

TITLE PAGE

16. Kombination von Hydrierung und katalytischen
Kracken.

Combination of hydrogenation and catalytic
cracking.

Frame Nos. 135 - 154

16) Kombination von Hydrierung und katalytischem Kracken.

Zusammenfassung:

1.) Das B-Mittelöl $> 150^\circ$ aus der 7846-Vorhydrierung wurde gemeinsam mit dem B-Mittelöl aus der 6434-Benzinierung katalytisch gekrackt und das B-Mittelöl vom Kracken nach Redestillation im geraden Durchgang über 6434 benzinisiert. (vgl. Fließschema Abb. 1)

2.) Beim Fahren auf L-Benzin mit Endpunkt 155° wurde ein Mischbenzin aus 26 Teilen Vorhydrierungsbenzin, 24 Teilen Krackbenzin und 50 Teilen 6434-Benzin erhalten, das bei nur 43% bis 100° 0.2. Motor-Methode 75.6 mit 0,09 Blei 87,0 und mit 0,12 Blei 89,5 aufwies und nur ca 4 % Ungesättigte enthielt.

Bei diesem orientierenden Versuch wurde noch sehr schonend gekrackt und die Siedekurve des L-Benzins war noch nicht ganz richtig eingestellt. Durch etwas schärferes Kracken und stärkeres Spalten in der 6434-Stufe bzw. etwas tieferes Abschneiden der Benzine wird es leicht möglich sein, die Siedekurve richtig einzustellen.

3.) Es ergab sich, daß die L-Benzin-Produktion einer Steinkohlehydrieranlage durch eine zusätzliche katalytische Krackanlage bei einer entsprechenden Vergrößerung der Sumpffphase, um ca 30 % gesteigert werden kann. Bei gleichbleibender Produktion der Sumpffphase wäre dies gleichbedeutend mit einer Ersparnis von 25 % Hochdruckraum in der Gasphase, der für eine Erweiterung der Sumpffphase eingesetzt werden könnte.

- 4.) Die Ausbeute ist bei der kombinierten Fahrweise nicht kleiner als bei der normalen Hydrierung. Die Oktanzahl war bei der kombinierten Fahrweise trotz der zu niedrigen Konzentration an Anteilen bis 100° im Endbenzin schon ebenso gut wie bei der Hydrierung allein. Bei 60% bis 100° ist bei der kombinierten Fahrweise eine um ca 2 Punkte bessere O.Z. zu erwarten.
- 5.) Da das Flüssiggas aus der Krackstufe ca 35 % Olefine enthält, und das Butan zu 80 % aus Isobutan besteht, wäre bei dieser Fahrweise, wenn eine Alkylierungsanlage vorgesehen ist, mit einer wesentlichen Entlastung der Butan-Dehydrierstufe zu rechnen. Auf die Gesamtmenge bezogen ändert sich der Isobutananfall gegenüber der normalen Hydrierfahrweise nur unwesentlich.
- 6.) Da die Schwerbenzinfraction 150-200° beim katalytischen Cracken schlecht gespalten wird, wurde in einem kurzen Versuch das gesamte Schwerbenzin aus der Vorhydrierungs-, Benzinierungs- und Krackstufe über 6434 gefahren. Die Krackstufe gibt dann zwar etwas höhere Benzinkonzentrationen, aber in der 6434-Stufe wird dabei die Vergasung so stark erhöht, daß der Vorteil in der Krackstufe aufgewogen wird.

Wie das Fließschema Abb.2 erkennen läßt, ist der Anteil des in die 6434-Stufe zurückgeführten Schwerbensins unverhältnismäßig hoch; die hohe Vergasung, die zu 50% aus C_4 - Kohlenwasserstoffen besteht, scheint demnach überwiegend aus dem Schwerbenzin (C_{10} bis C_{12}) zu stammen.

