

TITLE | PAGE

18. Verarbeitung von Mittelölen über Dehydrierungs-
kontakten III. Verarbeitung von Vorhydrierungs-
und Aromatisierungsmittelölen über Kontakt 8147.
Treatment of middle oils over dehydrogenation
contacts III. Treatment of prehydrogenation
and aromatization middle oils over contact
8147.

Frame Nos. 163 - 169

H. K. Petzold
W. H. H.

18) Verarbeitung von Mittelölen über Dehydrierungs-
kontakten III. Verarbeitung von Vorhydrierungs-
und Aromatisierungsmittelölen über Kontakt 8147.

Zusammenfassung.

1) Vorhydrierungsmittelöl aus Braunkohleverflüssigung vom A.P. + 41° lässt sich durch dehydrierende Spaltung über einen besonders spaltaktiven Molybdän-Kontakt, dessen Träger mit Flußsäure behandelt ist, glatt verarbeiten. Bei 25 atm und 50 atm Wasserstoffdruck werden im geraden Durchgang 30 % Benzin -150° in flüssigen Anfall erhalten, das in seiner Qualität 87er-Benzin erreicht. Der Verlust (Vergasung + Koks) bezogen auf Benzin + Verlust beträgt dabei 24 %. Die Anteile über 150° in flüssigen Anfall wären als Ausgangsmaterial für die Aromatisierung, möglicherweise auch für die Benzinierung über 6434 geeignet.

2) Die spaltende Verarbeitung von Aromatisierungs-B-Mittelöl über den gleichen Kontakt bei 50 oder 100 atm ist besonders hinsichtlich Vergasung nicht mit der normalen Aromatisierung unter eventueller anschließender Dehydrierung eines Teiles der Benzinfraktion konkurrenzfähig.

3) Die dehydrierende Verarbeitung von Mittelölen auf L-Benzin oder Ausgangsprodukt für die Benzindehydrierung dürfte nur bei wasserstoffreichen oder mässig wasserstoffreichen Mittelölen (insbesondere Erdölmittelölen) zweckmässig sein. Es werden dabei Benzine von etwa gleicher Qualität bei gleicher Ausbeute erhalten wie bei der 6434-Benzinierung. Die Benzine enthalten infolge der höheren Herstellungstemperatur dabei etwas mehr Aromaten und etwas weniger Isoparaffine als die 6434-Benzine.

Wasserstoffreiche Mittelöle lassen sich, wie in den beiden früheren Mitteilungen¹⁾ beschrieben wurde über besonders spaltaktiven Dehydrierkontakten gut unter Kontaktabklingen (längster Zyklus über 100 St.) spaltend zu Benzin verarbeiten. Anschliessend an diese Versuche mit einem Molybdänkontakt auf HP-behandelter aktiver Tonerde

an Mittelöl aus Bruchsaler Öl¹⁾ wurden mit dem gleichen Kontakt noch orientierende Versuche an einem typischen Mittelöl von mittlerem Wasserstoffgehalt und an einem typischen wasserstoffarmen Mittelöl angestellt.

¹⁾ Mitteilung 2

1. Verarbeitung von vorhydrierter Braunkohleverflüssigung Leuna (vgl. Tab.)

Als Ausgangsmaterial für diesen Versuch diente ein B-Mittelöl vom Anilinpunkt $+ 41^{\circ}$, dass durch Vorhydrierung von Braunkohleverflüssigung Leuna (Mittelöl + S-Benzin) über einen Tonerde-Molybdän-Nickelkontakt bei 190 atm, 22,5 mV, Durchsatz 1,0 kg/ltr. Kont. und Stunde und Abtrennen des Vorhydrierungsbenzins erhalten worden war. Aus diesem Öl wurde bei 25 mV und 50 atm im geraden Durchgang ein Produkt mit etwa 30 % -150° , 25% von $150-200^{\circ}$ und 45 % über 200° erhalten.

Das Benzin -150° , das unstabilisiert untersucht wurde, wobei sich 2 % -40° und 3 % Destillationsverlust ergaben, hatte 48 % -100° , 26,5 Gew. % Aromaten, Jodzahl 3,2 und Oktanzahl nach Mot.Methode 71,5, woraus zu entnehmen ist, dass es nach Stabilisation zur Verwendung als 87er-Benzin wohl ausreichend wäre. Möglichenfalls könnte seine Qualität durch etwas schärfere Fahrbedingungen (höhere Temperatur) oder tieferes Abschneiden noch etwas verbessert werden.

Der Rückstand $>200^{\circ}$ ist gegenüber dem Ausgangsmaterial sehr stark dehydriert (AP -12°) und würde sich vermutlich gut über einen Aromatisierungskontakt, eventuell auch über 6434 verarbeiten lassen.²⁾ Seine Verarbeitung durch Rückführung scheint nach den Erfahrungen mit wasserstoffarmen Mittelölen (s.u.) weniger empfehlenswert.

