

TITLE PAGE

26. Niederdruckspaltung (50 atm) von Erdöl-a-Mittelölen.
Low pressure cracking (50 atm.) of petroleum-a-
middle oils.

Frame Nos. 228 - 240

(26)

Niederdruckspaltung (50 atm) von Erdöl-a-Mittelblei.

vgl. Zus.-Stellg. 19 2001/Gth/11.9.41.

Zusammenfassung.

- 1.) Erdöl-Mittelblei wurden in 24-stündigen Perioden über Kontakt 7846 bei 50 at gespalten. Nach jeder Periode wurde der Kontakt durch Abbrennen regeneriert. Bei Temperaturen um 500° wurden bei Durchsatz 0,5 35 % Ben. in bis 1700° im Anfall erhalten. Die Vergasung betrug rund 30 % auf Benzin + Vergasung. Die Benzine sind stark ungesättigt, enthalten gegen 20 % Aromaten und haben niedrige Klopfzahlen bzw. Bleiempfindlichkeiten. Das Rückstands-Mittelöl läßt sich bei 50 at praktisch nicht mehr spalten.
- 2.) Die Aktivität des 7846-Kontaktes wird von Periode zu Periode geringer.
- 3.) Bei Zusatz von Schwefel zum Produkt werden schlechtere Ergebnisse erhalten.
- 4.) Den Vergleich 50 at-Spaltung gegen 6434-Benzinierung geben folgende Zahlen wieder: (b.w.)

Ausgangsprodukt	Reitbrook a-Mittelöl		Bruchsaler a-Mittelöl	
Verfahren	50 at-Spaltung	6434-Benzinierung	50 at-Spaltung	6434-Benzinierung
Kontakt	7846	6434	7846	6434
Druck	50	250	50	200
Temperatur °C	510	417	500	382
Durchsatz	0,5	1,5	0,5	2,0
	gerader Durchgang	B-Mittelöl-rückführung	gerader Durchgang	B-Mittelöl-rückführung
Benzinkons. - 170°	35	53	37	67
Benzinleistg. -170°	0,15	0,77	0,16	1,20
Vergasung %	31	15	28	16
Ausbeute %	69	85	72	84
Benzin % - 100	30	50	40	55
A.P. °C	42	54	50	59
Aromatengehalt %	20	9	18	5
Jodzahl	25	4	12	0,5
O.Z. Motor/O,12	68/79,5	70/90	60/79	70/91
B-Mittelöl A.P. °C	36	53	47	65
Siedende °C	360	270	335	270
Bemerkungen:	restliches B-Mittelöl viel schwerer spaltbar als Ausgangsprodukt		restliches B-Mittelöl viel schwerer spaltbar als Ausgangsprodukt.	

Versuche
gemeinsam mit:

Unterstützungen
durch:

Dr. Peters
" Graßl
" Rotter
Trofimow

Dr. Fürst
" Dehn
" Meier

gez. Günther

I: Art und Durchführung der Versuche.

Nachdem in zahlreichen Kontakt-Versuchen molybdänhaltige Ton-erdekontakte sich als relativ brauchbar für die 50 at-Exdöl-Spaltung erwiesen hatten, wurde mit der Kontakt 7846 ein längerer Versuch in 16 Perioden durchgeführt. Als Ausgangsprodukt wurde Reitbrook-(P 1338)-a-Mittelöl gewählt. Der Versuch wurde bei 24 MV mit Durchsatz 0,5 angefahren. Es wurden dann folgende Perioden gefahren:

- 1 - 3 3 x 24 Stunden bei 24 MV
- 4 - 8 5 x 24 Stunden bei 25 MV
- 9 340 Stunden, davon 140 Std. bei 26 MV und 200 Std. bei 27 MV
- 10 - 12 3 x 24 Stunden bei 27 MV
- 13 - 14 2 x 24 Stunden bei 27 MV mit reinem B-Mittelöl
- 15 - 16 2 x 24 Stunden bei 27 MV mit a-Mittelöl.