- 7.) Es erscheint demnach vorteilhafter, das Schwerbenzin mit dem Mittelöl über die Krackstufe zu fahren, umso mehr als dieses Schwerbenzin (im Gegensatz zu anderen Schwerbensinen) beim Cracken trotz verhältnismäßig schlechter Spaltung ein gutes

der
I-Benzol gibt. Auch ist bei 1/2 Fahrweise mit Schwerbenzolrück-
führung die Destillation der Zwischenprodukte komplizierter.

Wenn eine DHD-Anlage vorhanden ist, wäre es am zweck-
mäßigsten, das Schwerbenzol auf Aromatenbenzol zu verarbei-
ten.

8.) Weitere Versuche sind in Arbeit.

Gemeinsam mit:

Graßl Fürst
Trofimow Dehn
Meier

gez. Peters
Freß
Günther.

Versuchsbericht.

Die Versuche über die Kombination von katalytischem Kracken und Hydrieren wurden durchgeführt, um einen ersten Überblick über die bei einer solchen Fahrweise zu erwartenden Vorteile zu erhalten. In der Krackstufe wurde unter relativ milden Bedingungen gearbeitet und der 6434-Kontakt war mit Durchsatz 2, wie sich gegen Ende des Versuches herausstellte, noch verhältnismäßig zu stark belastet.

Es wurde auf I-Benzin mit Endpunkt 155° gefahren. Versuche zur Herstellung von Leichtbenzin sowie von Autobenzin sind in Arbeit bzw. geplant.

In den folgenden Abschnitten werden die Versuchsergebnisse beschrieben.

- A) Die Vorhydrierung,
- B) Die Katalytische Krackung,
- C) Die Benzinierung,
- D) Die Zusammensetzung der Vergasung,
- E) Bemerkungen zur Fahrweise.

A) Die Vorhydrierung.

Die Vorhydrierung des Steinkohleverflüssigungsmittels wurde mit Kontakt 7846 (Tonerde 10 MoO_3 $3 \text{ Ni}_2\text{O}_3$) vorgenommen und zwar wurde zuerst ein von Dr. Donath im 1-Ltr-Ofen mit nachgeschalteter Kolonne hergestelltes Mittelöl(I), später ein im 500 ccm-Ofen hergestelltes Produkt verwendet, das im Labor in Benzin bis 150° und Mittelöl $> 150^\circ$ zerlegt wurde.

Im einzelnen waren die Arbeitsbedingungen folgende:

Tabelle 1

	I	II
Ofen Datum	315 16.-25.9.40	327/3594 1.-17.11.40
Druck	250	250
Temperatur	434°	434°
Durchsatz	1,0	0,8
$\text{m}^3 \text{H}_2/\text{Hg B}$	3,0	3,0
C S_2 -Zusatz	1 %	1 %
Anfall spez. Gew.		0,840
% B1 -150°	21-22 %	18 - 19 %
A.P. B-M-Öl	36.5-38	38 - 40

B) Die katalytische Krackung.

Bei Ausführung der beschriebenen Versuche wurde zunächst das B-Mittelöl der 7846-Vorhydrierung im geraden Durchgang über K 6752 (synth. Al-Silikat) bei 420°C (später erhöht auf 430°C) und Durchsatz = 1 kg/Ltr/Std. in 1 Stunden-Zyklen gekrackt.

Nach Anfahren der 6434-Stufe wurde das jeweils anfallende B-Mittelöl der 6434-Benzinierung in Mischung mit 7846-B-Mittelöl der Vorhydrierungsstufe gekrackt. Hierbei zeigte sich, daß hinsichtlich Ausbeute, Produktzusammensetzung und Produkteigenschaften kein größerer Unterschied gegenüber der Verarbeitung vom B-Mittelöl der 7846-Vorhydrierung allein bestand. Die 6434-Benzinierung liefert also, im Gegensatz zur katalytischen Krackung, B-Mittelöle, die sich mindestens ebenso gut kracken lassen wie Frischöle (s. Tabelle 2).

Dieses Benzin der katalytischen Krackung (bis ca. 150°C) hat (nach der A.P.-Methode) 15 % Aromaten und (bei einer Jodzahl von 29,0) 11 % Olefine.

