

TITLE PAGE

**3. Zur Kombination von katalytischen Cracken
mit hydrierender Spaltung bei der Verar-
beitung von Erdöl-Mittel- und Schwerölen.
Combination of catalytic cracking with
hydrogenating splitting in the working
of middle and heavy oil from crude oil.**

Frame Nos. 444 - 452

444

Zur Kombination von katalytischem Kracken
mit hydrierender Spaltung bei der Verar-
beitung von Erdöl-Mittel- und Schwerölen.

③

Zusammenfassung.

1) Verschiedene B-Produkte der dehydrierenden (50 atm-)Spaltung von Mittel- und Schweröl aus Pechelbronner Rohöl-Druckdestillat wurden katalytisch gekrackt. Dabei ergab sich beim Kracken einer Mittelölfraction, die mit Tonerde-Molybdänkontakt aus Schweröl erhalten worden war, ein überraschend günstiges Ergebnis. Das Mittelöl liess sich besser spalten als P 189 Dieselöl (höhere Leistung, geringere Vergasung), obwohl es einen um 12° tiefer liegenden Anilinpunkt hatte als das Dieselöl. Merkwürdigerweise waren die Oktanzahlen des erhaltenen Benzins -170° (M.M.70/M.M.+0,12 Pb 87) wesentlich niedriger als die des aus P 189 Dieselöl erhaltenen. Der Unterschied kann nur zum Teil durch einen geringeren Gehalt an leichten Anteilen und an Ungesättigten zurückgeführt werden. Diese Unterschiede in O.Z. und Zusammensetzung deuten darauf, dass das Kracken der Spaltemittelöle anders verläuft als das von A-Mittelöl. Das Ergebnis, das durch Wiederholung bestätigt werden konnte, soll an ähnlichen Mittelölen ^{de} der/hydrierenden Spaltung von Schwerölen weiter verfolgt werden.

Ein Mittelölrückstand aus der dehydrierenden Spaltung eines Mittelöls aus Pechelbronner Öl mit synthetischem Aluminiumsilikat liess sich trotz höheren Anilinpunktes und höheren Ungesättigtengehaltes schlechter kracken als das ^{obige} mit Tonerde-Molybdänkontakt erhaltene Spaltemittelöl. Es ist nicht entschieden, ob der Unterschied auf die verschiedenen Kontakte zurückzuführen ist oder darauf, dass es sich im einen Falle um einen Spaltrückstand und im anderen um ein Spaltprodukt handelte.

2) Eine Raffination von Krack-B-Mittelöl über Dehydrierungskontakten bei 50 atm, welche ohne Hebung des Anilinpunktes die Jodzahl erniedrigt, bringt für das Kracken dieses B-Mittelöls keinen Vorteil.

Zweck der Versuche.

Es sollte in einigen orientierenden Versuchen geprüft werden, ob u. wie weit eine Kombination der Verfahren katalytisches Kracken und dehydrierende Spaltung bei 50 atm über regenerierbarem Kontakt Vorteile bringen würde. Es ergeben sich verschiedene Kombinationsmöglichkeiten: Kracken von B-Produkten der dehydrierenden Spaltung, dehydrierende Spaltung von Krack-B-Mittelölen (wurde hier noch nicht untersucht), Verbesserung der Krack-B-Mittelöle über regenerierbarem Kontakt und anschliessendes Kracken.

Kracken von B-Produkten der dehydrierenden Spaltung.

Folgende Produkte wurden gekrackt:

- 1) Mittelölfraction v. 200-350° aus der dehydrierenden Spaltung von P 1450 (Pechelbronneröl) Druckdestillat >350° über Tonerde-Molybdänkontakt ¹⁾.
- 2) Schwerölfraction >350° aus der dehydrierenden Spaltung von P1450 (Pechelbronneröl) Druckdestillat >350° über Tonerde-Molybdänkontakt
- 3) Mittelölfraction >170° aus der dehydrierenden Spaltung von P 1450 Druckdestillat <350° über synthetischem Aluminiumsilikat (Krackkontakt).