Damit wurden die Versuche mit Reitbrook-Öl beendet und weitere Versuche mit Bruchsalzer a-Mittelöl gefahren:

- 17 1 x 24 Stunden bei 24 MV
- 18 1 x 24 Stunden bei 25 MV
- 19 120 Stunden, davon 48 Stunden bei 25,5 und 72 Std. bei 26 MV.

Anschließend wurde der Kontakt ausgebaut und neuer Kontakt eingebaut. Mit diesem wurden noch folgende Perioden gefahren:

- 1a 24 Stunden bei 26 MV
- 2a 96 Stunden bei 26 MV
- 3a + 4a 2 x 24 Stunden bei 26 MV
- 5a 24 Stunden bei 26,5 MV
- 6a 150 Stunden, davon 30 mit Durchsatz 0,5 und 120 mit Durchsatz 0,8.

Im letzten Teil der Periode 9 (120 Stunden) und in der Periode 10 wurde dem Öl 1 % OS_2 zugesetzt.

Die gesamten Ergebnisse sind auf dem anliegenden Kurvenblatt dargestellt. In insgesamt 1530 Stunden Versuchsdauer betrug die Betriebszeit 1210 Stunden (= 79 %) und die Regeneration 320 Stunden (= 21 %).

II: Analyse der Ausgangsprodukte:

Einfüllprodukt:	P 1338-a-Mittel- 81 (Reitbrook)	P 1338-b-Mittel- 81 aus frühe- ren Perioden dieses Versuches	P 1203-a-Mittel 81 (Bruchsal)
gefahren in Perioden	1 bis 12 15 und 16	13 und 14	17 bis 19 und 1a - 6a
Spes. Gewicht	0,854	0,868	0,809
Anilinpunkt	+ 50	+ 32	+ 73
V	0,032 %	---	0,007 %
Jodzahl	---	---	3,7
Beginn	120	190	176
150	4	---	---
170	9	---	---
180	---	---	---
200	19	---	9
225	27	32	22
250	36	53	35
275	46	69	51
300	59	80	75
325	72	90	92
350	87	96	---
Siedeende	360 / 93	360 / 97,5	342 / 99 %

III: Diskussion der Versuchsergebnisse (vgl. Kurvenblatt).

a) Versuche mit Reithbrook-Öl.

Wie das Kurvenblatt zeigt, ist bei 24 MV mit P 1338-a-Mittelöl die Spaltung (20 % - 170) sehr gering (vgl. Analyse des Ausgangsproduktes, Abschn. II !), ebenso die Vergasung mit 5 % auf eingesetztes Produkt bzw. 20 % auf Bi - 170 + V. Das Benzin hat hierbei A.P. 42 und Jodzahl ca. 5, das Mittelöl ebenfalls A.P. 42. Bei Erhöhung der Temperatur auf 25 MV steigt die Spaltung auf 30 %; bei weiterer Erhöhung auf 26 bzw. 27 MV nur auf 35 %. Die Vergasung steigt dabei etwas stärker als die Bensenbildung auf 11 bzw. 13 % auf eingesetztes Öl, sodass bei 27 MV die Vergasung auf Benzin - 170 + V über 30 % liegt. Mit steigender Temperatur und Spaltung sinkt der A.P. des B-Mittelöls, während der Benzin-Anilinpunkt etwa konstant bleibt. Dies dürfte so zu deuten sein, daß hier vermutlich nicht eine Mittelöldehydrierung stattfindet, sondern daß aus dem Mittelöl zuerst die leichter spaltbaren wasserstoffreichen Anteile (mit höherem Anilinpunkt) herausgespalten werden und so mit steigender Spaltung immer schwerer spaltbare, wasserstoffärmere Mittelöl-Anteile zurückbleiben. Die Jodzahl der Benzine beginnt erst bei 27 MV deutlich zu steigen.

Im Laufe der Versuche bei 27 MV wurden auch 2 Perioden unter Zusatz von CS_2 gefahren: da hiervon eventuell eine Aktivierung bzw. längere Lebensdauer des Kontaktes erwartet wurde. Dies trat aber nicht ein; im Gegenteil, die Spaltung sank durch den CS_2 -Zusatz außerordentlich stark ab. Sulfidischer Kontakt scheint hier also oxydischem unterlegen zu sein.

