieden der Siedekurven und des Ungesättigtheitsgehaltes. Insgesamt lässt daraus zu schliessen, dass der Mechanismus des Crackens in beiden Fällen wesentliche Unterschiede aufweist.

Produkt 2. Daraus liess sich erhaltenes Benzin hatte etwas mehr % - 100, etwas mehr Aromaten und etwas höheren Anilinpunkt II als das aus dem zugehörigen Mittelöl erhaltene Benzin. Die Flüssigkeitsmenge ist gegenüber dem übrigen Verlust geringer als beim Cracken des Mittelöles. Der Verlust betrug auf Neubildung (Bi + Hi-350°) + Verlust bezogen 31,5 % bzw. 26,2 % (C₃, C₄ zum Benzin gerechnet), die Neuleistung (Bi+Hi) 0,455.

Produkt 3. liess sich auffallend schlechter nicht nur als Produkt 1 sondern auch als P 189 Dieselöl verarbeiten, obwohl es einen um 5 Punkte höheren Anilinpunkt hatte als Produkt 1. In den Untersuchungen der Produkte 1 und 3 ist kein Grund zu erkennen, warum die Produkte sich so verschieden verhalten. Die Ursache könnte entweder darin zu sehen sein, dass die Produkte mit verschiedenen Kontakten hergestellt waren (Tonerdkontakt-Silikatkontakt, im letzteren Fall werden mehr Ungesättigte gebildet, die aber für das Cracken eher von Vorteil sein sollten, weiterer Unterschied in den Kontakten-molybdänhaltiger Kontakt- mol. bildefreier Kontakt) oder darin, dass

das eine Mittelöl ein Spaltprodukt, das andere dagegen ein Spalt-
rückstand war, der vielleicht gerade schwer spaltbare Anteile ent-
hielt. Es sei hier darauf hingewiesen, dass der Silikonkontakt, der
das schlecht zu spaltende Spaltprodukt ergeben hatte, sich auch für
die dehydrierende Katalyse selbst als ungeeignet erwiesen hatte.

Das günstige Ergebnis mit Produkt 1 soll ^{an} ähnlichen Produkten
mit dem Tonerde-Molybdänkontakt erhalten wurden weiter verfolgt wer-
den. Es soll ferner geprüft werden, ob diese Produkte sich auch in
der Benzinsierung ebenso günstig verhalten.

50 atm-Raffination der Krack-3-Mittelöle und anschließendes Kracken

Das Krack-3-Mittelöl, mit dem diese Versuchsreihe durchgeführt
wurde, war ein Sammelprodukt aus Fontaktversuchen mit P 139 Dieselloil
und als solches allerdings nicht ganz typisch: da einige der Kon-
takte wenig aktiv waren, d.h. weniger stark gespalten; ist nämlich
das Sammelprodukt dem Ausgangsöl ähnlicher als ein typisches B-Mittel-
öl, insbesondere ist sein Anilinpunkt gegenüber dem P 139 Dieselloil
weniger stark erniedrigt. (Produktunterstützung des Sammelmittelöls
s. Tab. 3, 1. Spalte).

Das Produkt wurde in verschiedenen Versuchen (vgl. Tab. 5) bei
50 atm (i. 1 Versuch 75 atm) bei 20 oder 22 mV über Kontakt 7360
und Kontakt 78 46 (Tonerde-Molybdän-Nickel) in etwa 12-stündigen
Zyklen mit Durchsatz 0,5 raffiniert. Bei 22 mV tritt eine Spaltung
ein (etwa 25 % Neubildung bis 250°, 1-2 % Vergasung auf Einsparung).
Bei 20 mV werden in wesentlichen nur die Ungesättigten dehydriert,
während der Anilinpunkt praktisch unverändert bleibt. Die Vergasung
liegt dabei bei 0,5 % und darunter, die gefundenen Kohlendungen sind
sicher zum Teil zu hoch bestimmt. Der Si-haltige und molybdänreiche
Kontakt gibt sogar 20 mV noch eine geringe Spaltung (Verschiebung
der Siedekurve).

Von den raffinierten Mittelölen wurden 3 Proben (s. Tab. 2) ge-
krackt (s. Tab. 1, Spalte 5-7), mit dem Ergebnis wesentlich schlechterer
Leistungen und höherer Vergasungen als bei den A-Mittelölen (P 139
Dieselloil). Bei Beurteilung der Versuche in Spalte 5 sind die 90°
bis 190° zu berücksichtigen, die die Benzinsierungsleistung auf 0,165
herunterdrücken und die Vergasung bezogen auf Neubildung auf 39,2%

000119

erhöhen (auf 26.914, wenn die Forderungen aus 1934
rechnet wird). Es bringt also, dass erachtet wird, dass
Bittsteller ohne gleichzeitige Aufgliederung, keine
für das katalytische Kreeken bringt.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath
Kornsmacher
Furst
Meich
Dehn

Ge: Reitz
Free

000120

Tabelle 2.

