

TITLE PAGE

19. Über die katalytische Spaltung von Mittelölen
über verschiedenen Katalysatoren bei Normaldruck
und bei Drucken von 45 at in H_2 -Atmosphäre.
The catalytic cracking of middle oils over
various catalysts at normal pressure and at
pressures of 45 atm. in an H_2 atmosphere.

Frame Nos. 170 - 175

31. Juli 1941 Fr/R

Stu. P. K.

(19) Über die katalytische Spaltung von Mittelölen über verschiedenen Katalysatoren bei Normaldruck und bei Drucken von 45 at in H_2 -Atmosphäre.

Während HF-behandelte Al-Silikate beim drucklosen Kracken von Mittelölen schlechte Benzinausbeuten und hohe Vergasung ergeben, die nicht HF-behandelten Silikaten also eindeutig unterlegen sind, ändern sich diese Verhältnisse, sobald man die Spaltung unter Druck in H_2 -Atmosphäre vornimmt. HF-behandelte Terranz (K 6109) ist in ihrer katalytischen Wirkung ausgesprochen druckabhängig.

Bei 45 at Druck und einem Gas:Öl-Verhältnis von 2000 l : 1 l erhält man beim Spalten von Mittelöl (Elverather Dieselöl) bei $420^\circ C$ eine Benzinkonzentration ($S=190^\circ$) im Abstreifer von 33,6% bei der für katalytisches Kracken normalen Vergasung (einschliesslich Koks) von 30 %. Die Benzinleistung ist 0,25.

Bei druckloser Fahrweise ohne H_2 wurde unter sonst gleichen Bedingungen eine Benzinkonzentration von 15,4% bei einer Vergasung von 37,5 % erhalten. (Benzinleistung = 0,12).

Dieser durch H_2 -Zusatz und Druckanwendung hervorgerufene grosse Effekt wird durch Anwesenheit von H_2S (Zusatz von 1% CS_2 zur Einspritzung) noch bedeutend vergrössert. In diesem Fall erhält man eine Benzinkonzentration von 42,4 % bei einer Vergasung von nur noch 26,8 % (Benzinleistung = 0,31).

Der H_2S -Zusatz wirkt dagegen bei drucklosem Fahren eher schädlich. Die Benzinkonzentration sinkt von 15,4% auf 13,0% bei einer Vergasung von 37,7 % (Benzinleistung = 0,10).

Das unter H_2 -Druck in Anwesenheit von H_2S erhaltene Spaltbenzin ($S = 190^\circ$) hatte die niedrige Jod-Zahl von 13,1 bei einer 0.2. von 74,5 (mit 0,12% Pb = 85,5).

Die Ausbeuten wurden im 1 Std.-Cyklus erhalten. Erhöhung der Zyklusdauer auf 2 Std. brachte ein Abpinken der Benzinkonzentration von 42,4 % auf 34,2 %, eine Erhöhung der Vergasung von 26,8 auf 35,3% und einen Leistungsabfall von 0,33 auf 0,245.

Bei Ersatz des H_2S durch H Cl (1% 0 Cl₄ zur Einspritzung) wurde eine Benzinkonzentration von 33,2 % bei einer Vergasung von 33,5 % erhalten (Benzinleistung = 0,24), also keine Verbesserung gegenüber

der Fahrweise in reiner H_2 -Atmosphäre.

Alle Versuchsergebnisse wurden mit wiederholt regeneriertem Katalysator erhalten, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass vor dem Druckversuch bei 45 at mit und ohne H_2S -Zusatz stets unter anderen Bedingungen bei kleinerem Benzinniveau gearbeitet wurde. (Tab. 1). Nach Weiterführung der Versuche und Ausbau des Katalysators zeigte sich eine Abnahme des P-Gehalts im Katalysator von über 50 %.

Es hat nach den bisherigen Feststellungen den Anschein, als ob die hohen Benzinausbeuten auf einer HF-Abgabe des Katalysators beruhen. Nach Absinken des P-Gehalts auf einen bestimmten, noch nicht näher ermittelten Mindestwert erscheint ein Abklingen des Katalysators möglich.