Weiterhin wurden bei 27 MV zwei Perioden mit dem B-Mittelöl der vorhergehenden 27 MV-Perioden eingeschoben. Wie nicht anders zu erwarten, ließ sich dieses Öl wesentlich schwerer spalten als das H_2 -reichere A-Mittelöl.

Im Anschluß an den Versuch mit b-Mittelöl wurden nach Regeneration mit a-Mittelöl etwa wieder dieselben Zahlen wie vorher erhalten. Die Vergasung war mit 37 % auf Bi + V noch höher. Ebenso war die Jodzahl noch erheblich gestiegen. Dies deutet darauf hin, daß der Kontakt durch die voraus gegangenen 15 Perioden einschließlich Regeneration doch in seiner Hydrieraktivität irreversibel geschädigt worden ist.

b) Versuche mit Bruchsaaler Öl:

3 Perioden mit diesem Öl wurden noch mit dem Kontakt gefahren. Über den vorher schon das Reitbrook-Öl verarbeitet wurde und der in seiner Aktivität wohl frischem 7846 nicht mehr gleichzusetzen war. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen bis auf die Höhe der Benzin- und B-Mittelöl-Anilinpunkte gegenüber den Versuchen mit Reitbrook-Öl nichts charakteristisch neues.

Mit frischem Kontakt 7846 wurden dann noch weitere 6 Perioden mit Bruchsaaler Öl gefahren. Der Kontakt wurde gleich mit 26 MV angefahren. Bei sehr hoher Spaltung (über 40 % Benzin im Anfall) wurde ein Benzin mit relativ geringer Jodzahl erhalten. Die Vergasung war dabei allerdings mit 26 % auf eingesetztes Öl oder 45 % (!) auf Bi - 170 + Vergasung sehr hoch. Der Mitteldruckstand hatte dabei einen um 38° tieferen Anilinpunkt als das Ausgangsmittelöl. Im weiteren Verlauf des Versuches sank trotz mehrmaliger Regeneration und Erhöhung der Temperatur um 1/2 MV die Spaltung ab, besonders aber nach Erhöhung des Durchsatzes auf 0.8. Parallel damit ging ein Abfall der Vergasung (auch auf Bi + V !) sowie ein starker Anstieg des A.P. des Mittelöl-Rückstandes. Ferner nahm die Jodzahl des Benzins etwas zu und der Aromatengehalt des Benzins ab. Die Ergebnisse zeigen, daß auch in diesem Fall nach 17 Betriebstagen mit 5-maliger Regeneration der Kontakt schon eine irreversible Schädigung erlitten hat.

IV) Vergleich 50-atm-Spaltung gegen 6434-Benzinierung:

Um die Ergebnisse der 50 atm-Spaltung mit den Ergebnissen der normalen Spaltung über Kontakt 6434 bei 200 bzw. 250 at vergleichen zu können, sind auf der folgenden Tabelle einige charakteristische Zahlen wiedergegeben:

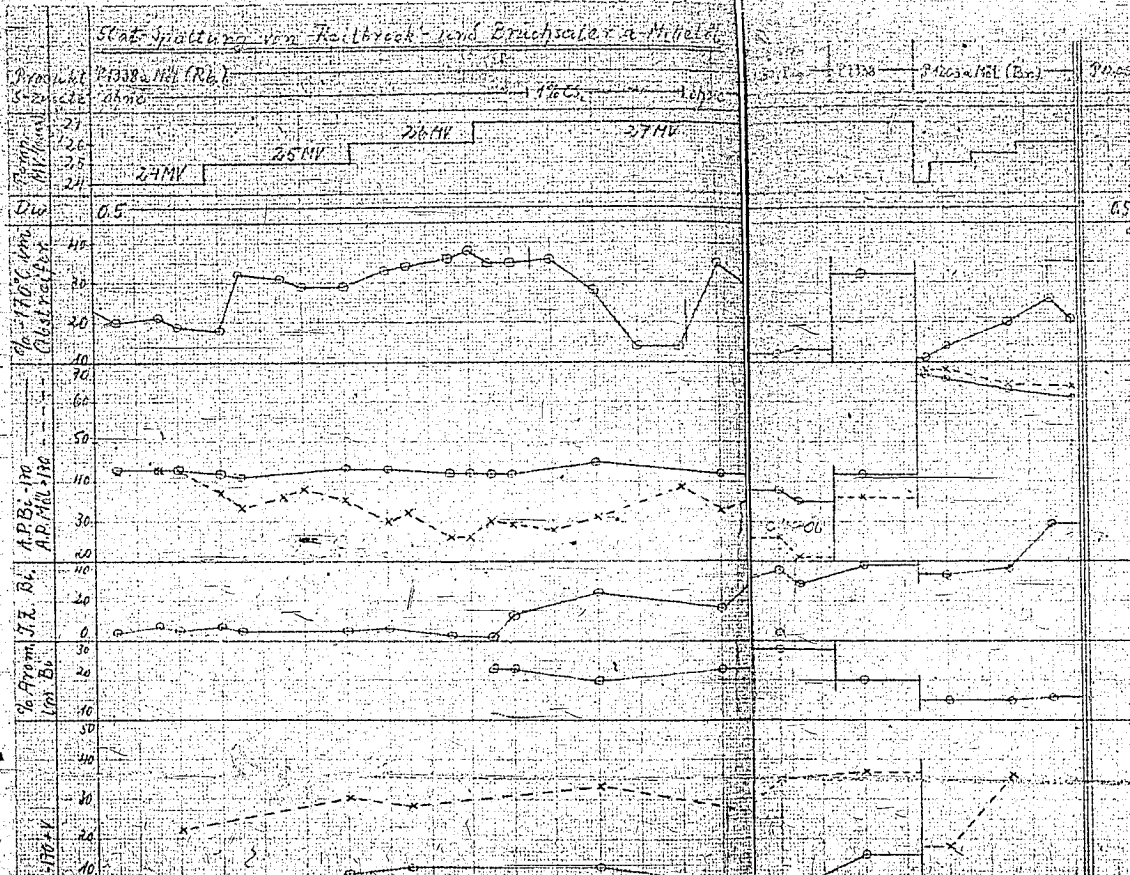
Ausgangsprodukt	Reitbrook a-Mittelbl	Reitbrook a-Mittelbl	Bruchsaler a-Mittelbl	Bruchsaler a-Mittelbl
Verfahren	50 at-Spal- tung	Benzinierung	50 at-Spal- tung	Benzinierung
Kontakt	7846	6434	7846	6434
Druck	50	250	50	200
Durchsatz	0,5	1,5	0,5	2,0
Temperatur (HV/°C)	27/510	22,5/417	26,5/500	19,5/382
Schwefelsatz (\$ CS ₂)	ohne gerader Durch- gang	0,75 mit B-Mittel- bl-Rückfüh- rung	ohne gerader Durchgang	0,75 B-Mittelbl- Rückführung
spez. Gew. Anfall	0,820	0,760	0,786	0,728
\$ Bl - 150 im Ab- streifer	ca. 22	40	ca. 28	50
" " - 170 "	35	ca. 53	37	ca. 67
Leistung - 150°	0,096	0,58	0,122	0,90
- 170°	0,152	ca. 0,77	0,161	ca. 2,20
\$ Vergasung/Bl - 150°	42	28,5	34	20,0
\$ " /Bl - 170°	31	14,7	28	1,58
Bl : spez. Gew.	0,734	0,710	0,720	0,700
A.P. I/II	42/59	54/61	50/66	59/63
Siedebeginn	40	53	32	46
\$ - 100°	30	30	40	33
Siedeende	175	150	179	155
Jodzahl	10 40	4,0	12	ca. 0,5
O.Z. Motor/O,12	68/79,5	70/90	ca. 60/79	70/91
\$ Aromaten	20	9	18	5
M'öl: spez. Gew.	0,866	0,798	0,830	0,782
A.P.	36	53	47	65
Siedeende	360	268	355	270
Ofen/Dat. (1941)	21./Aug./Sept.	7/14.9.	21/6.10.	Durchschnitt der 6434- Prüfung für Weißerde
Betriebsstunden	1 - 24	200	1 - 24	
Ofenblett	4188a	4254	4290a	
Bemerkungen:	in Perioden mit Regenera- tion gefahren. Klingt auch von Periode zu Periode ab.	klingt noch schwach ab.	in Perioden mit Regenera- tion gefahren. Klingt auch von Periode zu Periode ab.	constant.