Herstellungsgang und Produkteigenschaften der Mittel- und Schweröle, die gekrackt wurden. (Eingriffsöle zu Tabelle 1).

	Dehydr. Spalt v. Raffination von				
Ausgangsoil	P1450 Dr. D. 350 v. 28.6	P1450 Dr. D. 350 v. 28.6	Krack-B-Mittelöl 190° a. P 189 Dieselöl		
Ofen	303/II	308/I	308/II	308/III	308/III
Datum	23/24.7	3/4.8	5.8	9.8	10.8
Kontakt	7935	6752	7360	7846	7846
Druck atm	50	50	50	50	50
Temperatur mV	24-25	25-26,5	22	20	20
Durchsatz	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bo-Std.	9-32	0-30	12	12	6
Mittelöl					P 189 Dieselöl
Siedegrenzen	200	170	200	200	200
Gew. % v. fl. Anfall	39,1	77,2	-	-	-
spez. Gew. 20°	0,867	0,838	0,826	0,842	0,846
Anilinpunkt	+55,5	+60	+52	+52	+51
% C	87,29	87,08	86,83	85,91	87,14
% H	12,47	13,04	13,00	12,37	12,89
Cetanzahl	43,5	46,1	121 ²⁾	204	200
Siedebeginn °C	210	175 ¹⁾	121 ²⁾	204	200
% -225	-	15	15,5	2,5	3
-250	12,4	40	24	14	13,5
-275	-	64	38	38	37
-300	-	81,5	64	69,5	66
-325	78,2	93	91	91,5	90
-350	96,9	-	98,5	98	98
Endpunkt °C	-	338	350	356	356
Jodzahl	-	97,5	98,5	99	99
	-	-	1,0	-	-
Schweröl					
Siedegrenzen	350				
Gew. % v. fl. Anfall	44,1				
spez. Gew. 50° C	0,880				
% C	87,42				
% H	12,30				
Winkos. bei 50°	2,04				
" " 80°	1,32				
Stockpunkt °C	+19				
Kokatest	0,11				
Flammpunkt °C	190				
n-Apphant %	Spuren				

1) 2,5 % -200°

2) 9 % -190°

Spezielles Erucken von Mittel- und Schwerfraktionen aus der dehydrierenden
 stillung von Rohdruckdestillaten und von Krack-3-Mittelölen, die über DHD-
 Kontakte raffiniert wurden.

Prozent	v. Of. 303 II 350°	v. Of. 303 II 350°	v. Of. 303 I 170°	v. Of. 308 II 170°	v. Of. 308 III 170°	v. Of. 308 III 170°	v. Of. 308 III 170°
	v. 23/24.7.41 (301 aus F1450 Dr. B. 350° AT577)	v. 23/24.7.41 (301 aus F1450 Dr. B. 350° AT577)	v. 1/4.43.41 (22mV-Raff. aus Krack- B-M'01)	v. 5.8.41 (20mV-Raff. aus Krack- B-M'01)	v. 8.8.41 (20mV-Raff. aus Krack- B-M'01)	v. 10.8.41 (20mV-Raff. aus Krack- B-M'01)	v. 10.8.41 (20mV-Raff. aus Krack- B-M'01)
Temperatur	420°	430°	420°	430°	420°	430°	430°
Temperatur (114)	1	1	1,2	1	1,2	1	1
Temperatur (114)	60	45	60	60	60	60	45
Temperatur (114)	36,0	34,5	16,0	16,0	25,0	21,8	19,6
Temperatur (114)	4,5	5,3	1,2	4,3	2,9	2,5	2,7
Temperatur (114)	64,0	45,6	60,8	70,8	59,3	62,9	63,9
Temperatur (114)	3,3	4,2	3,5	3,8	3,9	4,5	4,6
Temperatur (114)	11,3	10,0	17,4	3,9	8,4	8,0	9,0
Temperatur (114)	47,3 %	46,8 %	23,1 %	23,1 %	32,2 %	28,1 %	26,0 %
Temperatur (114)	26,5 %	26,2 %	53,5 %	26,9 %	30,2 %	33,6 %	37,6 %
Temperatur (114)	20,5 %	(18,1 %)	(44,4 %)	(13,4 %)	(20,6 %)	(21,6 %)	(25,8 %)
Temperatur (114)	0,325	0,35	0,20	0,18	0,285	0,21	0,17
Temperatur (114)	0,732	0,736	0,712	0,729	0,725	0,722	0,780
Temperatur (114)	45	42	44,8	38,2	42,5	39	43,5
Temperatur (114)	35	41	31	31	38	29	37
Temperatur (114)	21	15,5	29,5	26,5	22,0	31,0	22,5
Temperatur (114)	41	33,5	52,5	42,5	39,5	51,0	44,0
Temperatur (114)	79	74,5	84,5	68,5	77,5	81,0	77,5
Temperatur (114)	21,2	22,2	20,2	20,2	23,5	25,0	25,5
Temperatur (114)	190	194	190	197	195	195	196
Temperatur (114)	0,830	0,884	0,903	0,85	0,853	0,850	0,850

