

TITLE PAGE

25. **Über die chemische Wirkung und den Einfluss von Katalysatoren bei der Druckdestillation.**

On the chemical reaction and influence of catalysts in pressure distillation.

(Frame Nos. 104 - 110)

H. J. Peters

14.
St.
Rb

Über die chemische Wirkung und den Einfluss
von Katalysatoren bei der Druckdestillation.

Zusammenfassung.

Es wurde die Wirkung verschiedener Katalysatoren auf den Druckerhitzungs- (Druckdestillations-)prozeß untersucht. Dabei wurden die katalytischen Erfahrungen des katalytischen Krackens und der Sumpphase als Grundlage benützt. Als bisher beste Kontakte erwiesen sich aktivierte Holzkohle und synthetisch hergestelltes Aluminiumsilikat.

Der chemische Effekt der Druckdestillation wird erreicht durch eine Erhitzung der Produkte bei erhöhtem Druck in flüssiger Phase. Die nachfolgende Destillation wird mit Hilfe von Spülgas unter Atmosphären-Druck ausgeführt und dient lediglich dazu, die höchst siedenden bzw. asphalt- und festhaltiger Teile in Form von Pech abzutrennen.

Durch die Druckerhitzung von Erdölen werden folgende chemische Veränderungen verursacht:

- 1.) Die Menge des Propanasphalts wird vermindert.
- 2.) Die Menge der s- bzw. n-Asphalte wird vermehrt.
- 3.) Es tritt eine geringe Festensubildung (Koks) auf.
- 4.) Der Vakuumrückstand $> 325^{\circ}$ wird vermindert.
- 5.) Die Anteile zwischen 350° (760 mm) und 325° (12 mm) = ca 470° (760 mm) nehmen zu.
- 6.) Die Anteile zwischen 325° und 350° (760 mm) bleiben ungefähr gleich bzw. werden bei Anwendung schärferer Bedingungen sogar vermindert.
- 7.) Es tritt eine Zunahme der Anteile bis 325° ein.
- 8.) Die auftretende Vergasung liegt in der Größe

ordnung von 1 %. Das Gas kann bis 10 % Wasserstoff enthalten.

Aus diesen Ergebnissen kann man sich über den Verlauf des Prozesses folgendes Bild machen. Primär erfolgt wohl eine Entquellung der Asphalte. Ein Teil der höheren Asphalte wird weiter polymerisiert und geht teilweise in Koks über. Die mittleren Asphalte werden in Öl verwandelt. Die höchstsiedenden Ölanteile werden, wie auch Schmieröluntersuchungen zeigten,¹⁾ in ihrer Viskosität gebrochen und teilweise heruntergespalten. Es entstehen daraus im wesentlichen Schweröl und hochsiedendes Mittelöl, sowie auch Anteile unter 325°. Der Wasserstoffgehalt des auftretenden Gases deutet einen milden Krackprozess an.

Die Druckdestillation kann also einerseits verglichen werden mit einem verschärften Visbreaker-Prozess, sowie mit einem milden Krackprozess, andererseits liegt ein Vergleich mit der Sumpphase bei der Hydrierung von Erdölen sehr nahe. Bei der Sumpphase müssen infolge der Aufheizung der Öle unter Druck ja abgesehen von der Wasserstoffeinwirkung auch notwendigerweise alle Effekte der Druckerhitzung auftreten. Der bei der Druckdestillation verwendete Kontakt wurde primär aus der Überlegung zugesetzt, dass der Kontakt die zur Verkokung neigenden höchsten Asphalte adsorbieren und damit ein Ansetzen derselben an den heißen Rohrwänden verhindern sollte. Doch kann im Hinblick auf die Erfahrungen beim katalytischen Cracken einerseits und auf die Kontaktwirkung bei der Sumpphase andererseits auch eine Lenkung der Reaktion durch den zugesetzten Kontakt erwartet werden. Von dem bei der Druckdestillation zu verwendenden Kontakt muss eine Lenkung der Reaktion in dem Sinne verlangt werden

1) 7. Stellung, Rank v. 24.III.40 Nr. 170811

dass bei einer möglichst geringen Bildung von Koks und hohen
Asphalten der Vakuumrückstand (Propanasphalt) des Öles möglichst
weitgehend verringert wird, ohne dass dabei grössere Mengen von
niedrig siedenden Anteilen (unter 200°) entstehen.