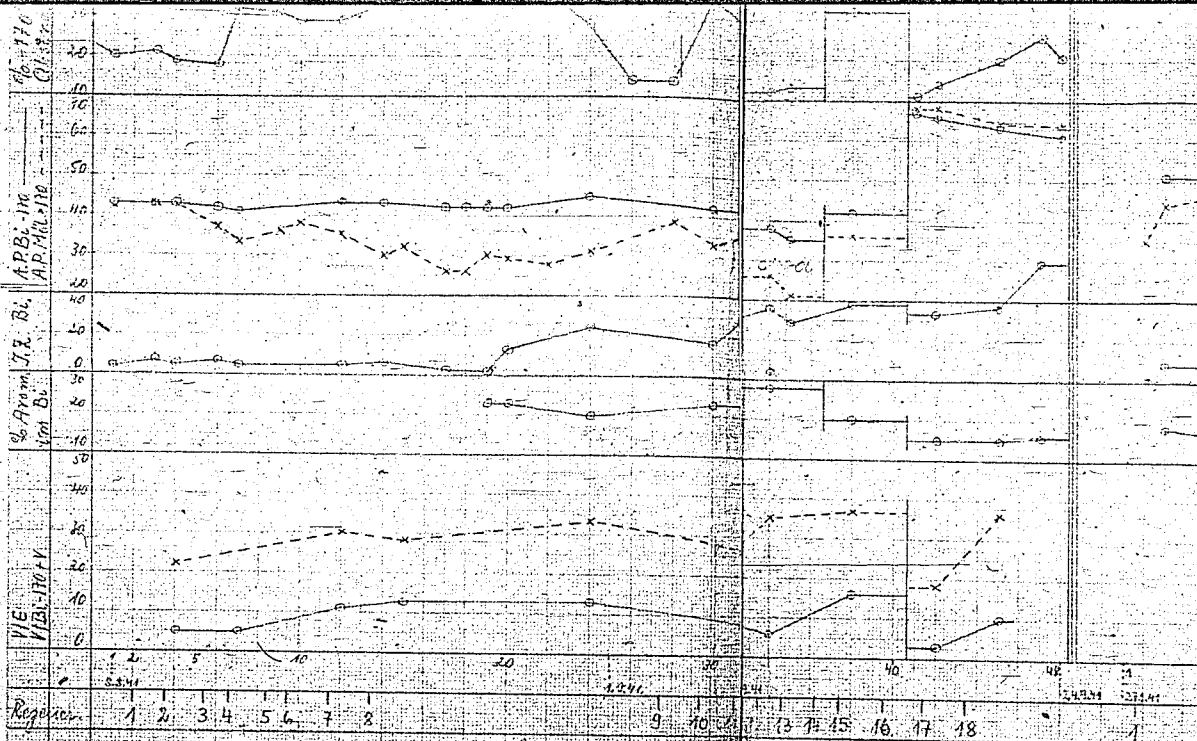
Wie die Zahlen zeigen, ist sowohl mit dem paraffinbasischen Bruchsaler Mittelöl als auch mit dem gemischtbasischen Reitbrook-Mittelöl die 6434-Benzinierung der 50 at-Spaltung in folgenden Beziehungen weit überlegen:

- 1.) Durchsatz und Leistung
- 2.) Benzinausbeute
- 3.) Benzingualität

Außerdem wird bei der 6434-Benzinierung das eingesetzte Mittelöl restlos in Benzin (und Gas) übergeführt, während bei der 50 at-Spaltung ein auf die gleiche Weise nicht mehr spaltbarer Rückstand verbleibt.