Von weiterem wesentlichem Einfluss auf die Benzinausbeute unter 45 at Druck ist die Zusammensetzung des Einspritzproduktes hinsichtlich Siedegrenzen, Zusammensetzung und Verunreinigungen. Während beim drucklosen Kracken Mittelöle mit Siedepunkten bis 400° und mit relativ hohem N-Gehalt kaum andere Ausbeuten geben als niedriger abgeschnittene, N-freie Mittelöle gleicher Zusammensetzung, scheinen, wie aus den weiteren Versuchen hervorgeht, solche Produkte für die Druckverarbeitung nicht ohne weiteres geeignet zu sein. Diese Arbeitsweise erfordert möglicherweise die gleichen, relativ reinen, in einem bestimmten Bereich siedenden Ausgangsprodukte wie die Gasphase-Hydrierung. Diese bisher noch unklaren Verhältnisse werden in weiteren, teilweise bereits in Arbeit befindlichen Versuchen geklärt.

Der beim drucklosen Spalten sehr aktive synthetische Si-Al-Katalysator (K 6752) ist nicht druckabhängig. Er wird im Gegensatz zu Terrana auch durch HF-Behandlung nicht druckabhängig und aktiver. Das gleiche gilt für HF-behandelte α -Tonerde, die ebenfalls die beste Aktivität bei druckloser Fahrweise zeigt. Unbehandelte α -Tonerde ist inaktiv. (Tab. 2.)

Dagegen wirkt HF-behandelte α -Tonerde nach Auftränken von 8 % MoO_3 unter H_2 -Druck von 45 at äußerst stark spaltend (Tab. 3). Bei 450° und Durchsatz = 0,5 wird im 4 Std.-Zyklus aus Elverather Dieselöl ein Abstreiferprodukt mit 44 % Benzin ($B = 200^\circ$) bei 32,5% Vergasung erhalten (Benzinleistung = 0,15). Mit Bruchaler Gasöl (P 1203) konnte sogar eine B-Konzentration von 60,9 % bei nur 13,5% Vergasung unter gleichen Bedingungen erhalten werden (Benzinleistung

= 0,23).

Aus den verschiedenen Ausbeuten bei diesen beiden Einspritzprodukten (s.a. Tab. 2) lässt sich auf die schon erwähnte Wichtigkeit der Ölauswahl für die Erziehung guter Ausbeuten schliessen.

Zusatz von 12 % MoO_3 zu K 6109 bewirkt bei Elverather Dieselöl zwar ziemlich starke Aufspaltung (Benzinkonzentration = 50,2 % bei $T = 180^\circ$; Benzinleistung = 0,275) im 1 Std.-Cyklus, doch ist die Vergasung mit 50 % untragbar hoch.

Eine Verlängerung des Krack-Cyklus auf 8 Std. bewirkt ein Absinken der Benzinkonzentration auf 21,3 % und nach weiterer Regeneration auf 15,2 % (Benzinleistung = 0,16 bzw. 0,12). Die Vergasung geht auf 35 % bzw. 37,5 % zurück.

gez. Free

Tabelle 1

Katalysator	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109
Zahl d. Regen.	0	7	6	11	12	14
Produkt	P 189	P 189 +1%CS ₂	P 189	P 189 +1%CS ₂	P 189 +1%CS ₂	P 189 +1%COCl ₂
Temperatur °C	420	420	420	420	420	420
Durchsatz (V/V/Std)	1	1	1	1	1	1
1 Gas/l	-	-	2000	2000	2000	2000
Druck, at	-	-	45	45	45	45
Dauer, Std.	1	1	1	1	1	1
% Bi	14,1	12,0	29,4	36,7	39,0	28,5
% Mi	77,4	80,1	58,0	49,8	55,2	57,2
% C ₂ G ₄	1,8	1,1	12,6	13,5	5,8	14,3
% Gas + Koks	6,7	6,8				
Bi-Konzentr. %	15,4	13,0	33,6	42,4	44,2	33,2
Bi-Leistung	0,12	0,10	0,25	0,31	0,245	0,24
Vergasung	37,5	39,7	30	26,8	33,3	33,5
<u>Benzin</u>						
Spez. Gewicht	0,736	0,736	0,734	0,724	0,734	0,722
Anilinpunkt °C	34,2	32,5	45	47	45,2	45,8
Beginn °C	35	33	32	31	37	37
- 70°	19,5	20,5	16	22,5	15,5	16,5
- 100°	42	40	38	43,5	33,5	39,5
- 150°	79	79,5	79	82	71,5	79
- 180°	97,5	96,5	96	96,5	95	96,5
Endpunkt °C	190	190	190	189	193	190
Jod-Zahl	85	20,7	11,5	13,1	33,0	18,5
O.Z. (M)	75	72	70,5	74,5	73	70
+ 0,12 Pb	-	-	87	85,5	84,5	84
<u>Mittelöl</u>						
Spez. Gew.	0,856	0,852	0,848	0,844	0,842	0,848
Anilinpunkt °C	65,5	65,5	64	63,5	65,8	62,5
Beginn °C	234	240	228	219	227	223
- 250°	4,5	4,5	14,5	24,5	11,5	16,5
- 300°	50,5	54,5	70,5	76,5	63	72,5
- 325°	83,5	87,5	90,0	94,5	92	92,5
Endpunkt °C	360	360	360	342	335	345
Versuchs Hr.	2436	2443	2442	2447	2448	2450