Hinsichtlich der Verwendung der Zwischenfraktion (Schwerbenzin $150-200^{\circ}$), das in seinem Wasserstoffgehalt zwischen den beiden obigen Fraktionen liegt, wären folgende Möglichkeiten noch zu prüfen: 1.) Zugabe eines gewissen unteren Teiles dieser Fraktion zum Benzin -150° falls dieses nochmals dehydriert werden soll. 2.) Rückführung des restlichen Anteils bzw. der ganzen Schwerbenzinfraction. 3.) Gemeinsame Verarbeitung des Restes bzw. der ganzen Fraktion mit dem Rückstand über 200° .

Die Koksbildung war mit über 1 % bezogen auf Einspritzung relativ hoch und würde öftre Regenerationen des Kontaktes erforderlich machen.

²⁾ Letzteres wäre hinsichtlich Kontaktabklingen zu prüfen, möglicherweise müssten die neuentstandenen Anteile über 325° (~ 5 %) zuvor durch Redestillation herausgenommen werden.

Möglicherweise ist der im Kleinversuch gefundene Wert etwas zu hoch. Es wurde nicht geprüft, wie weit man über die Zyklendauer von 8 Stunden, wie sie bei dem beschriebenen orientierenden Versuch gewählt wurde, maximal hinausgehen könnte.

Die Vergasung (C_1-C_4) betrug 8 % auf durchgesetztes Öl. Der Gesamtverlust (Vergasung + Koks) ist bezogen auf Benzin -150° + Verlust mit 24 % relativ, hoch, scheint aber bei geeigneter Verwendung der Anteile $>150^\circ$ noch tragbar.

II. Verarbeitung von Aromatisierungs-B-Mittel 81 aus Steinkohleverflüssigung (vgl. Tab).

Als Ausgangsmaterial für Versuche mit einem besonders wasserstoffarmen Mittel 81 diente ein Aromatisierungs-B-Mittel 81 vom Anilinpunkt -27° , das im 40-Ltr.-Ofen bei 300 atm und 26 mV mit einem Kontakt auf Terranatasia ¹⁾ aus schollener Verflüssigungsmittel 81 erhalten worden war. Die Versuche mit diesem Öl wurden bei höherer Temperatur (27 mV) durchgeführt, da es sich nach früheren Erfahrungen mit Kontakt 8074 (aktive Tonerde, 12 MoO₃, 10 Cr F₃) erheblich schwerer spalten lässt als wasserstoffreiche Öle. Die bei 50 und 100 atm erzielten Ergebnisse sind nicht sehr verschieden. In beiden Fällen wurden bei sehr hoher Vergasung etwa 15 % -150° und 30 % von $150-200^\circ$ im flüssigen Anfall erhalten. Bei 50 atm ist der Dehydrierungsgrad etwas höher als bei 100 atm. Bei 100 atm sind die neugebildeten Anteile über 325° etwas geringer als bei 50 atm. Deutliche Vorteile der 100-Atmosphärenfahrweise bestehen nicht. Die Fraktion bis 150° enthält etwa 50 Gew. % Aromaten. Bei Zerlegen des Anfalles bei 165° würde ein Benzin erhalten werden das in der Qualität nur wenig über CV_{2b} steht. Der Verarbeitungsgang scheint daher dem üblichen (Rückführung des B-Mittel 81s in der Aromatisierung, eventuell anschließende Dehydrierung der Benzinfraktion von $100-165^\circ$ oder eines Teiles dieser Fraktion über Kontakt 7360) unterlegen, umso mehr als die Aufarbeitung des sehr wasserstoffarmen Rückstandes über 200° (AP -44° , über 50 % des

¹⁾ K 8125 = Terrana, 5 Cr F₃, 5 AlF₃, 5 ZnO, 4 MoO₃, 1 HgNO₄.

flüssigen Anfalls) auch nur in der Aromatisierung, möglicherweise auch dort nur mit gewissen Schwierigkeiten, erfolgen könnte.

III. Vergleich der Verarbeitung von Mittelölen mit verschiedenen Wasserstoffgehalt über Kontakt 8147.

Zieht man die in Mitteilung II beschriebenen Versuche zur Verarbeitung von Bruchsaler Mittelöl (AP + 74) zum Vergleich heran, so ergibt sich, dass die Spaltung umso leichter erfolgt, je wasserstoffreicher das Ausgangsöl ist. Bei 50 atm wurden z.B. erhalten:

bei einem AP des Ausgangs- materials	% Benzin -150° in fl. Anfall	Anilinspunkt der - 150°	150-200	Fraktion >200	Vergasung V/V + (B) -150°	% Koks auf Ein- spritzung
+ 74°	~ 80 b. 25mV	+ 50	+ 21	+ 15	21	1,0
+ 41°	31 " " " + 38	+ 38	+ 16	- 12	22	1,2
- 27°	17 " 27mV	0	- 30	- 45	28	1,7

^{wie}
Vergasung sowohl Koksbildung, beides bezogen auf Benzin -150 nehmen
fallenden AP. des Ausgangsöls zu, Leistung und Zyklusdauer nehmen
ab, so dass das Verfahren nur bei wasserstoffreichen oder mäßig wa-
serstoffreichen Ölen zweckmässig sein dürfte. Die Ergebnisse mit dem
wasserstoffreichen Ausgangsöl sind in der folgenden Tabelle noch
mit denen bei der 200-atm Benzinsierung einerseits und bei drucklosem
katalytischem Cracken andererseits verglichen. Die gute Grundkran-
zahl bei dem Crackbenzin ist vermutlich weitgehend auf den hohen Ge-
halt an Ungesättigten zurückzuführen.