100236

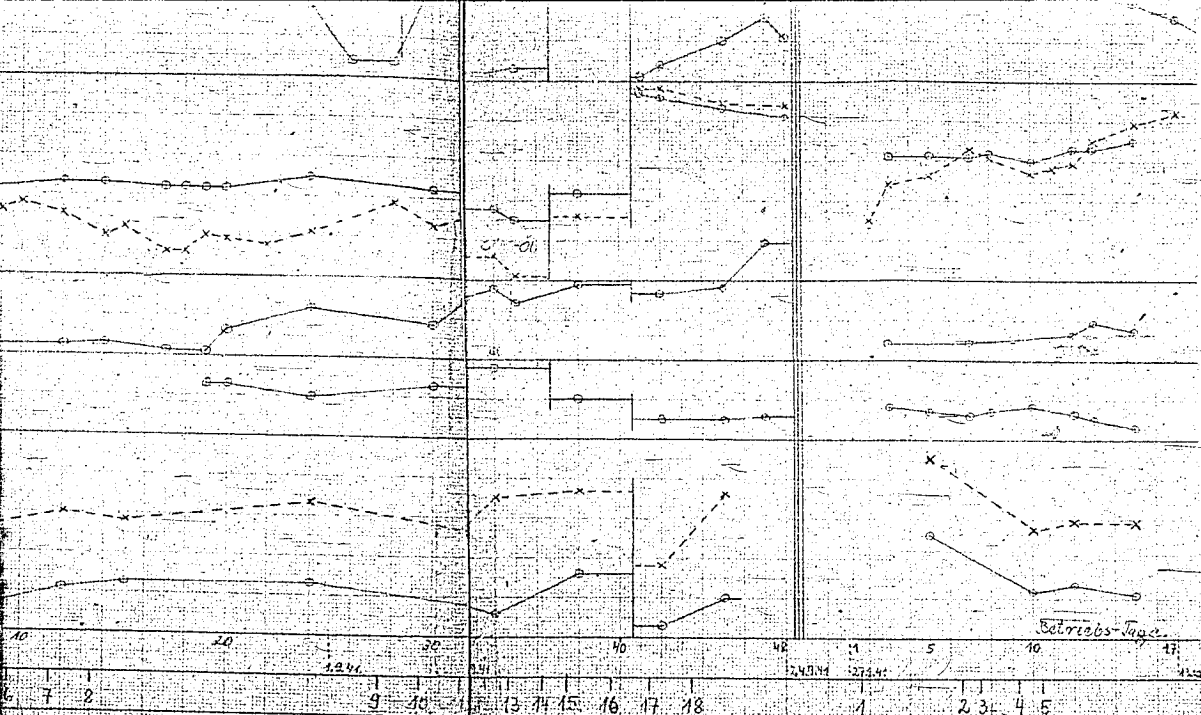




Freische Kon

A. Pennington & Co. Monmouth, N.J.
Lithographed & Printed

Lithographed & Printed



Fröscher Kontakt

Industrie- und Handels-Gesellschaft
Ludwigshafen a. Rhin.

Offenblättrig: 4188a/4188b/4290a

Herstellung wasserstoffarmer, raffinierter Mittelöl.

Es liegen einige Versuche zur Herstellung wasserstoff-
armer Mittelöl vor, die teils gelegentlich von Vorhydrierungen,
teils bei Dehydrierungsversuchen durchgeführt wurden und die
ein ungefähres Bild über die Gewinnungsmöglichkeiten geben.

a) Versuche mit Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl.

(Vgl. Zusammenstellung 15.1.40 Do, 24.1.40 No,
20.7.40 Gott.)

<u>Versuchsbedingungen</u>					
Druck	atm	230	250	250	50
Durchsatz	kg/ltr.h	1,0	1,0	1,0	0,33
Temperatur	°C	426	443	500	418
Kontakt		Al_2O_3 MoO_3	Al_2O_3 10 Cr_2O_3	Al_2O_3 10 Cr_2O_3	3510 6 MoO_3
Kontakt- Abklingen		keines	wehr- schein- lich	frag- lich (kurzer keinen Versuch)	wehr- schein- lich (keinen Versuch)
<u>Ausbeuten:</u>		gesch.			
% Benzin <180°C		38	(25)	(40)	22
% Mittelöl >180°C		55	(68)	(60)	73
% Gas + Koks		4	(4)	-	2
% H_2O etc.		3	(3)	-	3
<u>Produkteigen- schaften.</u>					
Benzin: O.Z. M.M.		70	ca. 70	-	71
% Aromaten		40	40	ca. 45	35
Mittelöl spez. Gew.		0,93	0,96	0,97	0,96
Anilinpunkt °C		-8	-23	-36	-20
% Phenole		0,01	0,8	0,01	0,03
% N		0,01	0,4	0,03	0,15
Siedebereich °C		190-320	190-325	190-325	190-335

