

TITEL PAGE

17. Kontaktversuche zur Bräöl-Spaltung bei 50 atm.
Contact experiments for petroleum
cracking at 50 atm.

Frame Nos. 155 - 162

17) Kontaktversuche zur Erdöl-Spaltung bei 50 at
Zusammenfassung.

- 1.) Mittelöl aus Reitbrook-Öl-Druckdestillat wurde bei 50 at mit Durchsatz 0,5 in 24-Stunden-Perioden über verschiedene Kontakte bei Temperaturen von 24-27 MW im geraden Durchgang verarbeitet. Es wurden Tonerde- und Silikat-Kontakte verwendet mit Zusätzen von HF, Fe, Cr, Mo, T und Ni.
- 2.) Silicat-Kontakte zeigten innerhalb der einzelnen Periode stärkeres Abklingen als Tonerdekontakte. Ausserdem liess die Aktivität von Silicatkontakten von Periode zu Periode stark nach, während Tonerdekontakte nach 6 Perioden noch keinen merklichen Aktivitätsverlust zeigten.
- 3.) Bei den einzelnen Versuchen wurden 5-40 % Benzin -180°C in Anfall erhalten. Mit steigender Benzin-Konzentration steigt die Vergasung schwach an. Der B-Mittelöl-Anschmelzpunkt liegt bei allen Versuchen tiefer als der AP des Ausgangsproduktes, und zwar um so tiefer, je höher die Benzinkonzentration ist.
- 4.) Die Benzine von Silikat-Kontakten haben höhere Jodzahlen als die von Tonerdekontakten. Die niedrigsten Jodzahlen gaben molybdänhaltige Tonerdekontakte.
- 5.) Der beste der geprüften Kontakte war 7846. Er gab bei 30 % Vergasung 30 % Benzin -180°C. Das Benzin hat 30 % -100, 20-25 % Aromaten, Jodzahl 1 bis 7 und OZ 61 nach Motormethode. Koksabildung betrug 0,5 % auf eingesetztes Öl oder 1,5 % auf Benzin + Vergasung + Koks.

Gemeinsam mit:
Dr. Peters
" Grassl
" Rotter
" Trofinow
" Fürst
" v. Fünser

gez. Günther

Kontakt-Versuche zum Erdöl-Spaltung bei 50 at.

1. Zweck der Versuche.

Es sollte festgestellt werden, mit welcher Ausbeute und Raumleistung sich Erdöl bzw. Erdöldruckdestillate bei 50 at über festangeordneten Kontakt in einer oder mehreren Stufen zu Benzin verarbeiten lassen, und welche Qualität die dabei erhaltenen Benzine haben. Die im folgenden beschriebenen Versuche dienen der Auffindung eines geeigneten Kontaktes.

2. Art der Versuche.

Als Ausgangsprodukt für die Versuche wurde Mittelöl aus Reitbrook-Rohöl-Druckdestillat gewählt, als Kontakte Silicate oder aktive Tonerde mit Zusätzen von HF, Chrom, Wolfram, Nickel, Molybdän und Eisen. Die Versuche wurden in 200 ccm-Öfen nur im geraden Durchgang bei 460-510°C durchgeführt. Nach je 24 Stunden wurde bei 50 at mit Stickstoff-Luft-Gemisch regeneriert.

Einige Versuche wurden auch mit dem entspr. Schweröl durchgeführt. Bei allen Schwerölversuchen trat (bei 460°C) nach weniger als 24 Stunden Verstopfung des Vorheizers ein.

Ein Versuch mit dem bisher besten Kontakt 7346 und Reitbrook-Original-Mittelöl läuft zur Zeit noch (30. Betriebsatag).

3. Ergebnisse der Kontaktversuche mit Druckdest.-Mittelöl.

Vgl. Tabellen I und II.

Es wurde sowohl Silicat- als auch Tonerde-Kontakte mit guter Spalt-Aktivität gefunden. Wie nicht anders zu erwarten, klingt diese im Verlaufe des Betriebes mehr oder weniger ab. Dies Abklingen ist bei Silicatkontakten stärker als bei Tonerdekontakten, sodass im diskontinuierlichen Betrieb (mit Regeneration) z. B. bei einem Tonerdekontakt Perioden von 10 Tagen, bei Silicatkontakten aber nur solche von einem Tag gefahren werden konnten.

Darüber hinaus zeigte sich, dass regenerierter Tonerdekontakt meist frischem gleichwertig war, während alle Silicatkontakte (bis auf einen) von Periode zu Periode inaktiver wurden. Die erwähnte Ausnahme war Kontakt 7501 (Toriana HF + 1% MoO₃), bei dem in 4 Perioden kein größerer Aktivitätsverlust festzustellen war.