Ausgangsmaterial		P 1203 v. 180-330		
Verfahren	Benzinierung	DHD	katalyt. Krocken	
<u>Kontakt</u>	6434	8147	6752	
Zykluslänge	cc	>100 Std.	1	
Druck atm	200	50	1	
Temperatur mV	19,5	25	21,7	
Durchsatz kg/Ltr.	2,0	0,5	1,0	
Benzin-Leistung	0,85	0,3	0,24	0,32
Vergas. (+Koks)/Bi+Verg. (+Koks)	22,9	22-23	33,5	28,5
<u>Benzin -150°/0₄-frei</u>				
Spez. Gewicht/20°C	0,702	0,697	0,715	
AP I/II	+58/63	+49/65	+50,5	
Siedebeginn	51	40	28	
% - 70°	15	36	26	
% - 100°	60	63	43	
% - 150°	-	98		
Endpunkt	145	150	150	74 186
<u>Zusammensetzung:</u>				
Par-affine %	70	66,5		
Naphthene %	22	14		
Aromaten %	7	18,5		
Ungesättigte	1	1		
OZ.Mot./Mot.+0,12 Pb	68,5/90,5	70,5/91		
Mittelöl AP	+64	+18	+60,5	
Ofen 9/Dr. Fe- ters 11.5.41		Butanfrei geschätzt nach Ber. II	Nach Angaben von Dr. Free.	

Gemeinsam mit:

Dr. Donath

" Honnennacher

" Fürst

" Meier

giz. Reiter

Ofen 308/II Kontakt		1 Ltr. 8147 (=alt. Tonerde Op- 10 HF, 10 MoO ₃) = 870 g			
Datum 1941		3.5. 12-19 ^h		4.5. 12-19 ^h	6.5. 13-20 ^h
Betriebsstunden		181		189	197
Kontaktperiode (Regen.)	Ausgangs-	5	Ausgangs-	10	11
Gesamtdruck atm	material	50	material	50	100
H ₂ -Partialdruck Ofenausg.		45		45	90,5
Temperatur mV		25		27	27
Durchsatz kg/Ltr. Kont. u. Std.		0,5		0,5	0,5
obm Gas/kg Öl		1,0		1,0	1,0
spez. Gew. Anfall	P 1251-	0,832	P 1271-	0,918	0,904
Benzin -150 Gew.	7846 B-	28,4	8104 B-	16,0	14,0
Schweröl 150-200%	M'01	25,0	M'01	25,1	31,9
Rückstd. >200 vom Ges.	>150%	39,4	>150%	51,0	47,3
Gas O ₂ -O ₄	Ofen 410/	8,0	Ofen 703	6,2	5,8
Koks	IV v. 26. 11.5-3.12. 1940	1,2	15.4.	1,7	1,0
			gesch.		
Vergas. + Koks/Bi-150° +					
Verg. + Koks		24,4		33,0	(33,0)
Verg. + Koks/Bi-200° +					
Verg. + Koks		15,0		16,1	13,1
Benzin -150°					
Gew.% v. fl. Anfall		31,3		17,3	(15,0)
Spez. Gew./20°C		0,728		0,770	0,838
Anilinpunkt I		+37,5		0,0	+7,0
" II		+61,0		+56,0	+55
Siedebeginn °C		30		34	52
% - 70°		19,5		14	3
% - 100°		48		48,5	9
Endpunkt °C		154		156	
Gew.% Aromaten		26,5		54,5	
Jodzahl		3,2		2,3	
OZ. Mot. Meth. (J.G.M.)		71,5		82,2	
M.M. + 0,12 Pb		-		-	32-150°
Schwerbenzin 150-200°					
Gew.% von fl. Anfall		25,3		27,4	(34,2)
Spez. Gew./20°C		0,829		0,882	
Anilinpunkt I		+16,2		-30,5	-23,5
" II		+65		+63,0	
Siedebeginn °C		156		159	
% - 70°		47,5		23	53
Endpunkt °C		204		213	104
Gew.% Aromaten		49		(85?)	72
Jodzahl		2,5		1,4	-
OZ. Mot. Meth. (J.G. Mot.)		68		85,9	81
M.M. 0,12 Pb		-		-	88
Rückstand >200°					
Gew.% v. fl. Anfall		43,4		55,3	50,8
spez. Gew./20°C	0,857	0,940	0,930	0,994	0,973
Anilinpunkt	+41	-12	-27	-44,5	-43
Siedebeginn °C	183	209	168	208	202
% - 225°	35	26	22	21	41
% - 275°	71	81	86	80	84
% - 325°		94		95	96
Endpunkt °C	323/98	340/98,5	315/98	351/98	332/98,5