1) Die N-Reduktion liess in 4 Tagen nach; wenn der N-Gehalt nicht
stört, ist längerer Betrieb möglich.

Deshalb ist die Herstellung von Mittellölen mit Anilinpunkt -20° und weniger als 0,1 % Benzin und 0,2 % Stickstoffwahrscheinlich ohne Abhängen aus Steinschiefer-Verflüchtigungsmitteln bei niedrigen Temperaturen von ca. 430°C möglich. Tieferer Anilinpunkt, z.B. -30°C , erfordert Temperaturen von 500°C . Dabei wird von zweckmäßig mit abklingendem Kontakt bei ca. 50 atm arbeiten.

Bei dem 250 atm-Versuch wurde mit Al-Cr-Kontakt ein ebenso niedriger Anilinpunkt erreicht, über das Abhängen des Kontaktes kann jedoch nichts gesagt werden.

Hier soll auch auf das b-Mittelöl der Aromatisierung hingewiesen.

b) Versuche zur Dehydrierung von Mittellölen mit $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{MgCO}_3$

(Vgl. Zusammenstellung 3.12.39 Do und 2p.8.40 Do)

Ausgangsmaterial	Böhlener Vorhydr.Mittelöl	Elvarather Gasöl
Anilinpunkt $^{\circ}\text{C}$	47	64
<u>Versuchsbedingungen:</u>		
Druck atm (H_2)	10	10
Durchsatz kg/ltr. Stde	0,5	0,5
Temperatur $^{\circ}\text{C}$	480 (510)	480 500
Kontaktabklingen	12 Stunden	6 Stunden evtl. mehr
<u>Ausbeuten:</u>		
Benzin -180°C	33	26
Mittelöl -180°C	59	62
Gas + Koks	8	12
<u>Produkteigenschaften:</u>		
Benzin: Oktanzahl Mot.-Meth.	67	ca. 65
% Aromaten	40	ca. 23
Mittelöl spec. Gewicht	0,92	0,88
Anilinpunkt $^{\circ}\text{C}$	+ 3	+ 34
Erniedrigung des Pkt. $^{\circ}\text{C}$	44	30
% Gas + Koks/1 $^{\circ}$ Anilinpunkterniedrigung	0,18	0,4
Siedebereich $^{\circ}\text{C}$	190-325	190-329

1) Entspricht ca. 30-50 atm Gesamt-Druck

In der normalen HDB-Kopierart können Mittelöle, besonders vorteilhaft naphthenische, mit einem Anilinpunkt 40-50, ohne weiteres dehydriert werden. Bei 47° Mittelöl-Anilinpunkt wurde neben 8 % Gas + Koks und 33 % Benzin von Oktan- und Motor-Methode 57 mit 40 % aromatischen ein Mittelöl mit dem Anilinpunkt + 3 erhalten. Eine stärkere Erniedrigung des Anilinpunktes, allerdings mit höherem Gasverlust, ist ohne weiteres möglich.

Die besten Ausbeuten an wasserstoffreichen Mittelölen wird man bei Vorhydrierungsmittel aus Steinkohle mit Tonerde-Kontakten erreichen.

Prof. Dr. ...

gen. Oel-Lager.

Rank 000240, Inc 40

P.R. Brock Original

Sept oben 5058 250 cc 19.5 - 23.5 MV / 40
Vor oben 6718 100 cc 16 MV

600 atm! ca 75% bis 800° Sp 0.820 Aufste

8 T ohne kat abkling
Gas x 3

Dr 0.4' auf Gesamt kat

Farbe braun

Prod vorhin mit Tenara rasch

ohne Erfolg

of 330 v 22.6 bis 3.7. 1939