

TITLE PAGE

22. Verarbeitung von Mittelölen über Dehydrierungs-
kontakten. 2. Verarbeitung von Bruchsaler Mittelöl
über K 8147.

Treatment of middle oils over dehydrogenation
contacts. 2. Treatment of Bruchsal middle
oil over K 8147.

Frame Nos. 183 - 194

22. Verarbeitung von Mitteldölen über Dehydrierungskontakten
2. Verarbeitung von Bruchsaler Mitteldöl über K 8147.

Zusammenfassung.

Über einem HF-behandelten Tonerde-Mo-Kontakt wurde Mitteldöl $>160^\circ$ aus Bruchsaler Öl bei Drücken von 25 und 50 atm, bei Temperaturen zwischen 408 und 510° , mit Durchsätzen von 0,5 und 1,0 kg/Ltr. Kont.u.Std. in 8-stündigen Versuchen sowie in einem mehrtägigen Dauerversuch verarbeitet.

Unter starker Spaltung wurden dabei im flüssigen Anfall bis zu 85 % Benzin -150° in geradem Durchgang erhalten. Das Benzin ist ein siedegerechtes 87-er Benzin mit guter Jodzahl und etwa 15 Gew.-% Aromaten. Der Verlust (Vergasung + Koks) bezogen auf Benzin + Verlust beträgt dabei etwa 23 %. Günstige Fahrbedingungen sind: 50 atm, 23 mV (442°) Anfangstemperatur, Durchsatz 0,5 oder 1,0. Durch Nachfahren der Temperatur lässt sich die Spaltung ohne wesentliche Erhöhung der Vergasung in Zyklen von mehr als 5-tägiger Dauer konstant halten. Mit Durchsatz 1,0 wurde eine Benzinleistung von fast 0,5 erreicht.

Der Kontakt ist infolge seiner ausserordentlich hohen Spaltaktivität für die Dehydrierung von Benzinen unbrauchbar. Die mit ihm erreichte Mitteldölspaltung ist bei gleicher Temperatur höher als bei einem früher geprüften CrF_3 -haltigen, etwas Mo-ärmeren Kontakt. Die Benzinqualitäten und die Abhängigkeit von den Fahrbedingungen sind bei beiden Kontakten ähnlich. Die Vergasung ist bei dem neuen Kontakt etwas geringer.

Versuchsverlauf.

In Fortsetzung der in dem früheren Bericht zur spaltenden Verarbeitung von Bruchsaler Mitteldöl über einem Dehydrierungskontakt mitgeteilten Versuche (Ber. 18 5881 Dt.Reitz v. 5.5.41) wurde ein Kontakt gewählt, bei dem der Träger mit HF-behandelt war (Kontakt 8147), während der zuerst verwendete Kontakt (8074) CrF_3 enthalten hatte. Der Kontakt hatte die Zusammensetzung: Aktive Tonerde von

Oppan mit 10 % H₂ getränkt und auf 500° erhitzt, dann 10 % H₂O₂ aufgetränkt und nochmals erhitzt. Schüttgewicht 0,87. Die Raumkonzentration an Molybdän war auf diesem Kontakt unter Berücksichtigung der sehr verschiedenen Schüttgewichte 1,5 mal so hoch als auf dem früheren.

Der Kontakt wurde zunächst unter normalen Dehydrierbedingungen mit Leander) Vorhydrierungsstadium 120° geprüft und gab bei 25 atm und 27 mV 30 % bis 100° steigend in Abstreifer bis 52 Gew. % Aromaten und 88/6 % Vergasung bezogen auf flüssigen Infall + Vergasung. Der Kontakt war also erheblich katalytischer aber weniger dehydrieraktiv als normaler V3800. Für die Sensitivhyrierung wäre der Kontakt auf Grund der außerordentlich hohen Vergasung in Anbetracht der geringen Aromatenleistung unbrauchbar.