Betreffend den Verlauf der Reaktion konnten folgende Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt werden:

- a) Mit zunehmender Spaltung (charakterisiert z.B. durch γ -180 im Anfall steigt die Gasbildung etwas stärker als die Benzinbildung, d.h. mit zunehmender Spaltung steigt die Vergasung auf Benzin + Vergasung schwach an; sie beträgt bei 5 % Spaltung ca. 27 %, bei 30 % Spaltung ca. 35 %. Im Rahmen der geprüften Kontakte war dieser Effekt nicht erkennbar von der Kontaktwahl abhängig, da alle (mit den verschiedensten Kontakten erhaltenen) Werte annähernd auf einer Kurve liegen. (Kurvenblatt 1).
- b) Mit zunehmender Spaltung sinkt der AP. des B-Mittelöls. Er liegt bei 5 % Spaltung bei 52°C, bei 30 % Spaltung bei 29°C. D.h., dass bei dem Verfahren entweder bevorzugt die wasserstoffreicheren Anteile des Ausgangsproduktes gespalten werden oder Teile des Mittelöls dehydriert werden. Auf jeden Fall sind mit Rückführung des B-Mittelöls wesentlich schlechtere Ergebnisse zu erwarten als im geraden Durchgang. Auch diesen Effekt war im Rahmen der geprüften Kontakte (ebenso wie der unter a)) nicht von der Kontaktwahl abhängig. (Kurvenblatt 2).
- c) Mit Silikatkontakten wurden wesentlich höhere Jodzahlen im Benzin als mit Tonerdekontakten erhalten (48 gegenüber 24 im Mittel). Die niedrigsten Jodzahlen wurden mit Molybdän-haltigen Tonerdekontakten erhalten (2-17, im Mittel 8).

Von den geprüften Kontakten waren hinsichtlich Spaltung die besten:

a) bei 24 MV	1. 7846 Tonerde-Mo-Ni	22%-180
	2. 7360 Tonerde-Mo	14%-180
	3. 8314 Tonerde-Fe	14%-180
b) bei 25 MV	1. 7846	28%-180
	2. 8338 Ton-HF-H ₃ PO ₄ -Cr.	24%-180
	3. 8314	19%-180
c) bei 26 MV (nur 2 geprüft)	1. 7846	28%-180
	2. 8314	28%-180

Die Eigenschaften des erhaltenen Benzins sind bei Kontakt 7846 und 30 % Spaltung etwa:

spez. Gewicht/AP	0,735/42
Siedebeginn	40°C
- 70°C	10 %
- 100°C	30 %
- 150°C	80 %
Siedeende	170°C
Jodzahl	1 bis 10
OZ.-Motor	6
% Aromaten	20 bis 25

Koksabscheidung am Kontakt:

Auf dem Kontakt 78.46 setzten sich bei 30 % Spaltung in 24 Std. etwa 8 % (bezogen auf Kontaktgewicht) Kohlenstoff-Verbindungen ab, die nicht benzollöslich waren (90% C 10% H). Das sind etwa 0,5% auf eingesetztes Öl oder 1,5% auf Benzin + Vergasung + Koks oder 5 % vom vergasten Öl. C-Verluste durch Koksbi. dung können also gegenüber Vergasungsverlusten weitgehend vernachlässigt werden.

800159

Kontakt		Ofenbl. Perio. bei 24 HV								Bei erhöhter Temperatur								Bemerkung
Nr.	Zusammensetzung		spez. Gew.	Abw. 180	V/E	V ₂ -SO	Ap. B-12	J. A. B1	Q (MV)	spez. Gew.	Abw. 180	V/E	V ₂ -SO	Ap. B-12	J. A. B1			
8248	Akt. Ton + 10 HP	4180	858	14	-	-	42	31		25	862	14	102	45	43			
										25	862	13	-	43	13			
6915	akt. Ton+10Cr ₂ O ₃	4207	844	8	-	-	52	14										
			852	6	-	-	55	-		25	842	10	-	48	5			
										25	850	8	2.8	27	49			
7399	58% Al ₂ O ₃ 42% Cr ₂ O ₃ = 2:1 Mol (Standard DR. 269)	4184	842	-	-	2	-	-										
			848	5	-	-	50	-										
			852	7	1.6	22	51	14		25	840	13	4.4	27	47	12		
										25	848	8	-	-	50	-		
8338	akt. Ton + 10 HP + 5H ₃ PO ₄ + 10 Cr ₂ O ₃	4155								25	828	25	6.9	23	42	20		
										25	830	26	-	-	40	-		
										25	836	18	-	-	44	38		
7360	akt. Ton+6% MoO ₃	4174	832	14	2,5	17	50	2		25	832	21	6,3	25	42	8		
										25	840	15	-	-	46	13		
										25	838	17	-	-	45	7		
										25/26	840	14	-	-	43	9		
										25/26	836	19	-	-	40	-		
7846	akt. Ton+10% MoO ₃ + 3% H ₂ O ₃	4153	830	22	6,6	25	40	6		25	824	28	12,6	33	34	5		
										25	824	28	-	-	32	2		
										25	824	26	7,3	24	34	6		
										25/26	835	24	8,8	29	33	17		
										25/26	830	25	-	-	33	3		
8214	akt. Ton+10% Fe ₂ O ₃ als Sulfat.	4214	842	13	-	-	48	22										
			847	8	4,7	40	48	-										
			849	14	-	-	46	-		25	848	19	-	-	42	19		
										25/26	840	26	12,6	35	32	27		
										25/26	824	29	-	-	29	-		
										25/27	832	38	25,8	43	16	-		
																24% Arom. Bi OZMot: 7		