Die Eigenschaften der Einspritzöle für diese Krackversuche sind nebst den Bedingungen, unter denen sie gewonnen wurden, in den beiden ersten Spalten der Tabelle 2 enthalten, die Krackversuche selbst in den Spalten 1-4 der Tabelle 1. Zur Beurteilung der Krackversuche ist in der letzten Spalte von Tabelle 1 ein Vergleichsversuch von dem gleichen Kontakteinbau mit P 189 Dieselöl mit aufgeführt. Das Dieselöl selbst ist in der letzten Spalte von Tabelle 2 enthalten.

Die Krackversuche wurden unter den üblichen Bedingungen mit Kontakt 6752 ausgeführt. Der Vergleich der mit den verschiedenen Ölen erhaltenen Ergebnissen zeigt folgendes:

Produkt 1 der obigen Aufstellung wurde in 2 Versuchen unter etwas verschiedenen Bedingungen mit sehr gut übereinstimmendem Ergebnis gekrackt. Das Ergebnis war überraschend günstig, das Öl liess sich wesentlich besser verarbeiten als das erheblich wasserstoffreichere, im Anilinpunkt 12 Punkte höher liegende P 189 Dieselöl.

¹⁾ Vgl. Ber. 19465 I v. 23. Sept. (Dr. Reitz) und frühere Berichte.

(Leistung 0,33-0,35 gegen 0,28, 47% Benzin -190° gegenüber 39 % bei nur 26 % Verlust (C_1-C_4 -Gas, Koks + Manipulationsverluste bezogen auf Bi -190° + Verlust) gegenüber 31 % Verlust; zu dem niedrigerem Verlust ist allerdings zu bemerken, dass er hauptsächlich auf einen geringeren Flüssiggasanfall zurückzuführen ist, und dass sich die Verhältnisse, wenn man die Flüssiggase zum Benzin rechnen will mit 18-20 % Verlust gegenüber 16,5 % anscheinend eher umkehren). Ferner ist darauf hinzuweisen, dass im Gegensatz zu der sonstigen Erfahrung, dass die Eigenschaften der Krackbenzine vom Ausgangsöl weitgehend unabhängig sind, sich hier ein grosser Unterschied in den Oktanzahlen ergab, und zwar hatte das Benzin -170° aus dem Mittelöl der dehydrierenden Spaltung bei 40 % bis 100° und Jodzahl 20 eine ungünstige und verhältnismässig niedrige Oktanzahl (Mot.Meth. 70/Mot.Meth. + 0,12 Pb 87) verglichen mit 170er-^{Krack}Benzenen aus Erdöl-A-Mittelölen mit etwa 55 % bis 100, Jodzahl 30-40 und O.Z. Mot.Meth. etwa 77 und Mot.Meth. + 0,12 Pb etwa 90. Die Unterschiede in den Oktanzahlen finden nur zum Teil ihre Erklärung in den Unterschieden der Siedekurven und des Ungesättigtengehaltes. Insgesamt ist daraus zu schliessen, dass der Mechanismus des Krackens in beiden Fällen wesentliche Unterschiede aufweist.

Produkt 2. Das aus diesem erhaltene Benzin hatte etwas mehr % - 100, etwas mehr Aromaten und etwas höheren Anilinpunkt II als das aus dem zugehörigen Mittelöl erhaltene Benzin. Die Flüssiggasmenge ist gegenüber dem übrigen Verlust geringer als beim Kracken des Mittelöles. Der Verlust betrug auf Neubildung (Bi + Mi- 350°) + Verlust bezogen 31,5 % bzw. 26,2 % (C_3, C_4 zum Benzin gerechnet), die Neuleistung (Bi+Mi) 0,455.