Dann wurden 6 Mittelölversuche mit Mittelöl aus Bruchsaler Öl in 8-stündigen Zyklen unter variierten Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Durchsatz) mit anschließender Regeneration des Kontaktes geführt, sowie ein weiterer 8-tägiger Dauerversuch. Der Dauerversuch wurde unter den gleichen Fahrbedingungen begonnen wie der erste Mittelölversuch (im Verlauf des Dauerversuches musste die Temperatur nachgeführt werden), sodass sich aus den beiden Versuchen auf eine eventuelle Änderung der Kontaktaktivität schließen lässt. Es ist ein geringes Nachlassen sowohl der Spalt- als auch der Dehydrieraktivität zu bemerken, wobei allerdings auch die Vergasung von ihrem bei dem ersten Mittelölversuch sehr hohen Wert zurückgegangen ist, sodass wohl eher bei dem ersten Versuch, der nach der 1. Kontaktregeneration geführt wurde, eine Spitze der Kontaktaktivität als ein Kontaktabklingen im Verlauf der weiteren Versuche anzunehmen ist.

Anschließend wurden noch einige Versuche mit wasserstoffärmeren Mittelölen sowie einen Erdölackveröl geführt, über die besonders berichtet wird.

Ergebnisse der 8-stündigen Versuche

Es wurden Versuche in geradem Durchgang bei 25 und 50 atm ausgeführt, welche Drucke sich bei den früheren Untersuchungen als die günstigsten erwiesen hatten. Die Temperatur wird zwischen 21 und 25 mV (408 und 426°), der Durchsatz zwischen 0,5 und 1,0 variiert. Über die bei den verschiedenen Fahrbedingungen erhaltenen Ergebnisse und Produktqualitäten orientieren die angelegte Tabelle sowie die

Kurvenblätter 1-3. Allgemein ist zu sagen, dass die Eigenschaften des Benzins -150° von den Fahrbedingungen nicht sehr stark abhängen. Bei schärferer Fahrweise (Temperatur, Durchsatz) wird nicht nur mehr Benzin erhalten, sondern es nehmen die leichten Anteile im Benzin relativ zu den schweren zu (vergl. Abb. 3). Die Benzine enthielten 10-18 Gew.-% Aromaten (in einem Falle 26 %). Sie wurden unstabiliisiert untersucht und enthielten dabei noch größere Mengen Sutan. Es lässt sich abschätzen, dass sie nach Stabilisation bei 50 atm unter den stärker spaltenden Bedingungen unter denen mehr 5-70 im Benzin erhalten wurden, direkt als sied- und testgerechte 87-er Benzine anzusprechen wären, während bei 25 atm die Grundkettanzahlen zu niedrig und die Jodzahlen noch zu hoch waren. Das Schwerbenzin von $150-200^{\circ}$ und in noch stärkerem Maße der Rückstand $>200^{\circ}$ sind in ihrem Wasserstoff- bzw. Aromatengehalt stärker von der Fahrweise abhängig als das Benzin -150° . Die Menge der Schwerbenzinfraction ist ziemlich unabhängig von dem Ausmaß der Spaltung bemerkenswert konstant (ca 22% von flüssigen Anfall.) Ebenso wie bei den früheren Versuchen entstehen durch Polymerisation auch geringe höher siedende Anteile, während die Siedekurve des Rückstandes im übrigen mehr oder weniger stark erniedrigt wird. Beim Fahren mit Rückführung müssten die über 325° siedenden Anteile des B-Mittelöles wahrscheinlich herausgenommen und anderweitig verwendet oder verarbeitet werden. In einzelnen wurden folgende Abhängigkeiten von den Versuchsbedingungen erhalten:

Abhängigkeit von Druck

Bei 50 atm ist die Spaltung bei gleicher Temperatur erheblich stärker als bei 25 atm (vergl. Abb. 1). Mit der stärkeren Spaltung geht eine Zunahme der Aromaten im Benzin parallel (vergl. Abb. 3), sodass bei 50 atm mehr Aromaten erhalten werden als bei 25 atm und zwar unter den schärfsten Fahrbedingungen 26 Gew.-%. Die Jodzahlen des Benzins sind stark druckabhängig (vergl. Abb. 4), bei 50 atm werden durchweg gute Jodzahlen erhalten, und zwar mit Durchsatz 0,5 bei allen Temperaturen Jodzahlen unter 1,5, mit Durchsatz 1,0 Jodzahlen von etwa 2,5, in beiden Fällen sowohl in der Fraktion bis 150° wie in der Fraktion von $150-200^{\circ}$; bei 25 atm sind die Jodzahlen zu hoch (bei Durchsatz 0,5 bis 150° 7-9, über 150° etwa 3). Bei gleicher Temperatur ist die Vergasung bezogen auf Benzin -150° (Vergas. + Koks/Benzin + Vergas. + Koks) anscheinend bei 50 atm etwas geringer als bei 25 atm, wofür sich auch bei den früheren