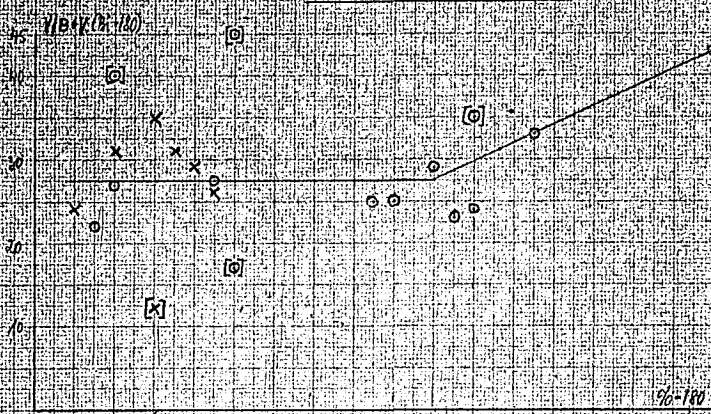
Kontakt		Ofenbl.Period		Bei 24 HV						Bei erhöhter Temperatur						Bemerkungen	
Nr.	Zusammenstellung			spez. Gew.	ρ bis 180	V/E	V/B-180	AP B-M31	J-Z RI	T (HV)	spez. Gew.	ρ bis 180	V/E	V/B-180	AP B-M31	J-Z RI	
6108	Terrana	4204	1 2 3	860	8	-	-	47	-	25 25	860 864	10 8	4,2 -	35 -	47 46	24 -	
6109	Terrana, HF-beh.	4203	1 2 3	840 848 964	15 11 8	- - -	- - -	44 45 45	17 - -								
7872	Tonsil	4210	1 2 3	856 865	8 6	- 1,7	- 24	49 49	- -	25	863	8	-	-	47	-	
8350	6109+10% Cr ₂ O ₃	4170	1 2 3	- 850 850	- 9 11	- - 4,6	- - 32	- 50 48	- - 9								
6434	6109+10% WO ₃	4197	1 2 3	850 852	11 10	- 1,2	- 12	49 50	28 -	25	860	13	-	-	-	-	
7501	6109+1% H ₂ CO ₃	4191	1 2 3 4	846 846	17 12	- 4,5	- 2	47 49	57 5	25 25	852 846	13 15	- -	- -	45 45	- 96	
6752	Al-Silikat, Free	4176	1 2 3	840 842 862	13 11 8	4,0 - -	26 - -	48 47 46	91 43 -								
7960	Hg-Silikat, Schneider	4166	1 2 3	863 860 860	7 3 8	- - 3,2	- - 31	46 51 80	- - -								
7948	Cr-Silikat	4165	1 2 3 4	846 850 862 864	- 5 8 6	- - - -	- - - -	- 51 49 48	- - + -								

Abhängigkeit der Höhe der Verzögerung von Grad der Spaltung bei der Stat.-Erst- u. Mittelst-Spaltung

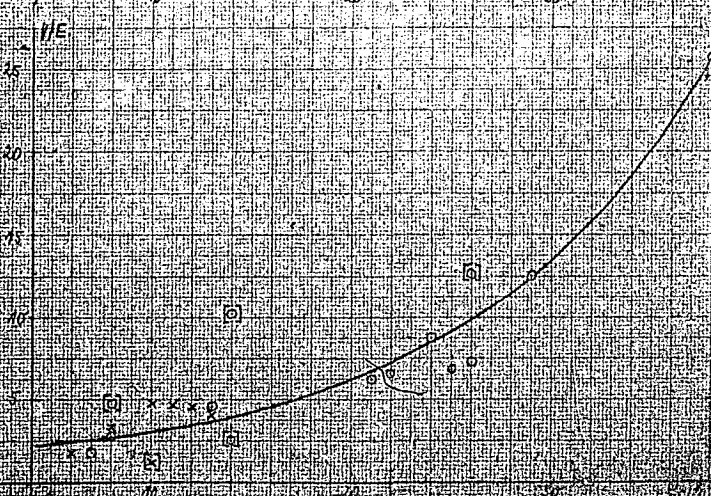
x = Schmelz-Kontakte o = Gneise-Kontakte
[] aus betriebl. Gründen unzuverlässige Werte

KURVENBLATT I

HBAK (2-180)



HE



- x Silicat-Kontakte
- o Tonerdekontakte

KURVENBLATT II