Das $>150^{\circ}$ siedende Ausgangsöl für die katalytische Krackung enthält 11 % Schwerbenzin ($150-200^{\circ}$), das sich, wie von der Verarbeitung von Erdölen her bekannt ist, wenig für eine Verarbeitung durch katalytisches Cracken eignet.

Tabelle 2

Ergebnisse der katalytischen Krackung.

Produkt	7846-B-Mi-81	7846-B-Mi-81	7846-B-Mi-81+6434-B-Mi-01 2:1	wie vorher 2:1	wie vorher 2:1	wie vorher 8:1
Temp.	420°	430°	420°	430°	430°	430°
Du. (kg/L/Std.)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Dauer		1	1	1	1	1
% B1 -150°	19.7	19.0	21.5	18.3	18.5	18.8
% >150°	75.0	75.2	72.5	75.2	74.1	75.0
% C ₃ O ₄	2.2	3.0	2.1	2.9	3.2	2.9
% Gas+Koks	3.1	2.8	3.9	3.6	4.2	3.3
<u>Benzin-150°</u>						
spez. Gew.	0,730	0,727	0,736	0,714	0,716	0,726
A.P.	37,2°	36,5°	36°	39,5°	39,5°	36,8°
Beginn	29°	29°	28°	28°	29°	30°
% - 70	27,5	28,0	24	31,5	33,5	28,5
% - 100	63,0	62,5	50,0	65,5	66,0	62,0
% - 120	86,5	85,0	75,0	88,5	87,0	79,5
E	156/98,5	152/99	159/99	167/99	160/99	179/99
O. Z. (M. Math)	75	75	75,3	77,8	77	-
+0,12% Pb	91,2	91,8	91,6	94,7	94	-
<u>RU > 150°</u>						
spez. Gew.	0,883	0,880	0,874	0,874	0,876	
A.P.	24,2°	26,5°	22,5°	25°	25°	
Beginn	175°	184°	172°	186°	182°	
% - 200	25,2	18	43,5	12,5	14,5	
% - 250	75,5	71,5	81,0	79,0	78,5	
% - 300	96,0	93,8	95,2	95,5	94,3	
E	321/98,5	341/98,5	334/98,5	337/99	350/99	
Vers. Nr.	4154	4181	4165	4200	4201	

Das Schwerbenzin aus der Steinkohleverflüssigung verhält sich beim Kracken aber besser als Erölschwerbenzin. Es gibt zwar gegenüber Mittelöl eine geringere L-Benzinausbeute, doch ist dieses L-Benzin hinsichtlich Siedeverhalten und O.Z.einwandfrei, wie aus den Ergebnissen der getrennten Krackung des Schwerbenzin- und Mittelölteiles hervorgeht (s. Tabelle 3).

Wenn man nicht eine Verarbeitung des Schwerbenzins nach dem DHD-Verfahren vorzieht, kann man demnach bei 7846-vorhydr. Steinkohleverflüssigungsprodukten und Fahren auf L-Benzin diesen Anteil ohne größere Nachteile über die Krackstufe fahren. Gegenüber einer Fahrweise mit Mittelöl allein hatte man nur eine kleine Ausbeuteverminderung an L-Benzin (bis 150°) zu erwarten. Die Qualität des L-Benzins wurde bis auf einen etwas höheren Gehalt an unter 70° siedenden Anteilen die gleiche sein.

Tabelle 3.

Katalytisches Cracken des Schwerbenzin- und Mittelkohlenteiles
von 7846-verhydr. B-Mittelöl (Steinkohle).