Versuchen ein Hinweis ergeben hatte. In sämtlichen angeführten Punkten ist die 50-atm-Fahrweise derjenigen bei 25 atm überlegen. Hinzukommt noch die auf Benzin bezogen geringere Koks menge bei 50 atm, die beim Fahren auf gleiche Spaltung längere Fahrperioden bei 50 atm erlaubt und damit eine bessere Ausnutzung des Kontakt-raumes ermöglicht. Hinzuzweisen ist darauf, dass bezogen auf Benzin -200° die Vergasung umgekehrt bei 25 atm niedriger ist als 50 atm, solange man bei gleicher Temperatur und nicht bei gleicher Spaltung vergleicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei 25 atm dann die Spaltung geringer und die Fraktion von 150-200° damit relativ größer ist.

Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von der Temperatur ist in jeder Beziehung die normalerweise zu erwartende. Die Spaltung nimmt stark zu, gleichzeitig steigt aber auch die Vergasung bezogen sowohl auf Benzin -150° als auch auf Benzin -200°. Da andererseits die % -70° bzw. 100° im Benzin mit der Temperatur steigen, besteht eine gewisse Parallelität zwischen leichten Anteilen im Benzin und Höhe der Vergasung. Im Benzin steigen Aromaten und Jodzahl mit der Temperatur an, die Siedekurve verschiebt sich etwas zu Gunsten der niedriger siedenden Anteile. Auch die Grundoktanzahl steigt mit der Temperatur, während sich die Trioktanzahl nicht viel ändert. Aus Figur 6 ist zu erkennen, dass die Zunahme der Grundoktanzahl im wesentlichen eine Folge der veränderten Siedekurve ist. Aus dem iso-Gehalt des Butans der Vergasung, der bei 50 atm und 25 mV im Verlauf des Dauer Versuches (s.u.) (nach 60 Betriebsstunden innerhalb der betreffenden Kontaktperioden, als der Kontakt schon stark abgeklungen war) zu 32 % bestimmt wurde, ist zu entnehmen, dass der Isomerisierungsgrad des Benzins ungefähr den eines bei gleicher Temperatur über einem Aktivtonkontakt erhaltenen Aromatisierungsbenzins entspricht. Auch der Gesamtbutangehalt mit ca 24 % der C₁-C₄-Vergasung bewegt sich in der gleichen Höhe wie bei der Aromatisierung.

Der Wasserstoffgehalt im Rückstand -200° ist stark von der Temperatur abhängig; der Siedepunkt wurde bei den 50 atm-Versuchen bei 21 mV zu + 70° und bei 25 mV zu + 5° bestimmt, die Mengen des Rückstandes betragen dabei 32 bzw. 5 % des flüssigen Anfalls. Mit zunehmenden Gehäufigungsgrad geht der Siedepunkt des Rückstandes herauf (519° bei 21 mV, 580° bei 25 mV, während die

Gesamtsiedekurve umgekehrt nach unten verschoben wird (z.B. 21 mV: 60 % -250°, 25 mV 75% -250°, Ausgangsmaterial 38 % -250°); es findet also eine geringfügige Polymerisation am Kontakt statt.

Abhängigkeit vom Durchsatz:

Hierzu liegt nur 1 Versuch bei Durchsatz 1 vor. Die Spaltung war hierbei (bei 23 mV, 50 atm) nur wenig geringer als bei Durchsatz 0,5; es wurden 63 % Benzin -150° gegenüber 71 % erhalten. Die Jodzahl des Benzins ist etwas schlechter als bei den kleineren Durchsätzen (2,5 gegenüber 1), die übrigen Eigenschaften des Benzins wie Siedekurve, Aromatengehalt, Oktanzahl sind praktisch unverändert. Auffallend ist der tiefe Anilinpunkt des Rückstandes -200° (+29°). In der Vergasung ist kein deutlicher Unterschied festzustellen. Verglichen mit dem entsprechenden Versuch bei Durchsatz 0,5 (Kontaktperiode 2) scheint zwar die Vergasung bei Durchsatz 1,0 etwas niedriger, ein Vergleich mit dem Versuch bei 25 mV und Durchsatz 0,5 in der späteren Kontaktperiode 8 zeigt aber, dass die hohe Vergasung in den ersten Kontaktperioden offenbar nur auf eine anfängliche Spitze der Spaltaktivität des Kontaktes zurückzuführen ist.