Es wurden zu diesem Zweck in Bomben-Versuchen die Eignung
verschiedener Kontakte in dieser Hinsicht untersucht. Dabei wurden
aus den oben angeführten Erwägungen sowohl bekannte Krackkontakte,
wie auch bekannte Sumpfphase-Kontakte in Betracht gezogen. Aus den
Resultaten der diskontinuierlichen Bomben-Versuche kann auf das
Verhalten der untersuchten Katalysatoren bei der kontinuierlich
arbeitenden Druckdestillation geschlossen werden. In der anlie-
genden Tabelle werden vorläufige Ergebnisse mit einer Reihe von
Kontakten aufgeführt. Die Wirkung der Kontakte wurde dabei durch
folgende Zahlen charakterisiert:

- 1.) Festeneubildung bei der Druckerhitzung bezogen
auf im Öl eingehenden Vakuumrückstand $> 325^{\circ}$.
- 2.) Nach der Druckerhitzung im Öl noch vorhandener
Vakuumrückstand zuzüglich Festeneubildung.
- 3.) s-Asphaltneubildung bezogen auf vor der Druck-
erhitzung vorhandenen s-Asphalt.

Der Kontakt ist umso besser, je kleiner gleichzeitig die
3 genannten Grössen werden.

Die Versuche wurden mit -200° gestripptem Reitbrooköl
durchgeführt, von welchem kontinuierliche Druckdestillationsver-
suche bekannt sind; die Kontakte wurden in feingemahlener Form
zugegeben.

Die in der Tabelle aufgeführten Versuche sind sämtlich
bei 429° ausgeführt und deshalb vergleichbar. Die Bedingungen
wurden so gewählt, dass keine oder nur geringe Koksabschei-
nung aus dem druckerhitzten Produkt stattfand.

Spalte 1: Wird ohne Anwendung von Kontakt druckerhitzt, so bleibt bei einer Festeneubildung von 2,9 % auf eingehenden Vakuumrückstand 50,3 % Restvakuumrückstand übrig. Die Asphaltneubildung beträgt 147 %.

Spalte 2: Bei Anwendung von 1 % Generatorstaub Me wird gegen die reine Druckerhitzung ohne Kontakt keine ^{Vin}Ausbesserung erreicht. Dies entspricht den Ergebnissen eines kontinuierlichen Druckdestillationsversuches mit Braunkohlenteer, ¹⁾ welcher aber andererseits zeigte, dass die Anwesenheit von Kontakt notwendig ist, um Verstopfungen im Entspannungsventil zu verhindern.

Spalte 3: Bei Zusatz von 5 % Generatorstaub wird im Vergleich zum Versuch ohne Kontakt bei höherer Festeneubildung von 6,5 % der Vakuumrückstand auf 45,2 % vermindert und auch etwas weniger Asphalt neugebildet.

Abschliessend kann über die Verwendung von Generatorstaub als Katalysator gesagt werden, dass kein wesentlicher Einfluss auf den Reaktionsablauf stattfindet.

Spalte 4 und Spalte 5: Die bei der Sumpfphase von Erdöl- und Teerrückständen gebräuchlichen Kontakte Grude-Eisen-Titan und Grude-Molybdän bieten bei der Druckerhitzung in Abwesenheit von Wasserstoff keinen wesentlichen Vorteil gegenüber der Verwendung des Kontaktträgers allein.

Spalte 6 und Spalte 7: Zusatz von 5 % aktivierter Grude verglichen mit dem Versuch ohne Kontakt (Spalte 1) zeigt bei gleicher Temperatur und Verweilzeit (Spalte 6) bei etwa 3 mal so grosser Festeneubildung einen starken Effekt im Abbau des Vakuumrückstandes (Restvak. Rückstand nur mehr 34,6 %), auch wird verhältnismässig wenig n-Asphalt neugebildet. Bei Herabsetzung der

1) siehe Zus.Stell. Bank v. 24.XI.40 Nr. 168471

der Verweilzeit auf die Hälfte (Spalte 7) ist die Festeneubildung mit 7,5 % noch immer sehr hoch, während gegenüber dem Versuch ohne Kontakt der Abbau des Vakuumrückstandes und die Asphaltneubildung keine wesentlichen Vorteile bringt. Bei Verwendung von aktivierter Grude als Kontakt kann die Verweilzeit in der Erhitzungszone verkürzt werden, doch ist erhöhte Koksbildung zu erwarten.