Produkt 3. liess sich auffalend schlechter nicht nur als Produkt 1 sondern auch als P 189 Dieselöl verarbeiten, obwohl es einen um 5 Punkte höheren Anilinpunkt hatte als Produkt 1. In den Untersuchungen der Produkte 1 und 3 ist kein Grund zu erkennen, warum die Produkte sich so verschieden verhalten. Die Ursache könnte entweder darin zu sehen sein, dass die Produkte mit verschiedenen Kontakten hergestellt waren (Tonerdekontakt-Silikatkontakt, in letzterem Fall werden mehr Ungesättigte gebildet, die aber für das Kracken eher von Vorteil sein sollten; weiterer Unterschied in den Kontakten, molybdänhaltiger Kontakt- molybdänfreier Kontakt) oder darin, dass

das eine Mittelöl ein Spaltprodukt, das andere dagegen ein Spalt-
rückstand war, der vielleicht gerade schwer spaltbare Anteile ent-
hielt. Es sei hier darauf hingewiesen, dass der Silikatkontakt, der
das schlecht zu krackende Spaltprodukt ergeben hatte, sich auch für
die dehydrierende Spaltung selbst als ungeeignet erwiesen hatte.¹⁾

Das günstige Ergebnis mit Produkt 1 soll ^{an} ähnlichen Produkten, die
mit dem Tonerde-Molybdänkontakt erhalten wurden, weiter verfolgt wer-
den. Es soll ferner geprüft werden, ob diese Produkte sich auch in
der Benzinierung ebenso günstig verhalten.

50 atm-Raffination der Krack-B-Mittelöle und anschliessendes Kracken.

Das Krack-B-Mittelöl, mit dem diese Versuchsreihe durchgeführt
wurde, war ein Sammelprodukt aus Kontaktversuchen mit P 189 Dieselöl
und als solches allerdings nicht ganz typisch: da einige der Kon-
takte wenig aktiv waren, d.h. weniger stark spalteten, ist nämlich
das Sammelprodukt dem Ausgangsöl ähnlicher als ein typisches B-Mittel-
öl, insbesondere ist sein Anilinpunkt gegenüber dem P 189 Dieselöl
weniger stark erniedrigt (Produktuntersuchung des Sammelmittelöls
s.Tab.3, 1.Spalte).

Das Produkt wurde in verschiedenen Versuchen (vgl.Tab.3) bei
50 atm (i. 1 Versuch 75 atm) bei 20 oder 22 mV über Kontakt 7360
und Kontakt 78 46 (Tonerde-Molybdän-Nickel) in etwa 12-stündigem
Zyklen mit Durchsatz 0,5 raffiniert. Bei 22 mV tritt ~~etwas~~ Spaltung
ein (etwa 25 % Neubildung bis 250°, 1-2 % Vergasung auf Einspritzung)
Bei 20 mV werden im wesentlichen nur die Ungesättigten aufhydriert,
während der Anilinpunkt praktisch unverändert bleibt. Die Vergasung
liegt dabei bei 0,5 % und darunter, die gefundenen Koksmengen sind
sicher zum Teil zu hoch bestimmt. Der Ni-haltige und molybdänreichere
Kontakt gibt sogar ^{bei} 20 mV noch eine geringe Spaltung (Verschiebung
der Siedekurve).

Von den raffinierten Mittelölen wurden 3 Proben (s.Tab.2) ge-
krackt (s.Tab.1, Spalte 5-7), mit dem Ergebnis wesentlich schlechterer
Leistungen und höherer Vergasungen als bei dem A-Mittelöl (P 189
Dieselöl). Bei Beurteilung des Versuches in Spalte 5 sind die 9 %
bis 190° zu berücksichtigen, die die Benzinneuleistung auf 0,195
herunterdrücken und die Vergasung bezogen auf Neuleistung auf 39,2%

¹⁾ Vgl. den auf s. 2 zitierten Bericht

erhöhen (bzw. auf 26,8 %, wenn das Flüssiggas zum Benzin gerechnet wird). Es zeigt sich also, dass eine Raffination der Krack-B-Mittelöle ohne gleichzeitige Aufhydrierung keine Verbesserung für das katalytische Cracken bringt.