Ergebnis eines Dauerversuches:

Unter den als günstig erkannten Bedingungen von 50 atm, 25 mV und Durchsatz 0,5 wurde anschliessend an die 2-stündigen Versuche ein Dauerversuch gefahren (vgl. Kurvenblatt 4). Die Spaltung ging hierbei im Verlauf von 3 Tagen linear von 74 % auf 24 % Bi-150° in flüssigen Anfall zurück, gleichzeitig stiegen Jodzahl und Vergasung etwas an. Durch Erhöhen der Temperatur auf 27 mV konnte die Benzinmenge ohne sichtbare Erhöhung der Vergasung wieder auf über 50 % gebracht werden. Bei der höheren Temperatur war im Verlauf von 26 Stunden kein deutliches Abklingen festzustellen. Der Versuch wurde nach insgesamt 113 Stunden abgebrochen. Bei der Auswertung wurde die Koks menge gleichmässig über die Fahrperiode verteilt; auf Benzin bezogen ist sie im Mittel nicht höher als bei den 2-stündigen Versuchen.

Vergleich der Ergebnisse mit früheren an Kontakt 8074

Der hier untersuchte Kontakt, der eine höhere (1,5-fache) Raumkonzentration an Mo hat als der frühere, der ferner Cr^{+3} -frei ist,

dessen Träger dafür mit Flußsäure behandelt wurde, ist der spaltaktive der beiden Kontakten. Er liefert z.B. bei 50 atm, 25 mV 75-85 % Bz -150, während der frühere unter gleichen Bedingungen nur 50 % Bzsin ergeben hatte. Die Produktqualitäten sind in beiden Fällen ähnlich, der aktive Kontakt gibt etwas bessere Jodzahlen, etwas mehr γ -100⁰ in Bzsin und als Folge davon etwas bessere Oktanzahlen. Die Vergasung ist bei ihm etwas geringer als bei dem früheren Kontakt und zwar unter den jeweils günstigsten Fahrbedingungen etwa 20-23 gegenüber 25 %. Die Abhängigkeit der Produkteigenschaften und Spaltung von Temperatur und Druck ist in beiden Fällen ähnlich. Die frühere Vermutung, dass Durchsatz 1,0 und mehrtägige Zyklen möglich sind, wurde bei dem jetzigen Kontakt durch Versuch bestätigt.

Bei dem früheren, CrF_3 -haltigen Kontakt ist nachzutragen, dass während des Betriebes das Fluor nach dem Analyseergebnis (eingebauter Kontakt 1% F, ausgebauter Kontakt 0,1 % F) entfernt worden ist,^{x)} worauf das bei ihm beobachtete Nachlassen der Spaltaktivität mindestens zum Teil zurückzuführen ist. Auch aus diesen Grunde ist der jetzige VF_3 -behandelte Kontakt vorzuziehen, da AlF_3 -reduktionsbeständig ist.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath
Dr. Hosenmayer
Dr. Fürst
Dr. Meier
Dr. Behr

gez. Reitz

^{x)} In Übereinstimmung mit Berechnungen über die Beständigkeit von Fluoriden in Wasserstoffatmosphäre (Ber. 12370 i v. März 41 Dr. Froehner, Dr. W. Muffling)