Produkt	Schwerbenzin-200° (11%)		Mittelöl-200° (89%)	
	Einspr.		Einspr.	
Temp.		420°		420°
Dr.		1		1
Dauer		1		1
% B1-150°		12,1		19,1
% >150°		82,8		74,0
% O ₂		1,4		2,9
% Gas + Koks		3,7		4,0
<u>Benzin -150°</u>				
spez. Gew.	0,828	0,718		0,728
A.P.	34°	34,5°		35,8°
Beginn	159°	27°		28°
- 70°		33,5		26,0
- 100°		63,0		62,0
- 120°		77,5		82,0
B		170°/99		166°/98,8
O.Z. (M.-Meth.)	200°/98,5	78		78,5
+ 0,12 % Pb	75	-		94
<u>RU. >150°</u>				
spez. Gew.		0,830	0,884	0,888
A.P.		28,5°	37,5°	24,5°
Beginn		153°	207°	187°
- 200°		94,0	-	11,0
- 250°		-	57,0	69,5
- 300°		-	97,0	93,5
B		235°/98,8	310°/99	340°/99
Vers.Nr.		4158		4159

9) Benzinsierung des Krack-B-Mittelöls
über 6434.

Die flüssigen Krackprodukte wurden in Benzin bis 150° und Rückstand > 150° (Krackmittelöl) zerlegt. Bei Verarbeitung des rohen Krackmittelöls über 6434 zeigte sich. (Ofen 4/3621) daß der Kontakt abklang und daß dieses Abklingen durch dunkelgefärbte Polymerisate, die im rohen Krackmittelöl in geringer Menge vorhanden sind, verursacht wird. Ein Abdestillieren des Krackmittelöls im Vacuum auf ca 1,5% Rückstand lieferte ein Mittelöl, das einwandfrei über 6434 weiterverarbeitet werden konnte.

Auch bei der Redestillation der Krack-B-Mittelöle auf 1-2 % Rückstand unter Normaldruck wurden Mittelöle erhalten, die sich gut über 6434 verarbeiten ließen. Bei einer Übertragung der Fahrweise ins Große könnte man danach die Vacuum-Destillation unbedenklich durch eine Destillation bei Normaldruck ersetzen, d.h. die Polymerisate in Fraktionierteeren der Krackanlage abtrennen, da der Siedepunkt des Krackrückstandes bei maximal 350° liegt. Außerdem würde es wahrscheinlich genügen, statt 1,5% nur 0,5 bis 1 % Polymerisat zu entfernen.

Die bei den Vacuumdestillationen angefallenen Rückstände wurden gesammelt und von Herrn Dr. Boente untersucht. Die Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

Tabelle 4.Fraktionierung im Hochvakuum.

(Einwage: 304,5 g)

Vac.	Temp.	gr.	spez. Gew. 20°	Gew. %	
2 mm	110-170°	103,3		34,0	
"	170-180°	22,5	1,045	7,4	
"	180-190°	25,2	1,073	8,3	keine
"	190-200°	12,3	1,088	4,0	festen Aromaten
"	200-210°	18,8		6,2	
"	210-230°	37,2		12,2	
"	230-260°	28,3		9,3	
"	260-280°	10,4		3,4	Harz
"	Rückstand			15,2	kein Coronen

Die Benzinierung (Ofen 4, Blatt 2630) wurde bei 250 atm (H_2 -Partialdruck 245 atm) und folgenden Bedingungen angefahren:

Temp. 400°C
 Kontakt 100 cm (=90g) 6434 T-Pillon
 Durchsatz 2,0
 obm Gas/kg 01 2,7

Die Ausgangsprodukte hatten folgende Eigenschaften:

spez. Gew. 862 - 874
 A.P. 26 - 30
 Siedebeginn 133 - 150
 50%-Punkt ca 200°C
 Siedeende 300 - 310°C bei 99%
 Phenolgehalt immer unter 0,02%
 H-Gehalt ca 0,007 % H im Öl