Gemeinsam mit:
Dr. Donath
Nonnenmacher
Fürst
Meier
Dehn

Reitz
Vree

Tabelle 1.

Katalytisches Kracken von Mittel- und Schwerölfractionen aus der dehydrierenden Spaltung von Erdöldestillaten und von Krack-B-Mittelölen, die über DHD-Kontakte raffiniert wurden.

Produkt	v. Ofen 303 II - 350	v. Of. 303 I >170	v. Of. 308 II v. 5.8.41	v. Of. 308 III v. 8.8.41	v. Of. 308 III v. 10.8.41	P189 Diesel öl (zum Vgl.)
Temperatur	420°	430°	420°	430°	430°	420°
Du (Vol./Vol./Std)	1	1	1,2	1	1	1,2
Dauer (Min)	60	60	60	60	60	60
Benzin <170°	36,0	16,9	25,0	21,8	19,6	} 33,1
" 170-190°	4,5	1,2	2,9	2,5	2,7	
Rückst. >190°	44,9	60,8	59,3	62,9	63,9	51,9
C ₃ C ₄	3,3	3,5	3,9	4,5	4,6	7,1
Gas + Koks 1)	11,3	17,4	8,4	8,0	9,0	7,9
Bi-Konz. (190°)	47,3 %	23,1 %	32,2 %	28,1 %	26,0 %	38,8 %
G+K ² /Bi+G+K (190°)	26,5 %	53,5 %	30,2 %	33,6 %	37,6 %	31,0 %
G+K ¹ /Bi+G+K (190°)	(20,5 %)	(44,4 %)	(20,6 %)	(21,6 %)	(25,0 %)	(16,4 %)
Bi-Leistg. (190°)	0,325	0,20	0,285	0,21	0,17	0,28
Bi -190°						
spez. Gew.	0,732	0,712	0,725	0,722	0,780	0,716
Anfangspunkt	46	44,8	42,5	39	49,5	44,5
Endpunkt	55	31	33	29	37	31
Brennpunkt	70	29,5	22,0	31,0	22,5	23
180°	70	52,5	39,5	51,0	44,0	49
Endpunkt °C	97,5	84,5	77,5	81,0	77,5	81,5
Rückst. >190°	190	96,5	93,5	96,0	95,5	95,5
spez. Gew.	0,880	0,903	0,853	0,850	0,850	0,832
180°	38	40	40	195	196	190