308 / II		1 Ltr. Kontakt 8147 (Aktive Tonerde Dr. Glöve)				
Datum 1941		21.4.	22.4.	23.4.	24.4.	
Betriebsstunden		16	24	32	40	
Kontaktperiode (Regen.)		2	3	4	5	
Gesamtdruck atm		50	50	50	25	
1/2-Partialdruck Ofen- abzug		39	43	45	22	
Temperatur mV		25	23	21	23	
Durchsatz kg/Ltr.Kont. n. Std.		0,5	0,5	0,5	0,5	
Oba Gas/kg Öl		1	1	1	1	
Spez.Gew. Anfall	Ausgangs-	0,720	0,724	0,744	0,770	
Benzin-150° Gew./Gew.	material	63,6	58,4	42,1	30,3	
Schwerbi 150-200° v.	P. 1203	7,5	15,1	20,6	21,7	
Rückstand 200° Ges.	v. 180-	3,8	9,1	29,2	38,6	
Gas C ₁ -C ₄ An-	330°	23,5	16,9 ⁴	7,7	9,0	
Koks fall		1,6	0,5	0,4	0,4	
Vergas.+Koks/Bi-150°						
+Verg.+Koks	6.6.4.41	28,3 ⁶	22,9 ⁶	16,1	23,7	
Vergas.+Koks/Bi-200°						
+Verg.+Koks		26,1 ⁸	19,2 ⁶	11,4	15,3	
Benzin -150°						
Gew. v. flüss. Anfall ¹⁾		(85)	70,7	45,8	33,4	
Spez.Gew./20° C		0,698	0,694	0,686	0,684	
Anilinpunkt I		+42,2	+51	+56,5	+54,8	
" II		+64,5	+64	+64,5	+64	
Siedebeginn °C		27	31	28	30	
" - 70°		40,5	34	28,5	29	
" - 100°		67	62,5	56	56,5	
Endpunkt °C		152	150	184	157	
Gew. Aromaten		25,2	15,5	10	11,4	
Redzahl ²⁾		-2	0,9	0,55	6,7	
D.Z. Mot.-Meth. (I.G. Mot.)		75	71	68,9	67,8	
" M.M. + 0,12 Pb		92	89,2	92,5	90,0	
Schwerbi 150-200° ¹⁾						
Gew. v. flüss. Anfall		(10)	(18,3)	22,4	23,9	
Spez.Gew./20° C		0,830	0,805	0,776	0,778	
Anilinpunkt I		+18,8	+48,5	+51	+48,8	
" II		+75	+76,5	+70,5	+71,0	
Siedebeginn °C		146	165	155	154	
" - 170°		73°-200	62°-200	47	45	
Endpunkt °C		300	283	210	212	
Gew. Aromaten				22	26,5	
Redzahl ²⁾				0,65	2,7	
D.Z. Mot.-Meth. (J.G. Mot.)				34	36	
" M.M. + 0,12 Pb				66,2	70,2	
Rückstand 200° ¹⁾						
Gew. v. flüss. Anfall		(5)	(11)	31,8	42,7	
Spez.Gew./20° C	0,814			0,804	0,844	
Anilinpunkt	+74			+70	+53	
Siedebeginn °C	169			208	312	
" - 225°	20			13	5	
" - 250/300	38/68			56/9	40/36	
" - 325	39			-	95	
Endpunkt °C	336			210	342	
Redzahl						

S. Sverner, 10HF, 10 H₂O, = 870 g.

	25.4. 16-27	25.4. 12-16	27.4. 12-19	25.4. 12-19	25.4. 12-19	30.4. 12-19	1.5. 12-19
	59	52	45	52	168	129	129
	6	7	5	3	8	6	6
	25	50	50	50	50	50	50
	20,5	45,5	43	44	45	46,5	40
	25	25	25	25	25	25	27
	0,5	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	1	1	1	1	1	1	1
	0,775	0,735	0,720	0,714	0,756	0,774	0,764
	38,4	54,7	63,0	41,6	35,0	22,1	45,7
	20,1	13,7	15,7	20,1	30,0	19,1	21,5
	25,0	13,5	5,3	13,7	33,2	52,1	21,5
	14,8	12,8	10,3	11,0	9,4	5,3	10,3
	1,7	0,2	0,2	2,2	2,2	0,3	0,3
	30,0	19,3	19,5	21,1	24,1	24,1	19,7
	32,0	15,2	15,2	12,5	14,2	14,2	14,2
	(46,0)	(53,5)	(71,5)	(54,5)	40,4	23,6	(51,5)
	0,690	0,655	0,692	0,655	0,655	0,655	0,655
	+50,5	+52,5	+50	+50	+50,5	+50,5	+50,5
	+55,5	+55	+55	+55	+55,5	+55,5	+55,5
	26	28	29	29	29	30	29
	32	32,5	31	30	30	31,5	30
	55,5	56,5	50	50,5	50,5	50,5	50
	154	153	150	154	154	154	151
	17	15	15	11	11	10,5	10
	310	2,55	1,45	2,5	2,5	2,55	2,55
	71	71	71	62	62	63	63
	90,5	2	9,5	20	20	-	-
	(24)	(21,5)	(13,5)	(23)	(23)	20,4	(24)
	0,735	0,735	0,811	0,732	0,732	0,732	0,732
	+35,5	+37,5	+32,5	+35,5	+35,5	+35,5	+35,5
	+73	+73,5	+73,5	+71,5	+71,5	+71,5	+71,5
	157	158	158	150	150	150	150
	46	49	47	51	51	51	51
	605	204	204	208	208	210	208
	39	38	50	25	25	17,5	17,5
	3,2	2,6	1,25	2,1	2,1	1,6	1,6
	-	55,5	67	41	41	28	28
	-	-	-	72,5	72,5	-	-
	(30)	(15,5)	(7)	(22,5)	(22,5)	55,5	(24,5)
	0,294	0,290	0,294	0,294	0,294	0,294	0,294
	+28,5	+29	+25	+22,5	+22,5	+22,5	+22,5
	216	210	207	207	207	210	210
	8	8	8	8	8	8	8
	44,53	70,34	75,97	31,77	31,77	32,77	32,77
	91,5	97	94	35,5	35,5	35	35,5
	35	350	350	-	-	-	-