Im Laufe des Versuchs (11 Tage) wurde die Temperatur auf 375° zurückgenommen. Diese Bedingungen wurden konstant 6 Tage eingehalten. In dieser Zeit ging die Spaltung von 64% auf 41 % -150 im Anfall zurück (Leistung von 1,14 auf 0,69). In dieser 6-Tage-Periode wurde eine große Untersuchung durchgeführt, deren Ergebnis sich auf der Tabelle 5 in der Spalte III (Benzinierung) befindet. Die Zahlen sind praktisch dieselben, wie sie bei der normalen Fahrweise 7846/6434 erhalten werden. Aus den Oktanzahlen kann auf eine kleine Verbesserung der Klopfestigkeit und Verminderung der Bleiempfindlichkeit geschlossen werden wie folgende Zahlen zeigen:

OZ Mot. + x % TEL, x=	0	3	6	9	12
Fahrweise 7846/Kracken/ 6434	75,5	82	84	87	89,5
Fahrweise 7846/6434	74	-	-	89	90,5

Nach der 6-Tage-Periode unter konst. Bedingungen mußte zuerst die Temperatur vorgefahren werden, um wieder genügende Spaltung zu erhalten. Mit etwas veränderter Fahrweise

(Schwefel und 150-200 von 7846 und 6434 nicht gekraekt, sondern direkt über 6434 verarbeitet) wurde dann schließlich der Durchsatz wieder auf 1,5 und die Temperatur auf 392° eingestellt. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Bedingungen der 6434 mit der Kackmittelölen ebenso konstant arbeitet wie mit normalen 7846-B-Mittelöl.¹⁾ Der Versuch lief 570 Stunden. Für die Tabellen und das Fließschema wurde Durchsatz 1,5 zugrundegelegt, weil sich zeigte, daß bei Durchsatz 2,0 und den angewendten Temperaturen die Spaltung abnahm. Bei Durchsatz 1,5 war dies nicht der Fall.

In anliegender Tabelle 5 sind die Ergebnisse der drei Arbeitsstufen und die Eigenschaft des Mischbenzins zusammengestellt.

1) Hier liegt ein Versuch von z.Zt. schon über 1500 Std. vor.

Tabelle 5

Verarbeitungsstufe	Vorhydrierung	Kat.Kracken	Benzinieren	Mischung
Binspritzprod.	P 1271	P 1271/7846 B'M'01+ 6434 B'M'01,2:1	B'M'01 von Kat.Kracken	26 T Vorh. bi 24 T Krack- bi 50 T 6434- B1
spez.Gew. Anilinpunkt Siedegrenzen Phenolgehalt	0,966 -15 180-325 17%	0,966 + 35,8 160/310 < 0,02	0,874 + 26 150/300 < 0,02	
Kontakt Druck Temperatur Durchsatz Gas:Öl	7846 250 434 0,8 3	6752 0 420 1,0(0,5 Reg) 0	8434 250 382 1,5 2,5	
Anfall:				
spez.Gew. Benzinkonz. -150° Leistung % Vergasung +Eoke+ Verl./B1+V+X+V	0,854 21% 0,16 ca 10	0,836 22,8 0,2(0,1 Reg) 21,8	0,764 51,5 0,73 18,1	
Benzin spez.Gew. ===== Anilinpunkt	0,776 31/43	0,735 35,5/52,0	0,740 40,3/53,2	0,748 35,8/50,0
Siedebeginn % - 70 % - 100 % - 150 Endpunkt	93° - 8,5 99 150/99	52° 13 60 149/99,0	60° 3,5 53,0 95,5 159/98	65° 1,0 43,0 94,5 157/96,8
Zusammensetzung				
Paraffine Naphthene Aromaten Ungesättigte	10,5 77,0 11,5 1,0	ca 40 ? ca 29 ? ca 16 ca 15	38,0 48,5 12,5 1,0	ca 28,0 ca 55,5 ca 12,5 ca 4
O.Z. Mot. Mot.+0,09 Blei 0,12 Blei	68,5 - -	78,0 - 91,6	74,5 89,0 -	75,6 87,0 39,5
Mittelöl =====				
spez.Gew. Anilinpunkt	0,884 37,5	0,874 + 26	0,833 + 30,2	
Öfen/Datum Betriebsstg. Öfenblatt	315/327 38.1000 359		4/4-10-11-40 290 3330	

Tabelle 6

D) Zusammensetzung der Vergasung.