Katalysator	K 6752	K 6752	K 6752	K 6752 + 10 HF	K 6752 + 10 HF	K 6752 + 10 HF	a-Te erd
Zahl d. Reger.	ca. 200	ca. 200	ca. 200	2	0	1	
Produkt	P 189	P 189	P 189 + 1% CS ₂	P 189	P 189	P 189 + 1% CS ₂	P 189
Temperatur °C	430	430	430	420	420	420	420
Da (V/V Std.)	1	1	1	1	1	1	1
1 Gas/2 Öl	-	2000	2000	-	2000	2000	-
Druck, at	-	45	45	-	45	45	-
Dauer, Std.	1	1	1	1	1	1	1
% Bi	22,7	13,9	18,8	22,9	24,6	19,2	3,0
% Mi bez. a.	69,1	69,6	68,8	69,0	62,7	70,8	96,0
% O ₂ Ein-	2,3			2,0			
% Gas + Koks spritz-	5,5	11,5	12,4	6,1	12,7	10,0	1,1
Bi-Konzentr. %	24,8	2,4	21,5	24,8	28,3	21,4	
Bi-Leistung	0,20	0,16	0,16	0,19	0,21	0,16	
Vergasung %	26,5	31	39,8	27,6	34	34,2	
<u>Benzin</u>							
Spez. Gew.	0,720	0,740	0,736	0,730	0,734	0,742	0,768
A.P. °C	36,8	40,5	40	47,5	45,5	45	46,2
Beginn °C	27	40	37		32	38	77
- 70°	31	18	16		16	10,5	-
- 100°	48	34,5	37		36	29	4,5
- 150°	79,5	77	77		75	65	40,5
- 180°	94,5	94	95		95	93,5	84,5
Endpunkt °C	192	193	192		193	197	196
Jod-Zahl	38,8	34,7	34,7		12,1	16,4	13,5
O. Z. (M)	76,4	73	73,2		70	65,7	
+ 0,12 Pb	-	85	-		85,5	75	
<u>Mittelöl</u>							
Spez. Gewicht	0,850	0,850	0,848	0,844	0,850	0,846	0,844
A.P. °C	65,7	65	64,5	64,5	63,5	64,5	70,8
Beginn °C	218	232	239		229	231	247
- 250°	8,5	7,0	6,5		12,5	11,5	-
- 300°	57,5	48,0	61,5		68,5	61,0	47,5
- 325°	87,5	83,0	90,0		89,5	88,0	86,8
Endpunkt °C	350	355	345		353	360	346
Versuchs Nr.	4308	4313	4315	3615	3613	3614	1393