Faktor zur Tabelle.

- 1) Werte in Klammern aus der ASTM-Siedetabelle entnommen.
- 2) 1,5 % Ungef. Steigen
- 3) als Bromsauerbitter.
- 4) gel. Gas geschätzt.
- 5) im Mittel über die ganze Temperiere
- 6) Werte unsicher, da die Bilanz große Verluste ergibt.

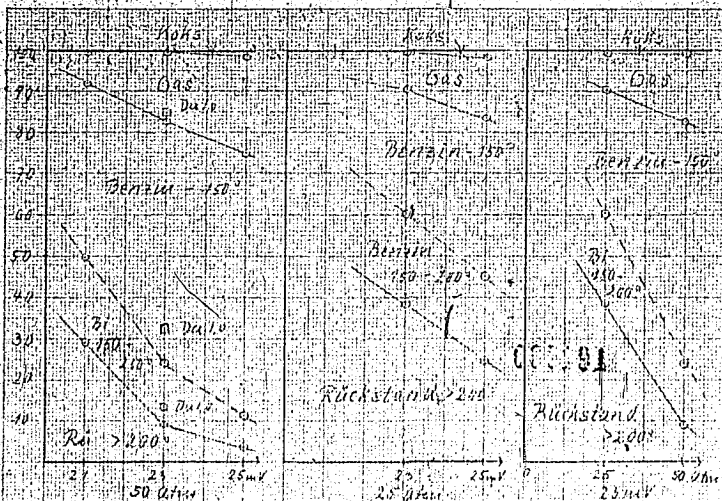


Abb. 1. Aufteilung des Anfalles in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