Spalte 8. Ein Versuch mit 5 % Petrolkoks zeigte gegen das Fahren ohne Kontakt bei gleicher Verweilzeit und Temperatur einen geringen Vorteil bezüglich Festeneubildung.

Spalte 9. Zusatz von 5 % A-Kohle-Chrom-Vanadin-Kontakt (Aromatisierungskontakt) gab bei etwas höherer Koksbildung eine Abnahme des Vakuumrückstandes auf 42 %.

Spalte 10. Bei der Anwendung von 5 % aktivierter Holzkohle zeigte sich ein deutlicher Kontakteffekt. Gegen den Versuch ohne Kontakt wurde bei halber Verweilzeit und gleicher Festeneubildung der Vakuumrückstand stärker abgebaut (47 % Restvak. Rückstand) und gleichzeitig betrug die Asphaltneubildung nur etwa ein Drittel wie beim Fahren ohne Kontakt.

Spalte 11 und Spalte 12. Bei Verwendung von 5 % Ferrana als Kontakt kann die Verweilzeit verkürzt werden, es ist jedoch keine Verbesserung des Abbaues des Vakuumrückstandes zu erwarten.

Spalte 13. 5 % Bauxit-Zusatz erlaubt bei ungefähr gleichem Effekt wie beim Fahren ohne Kontakt, die notwendige Verweilzeit auf etwa die Hälfte herunterszusetzen.

Spalte 14, 15 und 16. Das beim katalytischen Cracken verwendete synthetisch hergestellte Aluminiumsilikat wurde in 2 Formen verwendet, bei der Herstellung langsam erhitzt und schnell erhitzt. Wie beim katalytischen Cracken erwies sich der schnell erhitzte Kontakt als aktiver. Er gibt schon bei halber Verweilzeit bei nicht erheblich höherer Festeneubildung eine Verbesserung

im Abbau des Vakuumrückstandes und eine Verminderung der Asphaltneubildung gegenüber dem Versuch ohne Kontakt.

Die Kontaktprüfung wird fortgesetzt.

Gemeinsam mit:

Dr. Krönig

Dr. Schiffmann

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Öel	Reitbrook-Rohöl, gestrip t - 20						
Art des Kontaktes	ohne	Braun- kohlen- Genera- tor Staub Mo (5998 Oh 12)	=	Grude- Eisen- Titan (7509 Oh 12)	Grude- Molyb- dän (5475 Oh 12)	akti- vierte Grude (5908 Oh 16)	=
Menge des Kontaktes %	0	1	5	5	5	5	5
Temperatur	429°	429°	429°	429°	429°	429°	429°
Verweilzeit Minuten	20	20	20	20	20	20	20
erreichter Höchstdruck atm	90	55	98	95	70	152	80
auf eingehenden Vakuumrückst. % Festenbildung	2,9	1,4	6,5	5,0	4,5	8,8	7,5
% Rest-Vakuumrückst. + Festenbildung	50,5	55,0	45,2	46,1	45,7	34,6	47,7
auf eingehenden n-Asphalt % n-Asphaltneubildung	147	162	155	130	156	94	120
Versuchsnummer	II/ 906 II/ 918	II/ 935	II/ 900	II/ 929	II/ 932	II/ 925	II/ 927

5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

Rohöl, gestrip t - 200°0

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Grube-Molybdän (5475 Oh 12)	aktivierte Grube (5908 Oh 16)	=	Petrolkoks (7779)	A-Kohle-Chrom-Vanadin (7019)	aktivierte Holzkohle (7774)	Ferrona (5108)	=	Bauxit (7751)	Aluminium-Silikat, langsam erhitzt (6752)	=	Aluminium-Silikat, schnell erhitzt (6752)
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
429° 20 70	42° 20 152	429° 10 85	429° 20 60	429° 20 105	429° 10 98	429° 20 155	429° 10 70	429° 10 75	429° 20 115	429° 10 95	429° 10 105
4,5	8,8	7,5	0,9	5,7	2,7	9,3	3,1	2,4	6,2	3,6	4,6
45,7	34,6	47,7	51,8	42,0	47,0	37,7	62,2	56,8	43,3	50,4	43,7
156	94	122	159	137	48	90	88	158	127	115	109
II/ 932	II/ 925	II/ 937	II/ 919	II/ 933	II/ 914	II/ 927	II/ 910	II/ 909	II/ 901	II/ 902	II/ 903