	31,0	31,0	31,0	31,0	31,0	31,0	31,0	31,0
	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5
	77,5	77,5	77,5	77,5	77,5	77,5	77,5	77,5
	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5
	195	195	195	195	195	195	195	195
	0,850	0,850	0,850	0,850	0,850	0,850	0,850	0,850
	50	50	50	50	50	50	50	50
	208	208	208	208	208	208	208	208
	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0
	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5
	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0
	340	340	340	340	340	340	340	340
	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
	0,720	0,720	0,720	0,720	0,720	0,720	0,720	0,720
	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5
	64,5	64,5	64,5	64,5	64,5	64,5	64,5	64,5
	30	30	30	30	30	30	30	30
	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5
	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
	68,5	68,5	68,5	68,5	68,5	68,5	68,5	68,5
	89,5	89,5	89,5	89,5	89,5	89,5	89,5	89,5
	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0
	173	173	173	173	173	173	173	173
	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7
	69,7	69,7	69,7	69,7	69,7	69,7	69,7	69,7
	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8
	4352	4352	4352	4352	4352	4352	4352	4352
	4355	4355	4355	4355	4355	4355	4355	4355
	4353	4353	4353	4353	4353	4353	4353	4353
	4354	4354	4354	4354	4354	4354	4354	4354
	2519	2519	2519	2519	2519	2519	2519	2519
	4357	4357	4357	4357	4357	4357	4357	4357
	4358	4358	4358	4358	4358	4358	4358	4358
	4358	4358	4358	4358	4358	4358	4358	4358

1) O_2 - und C-Kohlenwasserstoffe, Koks und Manipulations-Verluste während den Versuchen

2) O_2 - O_2 + Koks + Manipulationsverluste.

000121

Tabelle 3.

Reifkation von Krack-B-Mittelöl >190° aus P189 Dieselöl.

000122

Ofen		308/II	7.8.12-24 ^h	7.8.18-19 ^h	8.8.16-3 ^h	308/III	6.8.11-24 ^h	7.8.17-4 ^h	9.8.12-21 ^h	10.8.18-1 ^h
Datum		5.8.12-24 ^h				6.8.11-24 ^h				
Kontakt		7360				7846				
Druck atm	Ausgangs-	50				50				
Temp. mV	öl P189	22	20	75		22	20			
Durchsatz kg/ltr./Std.	Dieselöl/Krack	0,5								
cht. Gas/kg-Gl	-B-M-öl	2								
Zyklusdauer Std.	>190°	12								
Zahl der Regenerationen	v. 5.8.41	36	37	38	0	1	2	10	8	
% Ausbeute an C ₄ -freiem Prod.		98,7	99,2	99,8	97,7	99,2	-	-	-	
C ₁ -C ₄		1,0	0,4	0,2	2,3	0,55	-	-	-	
Koks		(0,3)	(0,42)	0	-	(0,25)	0,05	-	-	
Ansatz spez. Gew. 20°C	0,847	0,826	0,842	0,836	0,830	0,842	0,842	0,846		
IL	+66,5	+62	+66,5	+68,5	+58,5	+66,5	+62	+61		
Temperatur °C	242	121	220	200	(-20,63,5)	78	116	204	200	
125°						3	0,5			
150°		4				5,5	1			
160°		5,5				7,5	1,5			
200°		10,5				8,5				
225°		15,5	2			13	18			
250°	2	24	7,5	2	18	2,5	2,5	3		
275°	23,5	38	26	6	28	8,5	14	13,5		
300°	56	64	28	28	46	27,5	38	37		
325°	88	91	60	61	70	60	60,5	66		
Siedepunkt °C	333/99	350/98,5	355/98,2	350/98,5	345/97,5	352/98,5	356/99	356/99		
Jodzahl	21,9	1,0	4,2	1,0	7	4,5				
% H	86,66	86,83	86,65	86,73	87,37	86,66	85,81	87,14		
Bemerkungen	13,08	13,00	13,14	13,12	12,80	13,18	12,97	12,89		

Nach Schwefelung
d. Kontaktes d. 6-
stds. Fahren v. P1472
90+105 P471 b. 20mV
mit Durchsatz 0,2