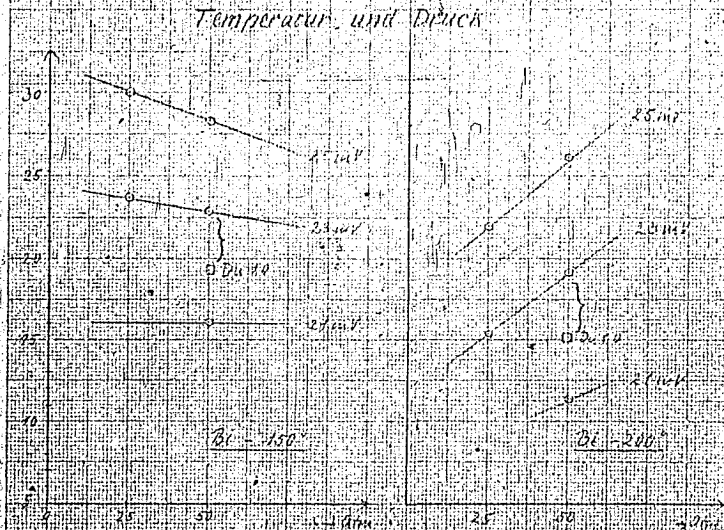


Abb. 2. Vergasungskoks durch Benzin + Vergasungskoks in Abhängigkeit vom Druck

000192

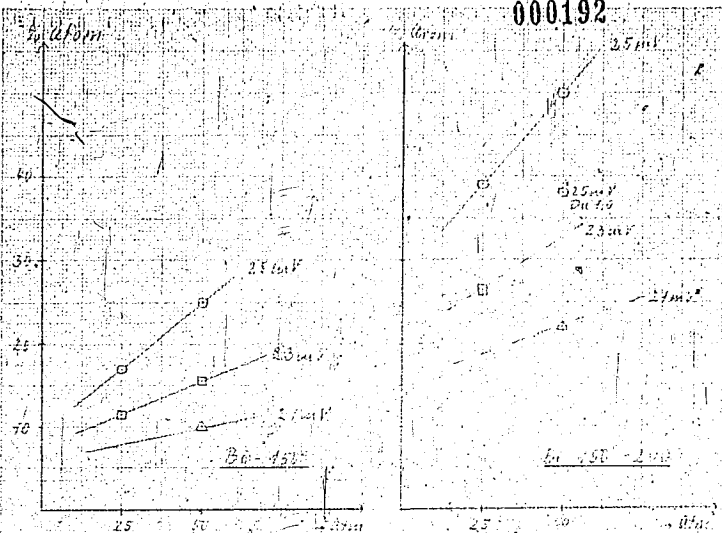


Abb. 3: Gen. % Aromaten im Benzin

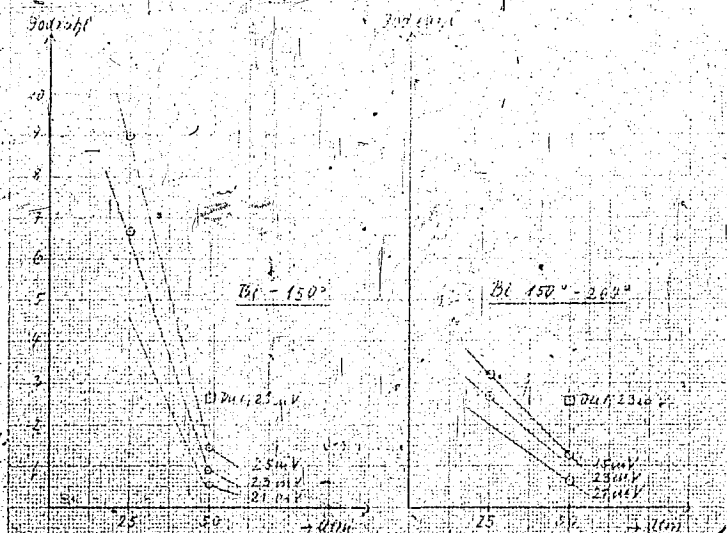


Abb. 4: Jodzahl der Benzine

000193

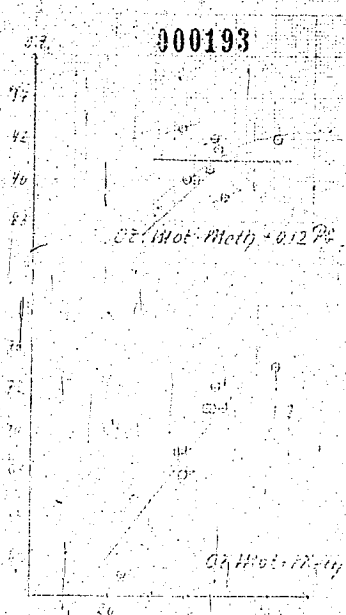
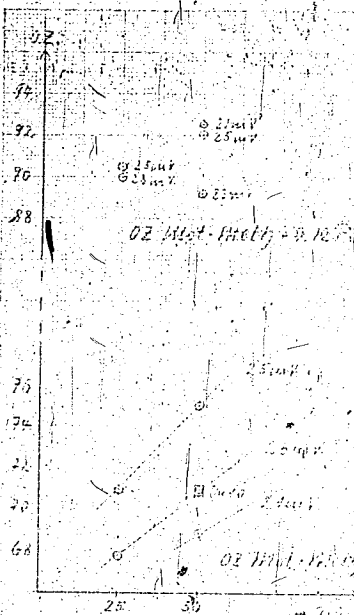