spez. Gew.	0,736	0,712	0,729	0,763	0,722	0,780	0,716
Anilinpunkt °C	42	44,8	38,2	42,5	39	49,5	44,5
Beging	41	31	31	33	29	37	31
- 70°	13,5	29,5	26,5	22,0	31,0	22,5	23
- 100°	33,5	52,5	42,5	39,5	51,0	44,0	49
- 150°	73,5	84,5	68,5	77,5	81,0	77,5	81,5
- 180°	95,5	96,5	90,5	93,5	96,0	95,5	95,5
Endpunkt °C	194	190	197	195	195	196	190
Rückst. > 190°							
spez. Gew.	0,884	0,903	0,850	0,853	0,850	0,850	0,832
Anilinpunkt °C	40	61,5	59	55,5	55,5	53,5	60,5
Beging	213	229	208	222	219	218	210
- 225°	8,0	-	14,0	3,5	3,0	2,5	4,5
- 250°	36,0	2,5	44,0	20,5	24,0	22,0	13
- 300°	75,0	16,0	85,0	76,5	80,0	79,0	71,5
- 325°	87,0	27,5	92,5	94,5	93,0	93,5	91,5
- 350°	96,0	45,0	96,0	-	-	-	-
Endpunkt °C	360	360/57%	360	340	344	345	350
spez. Gew. (20°)	0,803	0,854	0,815	0,807	0,815	0,815	0,796
(Anfall)							
Bl - 170°							
spez. Gew.	0,728	0,715	0,720	0,720	0,710	0,725	0,702
Anilinpunkt I °C	43,5	44,5	40,0	45,5	42,0	42,0	44,8
Anilinpunkt II °C	64,5	69,0	66,5	65,0	65,0	64,5	-
Beging	40	46	30	32	32	39	25
- 70°	16,5	23,8	27,5	21,5	32	24	36
- 100°	40,0	50,0	53,0	44,0	32	47	64
- 120°	58,5	66,5	68,5	61,5	55	63,5	81
- 150°	86,0	89,5	90,5	89,0	69	87,5	97,5
- 170°	97,5	-	98,0	89,0	89	97,5	-
Endpunkt °C	173	170	176	171	97,5	97,5	154
Jod-Zahl	19,7	8,5	3,0	10,6	173	174	34,2
OZ (M)	68	67,4	78	73	35,6	20,4	79
+ 0,12 Pb	85,8	90,5	-	88,4	78	76,9	91,5
Vers. Nr.	4352	4353	4354	2519	4357	4358	4338

1) C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe, Koks und Manipulations-Verluste während des Versuches

2) C₁-C₄ + Koks + Manipulationsverluste.

Tabelle 2.

Herstellungsgang und Produkteigenschaften der Mittel- und Schweröle, die gekrackt wurden. (Einspritzöle zu Tabelle 1)

	Dehydr.	Spalt. v.	Raffination von			
Ausgangsöl	P 1450 Dr. D. >350° v. 28.6.	P 1450 Dr. D. -350° v. 28.6.	Krack-B-Mittelöl >190° a. P 189 Dieselöl			
Ofen	303/II	308/I	308/II	308/III	308/III	
Datum	23/24.7.	3/4.8.	5.8.	9.8.	10.8.	
Kontakt	7935	6752	7360	7846	7846	
Druck atm	50	50	50	50	50	
Temperatur mV	24-25	25-26,5	22	20	20	
Durchsatz	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Betr.-Std.	9-32	0-36	12	12	6	
<u>Mittelöl</u>						<u>P 189 Dieselöl</u>
Siedegrenzen	>200	>170	>200	>200	>200	>200
Gew.% v.fl.Anfall	39,1	77,2	-	-	-	-
spez.Gew. 20°	0,867	0,838	0,826	0,842	0,846	0,840
Anilinpunkt	+55,5	+60	+62	+62	+61	+67,5
% C	87,29	87,08	86,83	86,81	87,14	
% H	12,47	13,04	13,00	12,97	12,89	
Cetanzahl	43,5	46				
Siedebeginn °C	218	175 ¹⁾	121 ²⁾	204	200	225
% -225	-	15	15,5	2,5	3	-
-250	12,4	40	24	14	13,5	5
-275	-	64	38	38	37	23,5
-300	-	81,5	64	69,5	66	73,5
-325	78,2	93	91	91,5	90	-
-350	96,9	-	98,5	98	98	-
Endpunkt °C	-	338	350	356	356	317
%	-	97,5	98,5	99	99	98,5
Jodzahl	-	-	1,0	-	-	(<5)
<u>Schweröl</u>						
Siedegrenzen	350					
Gew.% v.fl.Anfall	44,1					
spez.Gew. 50° C	0,880					
% C	87,42					
% H	12,30					
Viskos. bei 50°	2,04					
" " 80°	1,32					
Stockpunkt °C	+19					
Kokstest	0,11					
Flammpunkt °C	190					
n-Asphalt %	Spuren					

1) 2,5 % -200°

2) 9 % -190°

Tabelle 3.