a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 10 HF	a-Tonerde + 10 HF
P 189	P 189	P 1203	P 1203	P 1203 +1%CS ₂	P 1203 +1%CS ₂	P 189	P 189
420 1 2000 45 1	420 1 2000 45 1	450 1 - - 1	430 1 - - 1	450 1 - - 1	450 1 2000 45 1	450 1,2 - - 1	450 1 2000 45 1
3,0 96,0 1,0	Spur 98,0 1,0	(-150°)208 (-200°)135 55,0 4,2 6,2	(-150°)16,9 (-200°)15,1 60,6 2,7 3,6	(-150°)18,8 (-200°)14,0 54,9 8,2 6,1	(-150°)16,7 (-200°)14,1 50,6 6,7 18,6	27,4 58,0 6,7 7,9	22,6 57,0 - 20,4
		38,3(-200°) 0,28 " 34	34,5(-200°) 0,27 " 19	37,3(-200°) 0,275 " 39,5	37,8(-200°) 0,255 " 37,5	32,0 0,27 34,8	28,4 0,20 47,4
0,768 46,2 77 - 4,5 40,5 84,1 196 13,9		(-150°)(150- 200°) 0,688 0,787 46 43 24 156 45 28 154 67,5 40 97,5 64 - 96 153 204 5,77 11,9 76,3 39 92 -	(-150°)(150- 200°) 0,634 0,730 47,2 50,5 28 154 40 67,0 9,1 75,3 35 - -	(-150°)(150- 200°) 0,633 0,785 44,5 47,2 28 157 48 71,5 98 153 200 77,4 8,95 77 30,5 82,2 64,5	(-150°)(150- 200°) 0,698 0,784 49 47,5 28 151 35 61,5 97,5 158 209 105,5 12,8 74 38 - -	0,716 32,5 26 38 55 79,5 94 197 65 78 88,1	0,728 35,5 28 25,5 45 79 92 190 41,4 75,8 87,6
0,84 70,8 247 - 47,5 86,8 346 1393	0,842 70,2 2,0 47,0 86,0 347 1399	0,835 66 225 54,5 93,0 93,0 358 1409	0,831 69,5 225 26,5 79,5 93,5 350 1410	0,832 68 226 24 79 93,8 360 1411	0,834 68 225 25,5 80,0 93,0 345 1412	0,857 61,8 232 5,0 67,5 88,0 350 3625	0,860 60 226 9,0 63,0 88,0 358 3631

Tabelle 3.

Katalysator	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO ₃	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO ₃	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO ₃	K6109+ 12MoO ₃	K6109+ 12MoO ₃	K6109+ 12MoO ₃	K6109+ 12MoO ₃
Zahl d. Regen.				0	1	2	4
Produkt	P 189	P 189	P 1203	P 189	P 189- +1%CS ₂	P 189- +1%CS ₂	P 189- +1%CS ₂
Temperatur °C	450	450	450	420	420	420	420
D. (V/4/8+)	0,5	0,5	0,3	1	1	1	1
Gas/l. O ₂	1000	1000	1000	2000	2000	2000	2000
Druck, at	45	45	45	45	45	45	45
Dauer, St.	4	8	4	1	1	6	8
% Ozin	(150°) 22,6 (200°) 13,7	(150°) 19,7 (200°) 12,4	(150°) 35,6 (200°) 20,1	33,4	35,1	19,1	13,9
% Mittelöl	46,3	48,8	35,6	33,0	37,8	70,6	77,7
% O ₂	17,4	19,1	0,9	33,6	27,1	10,3	8,4
% Gas + Koks			7,8				
Bi-Konzentr. %	44,0	39,7	60,9	50,2	48,0	21,3	15,2
Bi-Listung	0,15	0,135	0,23	0,275	0,30	0,16	0,12
Vergasung	32,5	37,3	13,5	50	43,5	35,0	37,5
Benzin	(150°) (150° 200°)	(150°) (150° 200°)	(150°) (150° 200°)				
Spez. Gew.	0,704 0,798	0,704 0,795	0,694 0,790	0,720	0,726	0,786	0,754
Anilinpunkt °C	53,5 36,5	51,8 37,2	52,2 40,5	40,5	40	41	37,5
Beginn °C	51 155	34 154	32 153	35	37	42	49
- 70°	23,5	25	33,5	33,5	23	12,5	4,5
- 100°	55,5	62	63,5	37,5	45	37	24,5
- 150°	97	97	88	79	79	78,5	69
- 180°	-	-	97	97	94	96	94
Endpunkt °C	154 208	154 208	150 206	190	194	190	194
Endzahl	4,0 4,85		3,3 2,25				
O ₂ % (M)	66,4 56	64,2 51,5	68,2 48	75,8	74,1		
+ 0,12 Ph	84 -	82,4 -	89 68,8	91,8	91,8		
Mittelöl							
spez. Gewicht	0,858	0,866	0,854	0,844	0,846	0,842	0,842
Anilinpunkt °C	51,8	50	49,5	54,8	65,8	69,5	69
Beginn °C	220	230	215	224	230	233	231
- 250°	28,0	23,0	51,0	17	13	7,0	2,5
- 300°	82,0	84,8	90,0	71,5	70	63,0	57,5
- 325°	95,5	95,8	97,0	92,3	93	91,5	88,5
Endpunkt °C	350	347	342	348	354	348	350
Verzehrung Nr.	4321	4322	4319	3664	3665	3666	3668