Abb. 5+6: Anteilswerte des Bi-Fluor und Sauerstoffs
 (links) von Temper. und Druck (rechts) von % Benzol in Bi-Fluor

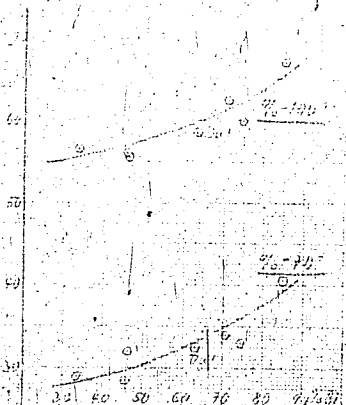
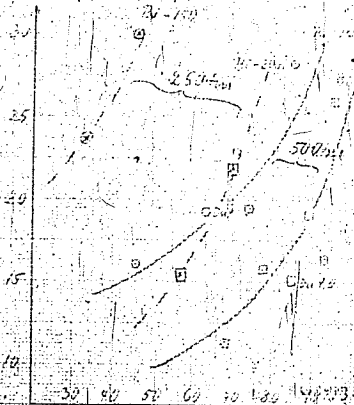
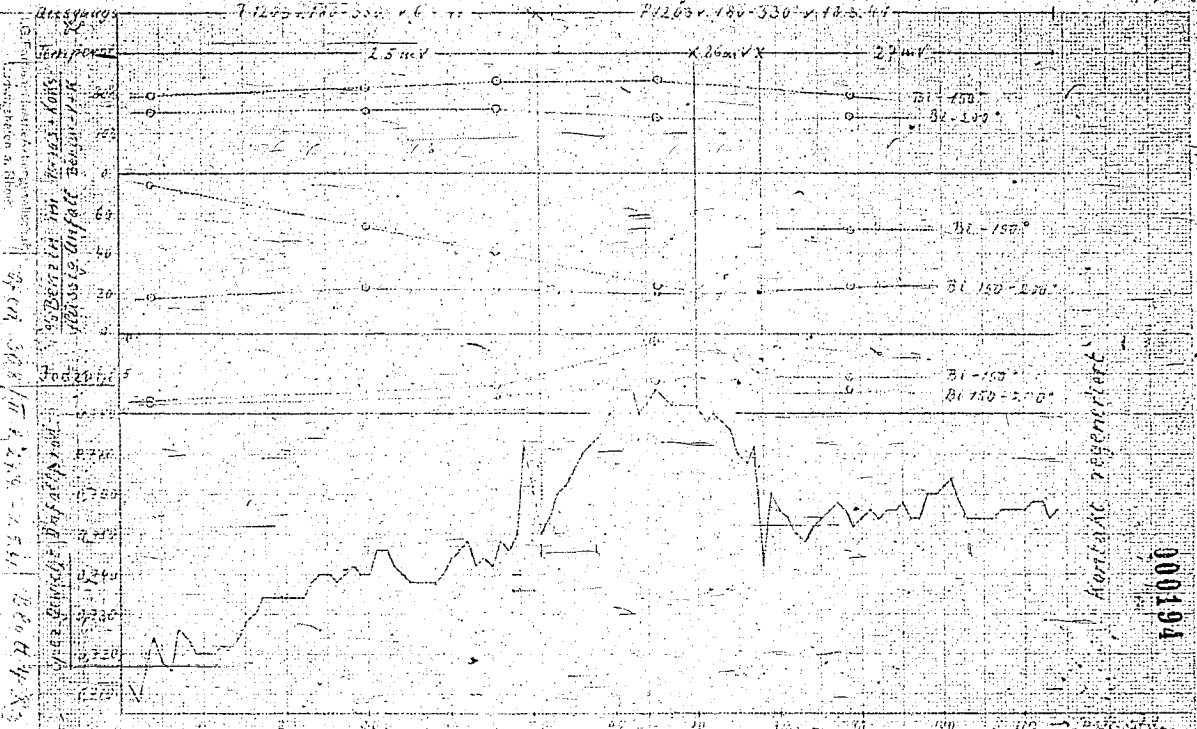


Abb. 7+8: (links) Verw. von Bi-Fluor (rechts) % Benzol in Bi-Fluor
 (links) von % Benzol in Bi-Fluor (rechts) % Benzol in Bi-Fluor



00194