Refination von Krack-B-Mittelöl >190° aus P 189 Dieselöl.

Ofen	308/II	7.8.8-19	8.8.16-3	308/III	7.8.17-4	9.8.12-21	10.8.18-1
Datum	5.8.12-24	7.8.8-19	8.8.16-3	6.8.11-24	7.8.17-4	9.8.12-21	10.8.18-1
Kontakt	7360	-	-	7846	-	-	-
Druck atm	50	-	75	50	-	-	-
Temp. mV	22	20	-	22	20	-	-
Durchsatz kg/ltr./Std.	0,5	-	-	-	-	-	-
cbm Gas/kg Öl	2	-	-	-	-	-	-
Zyklusdauer Std.	12	-	-	-	-	10	8
Zahl der Regenerationen	36	37	38	0	1	2	3
% Ausbeute an C ₄ -freiem Prod.	98,7	99,2	99,8	97,7	99,2	-	-
C ₁ -C ₄	1,0	0,4	0,2	2,3	0,55	-	-
Koks	(0,3)	(0,42)	0	-	(0,25)	0,05	-
Anfall spez. Gew. 20°C	0,847	0,842	0,836	0,830	0,842	0,842	0,846
A.P. I	+66,5	+66,5	+68,5	+58,5	+66,5	+62	+61
A.P. II	242	220	200	(-240+63,5)	116	204	200
Siedebeginn °C	-	-	-	3	0,5	-	-
%	-	-	-	5,5	1,5	-	-
	-	-	-	7,5	1,5	-	-
	-	-	-	8,5	-	-	-
	-	-	-	13	18	-	-
	-	-	-	18	2,5	2,5	3
	-	2	2	28	8,5	14	13,5
	2	7,5	6	46	27,5	38	37
	23,5	26	28	70	60	69,5	66
	56	60	61	91	90	91,5	90
	88	89	89	345/97,5	352/98,5	356/99	356/99
Endpunkt °C	353/99	355/98,2	350/98,5	345/97,5	352/98,5	356/99	356/99
Jodzahl	21,9	4,2	1,8	-	4,5	-	-
% C	86,66	86,65	86,73	87,37	86,66	86,81	87,14
% H	13,08	13,14	13,12	12,80	13,18	12,97	12,89
Bemerkungen							Nach Schwefelung d. Kontaktes d. 6-std. Fahren v. P1472 >90+10% P471 b. 20mV mit Durchsatz 0,2

451

Ölspaltung bei ca. 50 atm H₂-Druck.

Inhaltsangabe für die anliegenden Zusammenstellungen.

A) Schwere Öle (Tonerde Kontakte)

- 1) 2.1.1940 (15699 1) ✓ Erste Versuche zur Beurteilung verschiedener Rohstoffe; Die Kalk. ergab für wasserstoffreiche Öle (Erdöl) ein günstigeres Bild als für wasserstoffarme (B.K.Schwelteer).
- 2) 9.12.1940 (17859 1) ✓ und 15.1.1941 (18030 1) ✓ Systematische Versuche mit Nienhagener Rückstand.
- 3) Versuche mit Druckdestillaten sind noch beim Zusammenstellen, sie ergaben niedrigere Kokswerte als Ölrückstände.
- 4) Versuche zur Dehydrierung von Steinkohle-Abstreifer-Schweröl (23.9.1940 17339 1; 6.8.1940 17178 1; 8.6.1940 16768 1) dürften hier nicht interessieren und liegen daher nicht bei.

B) Mittelöle

- 1) 5.5.1941 18588 1; ✓ 19.5.1941 18674 1; ✓ Versuche mit Al₂O₃ bzw. Al₂O₃-HF-Kontakten mit Mittelöl aus Bruchsaler Öl.
- 2) 2.4.1941, 18490 1; ✓ ferner 8.4.1941, 18491 1; ✓ (Dr. Free) Versuche mit Silikatkontakten.

Do.