In 100 kg Mischbenzin sind enthalten	26 kg 7846-Benzin	24 kg Kraackbenzin	50 kg 6434-Benzin	100 kg Mischbenz.
Darauf entfallen				
kg C_1-C_4 -Gas	2,9	6,70	11,1	20,7
Methan + Äthan		1,46		
Propan	2,8	1,09	2,1	8,3
Propylen		0,85		
n-Butan	ca 0,05	0,50	2,4	3,0
i-Butan	ca 0,05	2,31	6,6	8,9
Butylen	-	0,49	-	0,5
% Verg. ($-C_4$) auf B_1 + Gas	ca 10 %	21,8	18,1	17,2
Gesamt C_4 im Gas	ca 3	49	81	60
Isobuten i. Gesamtbuten	ca 50	82	73	75
Butylen i. Gesamt C_4	-	15 %	-	4 %

Im Kraackgas hat ^{die} C_3 -Fraktion 44%, die C_4 -Fraktion 15% Olefine. Der Isobutengehalt ist mit 82 % noch höher als in der 6434-Stufe mit 73 %. Der C_4 -Anteil der Vergasung ist bei der Kraackstufe mit 49 % bedeutend niedriger als bei der Benzinierung (81%).

E) Bemerkungen zur Fahrweise.

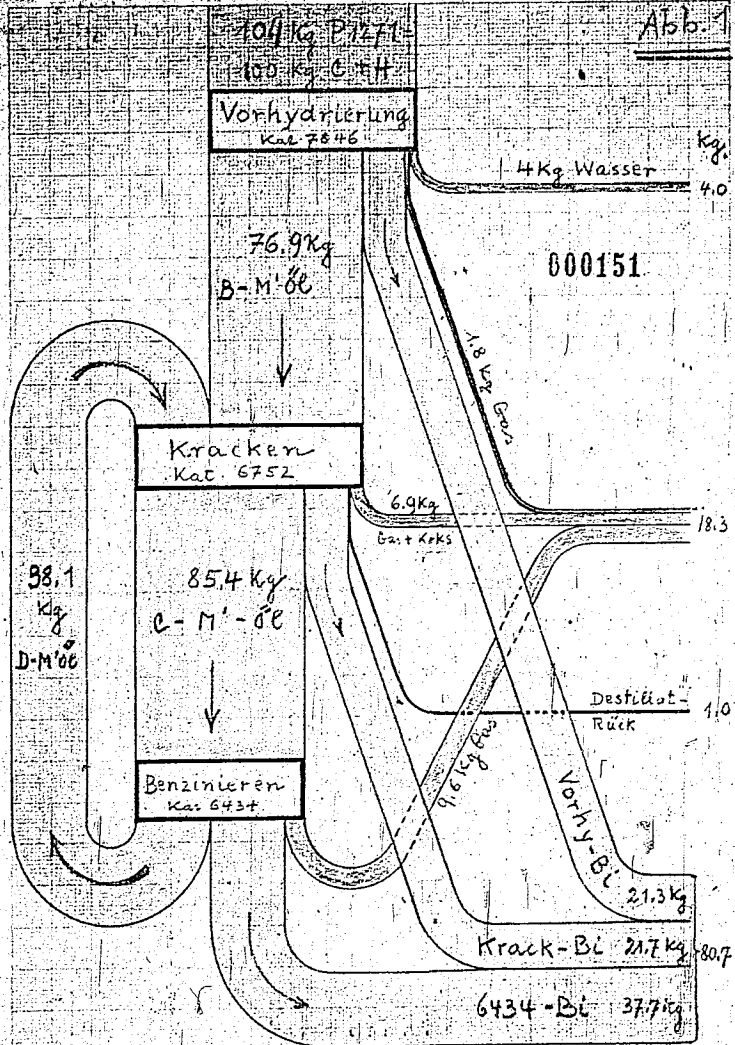
Die ausgeführten Versuche stellen nur ein willkürlich herausgegriffenes Beispiel aus der großen Zahl der möglichen Fahrweisen dar.

Am zweckmäßigsten erscheint folgende Arbeitsweise: Wenn eine vorhandene Hydrieranlage durch eine Kraackanlage ergänzt werden soll, so könnte ohne jede Veränderung der Hochdruckanlage der eingesparte Gas-Phase-Hochdruckraum für die Verarbeitung von zusätzlichem Erdöl-Kraack-B-Mittelöl eingesetzt werden, das bei entsprechender Größe der katalyt. Kraackanlage verfügbar wäre, wenn in dieser zu-

zusätzliches Erdöl-A-Mittelöl oder Synthese-Produkte
verarbeitet würden.

Auf die Vorteile einer Verarbeitung des Schwer-
benzins nach dem DHD-Verfahren ist eingangs schon hinge-
wiesen.

Bei einer Kombination mit einer Extraktionsan-
lage waren die Möglichkeiten zur Ausnützung der Crack- und
Hydrieranlage besonders günstig, da die wasserstoffreichen
Reffinate ohne Aufhydrierung gekrackt werden können und die
wasserstoffarmen Extrakte bei der Benzinierung besonders
gute Benzine liefern.



Kombination von Katalyt. Kracken
und Hydrieren.

Handwritten signature/initials

6434 - Benzinierung und katalytisches Kracken.

Zu anliegender Tabelle sind die Benzinausbeuten und Qualitäten für zwei Mittelöle (7846 vorhydriertes Steinkohlen-Sumpffphase-Mittelöl und Elverather Gasöl) zusammengestellt.

Die Beispiele zeigen, daß die Ausbeute auf umgesetztes Mittelöl bezogen bei 6434 anscheinend etwas besser ist. Die O.Z. der katalytisch gekraakten Benzine sind etwa 1 Punkt höher, doch liegt dies am höheren Aromatengehalt. Auf 0% Aromaten bezogen ist die O.Z. gleich, doch sind nach dem A.P. und Spez. Gew. die Hydrierbenzine reicher an Paraffinen und ärmer an Naphthenen. Wie weit sich das auf die Mischoktanzahl auswirkt, wird n. Zt. überprüft.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei Elverather Gasöl mit einer neueren Probe (am 18.10.40) eine viel höhere O.Z. (75 statt 69 allerdings mit mehr Anteilen bis 70°) gefunden wurde, als bei den früheren Versuchen.

ge. Donath

" Frey

Arbeitsweise	G. Ph.	K. K.	G. Ph.	K. K.
Ausgangsmaterial	Steinkohle-Vorhydr.-M'öl		Flwerather Gasöl	
Ausgangsmaterial spez. Gew.	0,861	0,877	0,834	0,830
A. P.	+ 39	39	63	64
Siedebereich	147-298	174-312	189-323	191-317
Kontakt	6434	91-A1 (1 at)	6434	91-A1 (1 at)
Ausbeute				
Gew.-% Benzin (roh)	79	20,5	80	24
Raff.-Verlust	--	5	0	10
M'öl	--	72,5	0	69
Gas C ₁ -C ₄	21	4,5	20	4
Koks	--	2,5	0	3
% Gas + Koks/H ₂ +Gas + Koks	21	25 %	20	22,5 %
Benzin Spez. Gew.	0,705	0,730	0,718	0,69
A. P.	49	38°	54	55
S. B.	28	30°	45	30
70	26	26	18	26
100	55	60	60	51
150	90	89	--	86,5
Endpunkt	155	1590/99	147	157
Joßzahl	0,3	2,5	1	1
% Paraffine	40	ca. 84	65	73
% Naphthene	53		30	21
% Aromaten	6	ca. 15	4	5
% Olefine	1	ca. 1	1	1
O. Z. Res.				75,5
Mot.-Me. h.	76,5	78	69	75
" + 0,12Pb	92		87	92
O. Z. M. M. mit O. Aromaten (O. Z.=92)	75,5	75,5	68	74