

Gewinnung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus wasserstoffreichen Mittelölen

Zusammenfassung.

In einem 1-Ltr.-Ofen wurden einige orientierende drucklose Versuche in 90 min.-Zyklen mit verschiedenen Kontakten durchgeführt mit dem Ziele, ungesättigte Gase mit hohem mittleren C zu erzeugen. Dabei ergaben sich einige charakteristische Unterschiede der verwendeten Kontakte. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Werte der mit den geprüften Kontakten erhaltenen Ergebnisse bezogen auf eine Erzeugung von 10 % ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe auf Ausgangsmaterial einander gegenübergestellt.

Tabelle.

| Kontakt                                       | Kein Kat. | CaO  | MgO  | akt. Tonerde | Terrana gepillt | Terrana strang-gepreßt |
|-----------------------------------------------|-----------|------|------|--------------|-----------------|------------------------|
| <u>Für 10% gasförmige Olefine auf Anfall:</u> |           |      |      |              |                 |                        |
| Temp. °C                                      | (605)     | 605  | 550  | 545          | 570             | 540                    |
| Gew.% gesätt.Gase                             | --        | 6,9  | 7,0  | 5,1          | 11,6            | 7,8                    |
| " " Benzin -180°                              |           | 25   | 21   | 17           | 21              | 21                     |
| " " M'Öl >180°                                |           | 55,8 | 57,1 | 63,6         | 50              | 53,8                   |
| " " Koks                                      |           | 2    | 4    | 2,5          | 6,5             | 7                      |
| Mittl.C der ungesättigten Gase                | (3,0)     | 2,1  | 2,8  | 3,2          | 2,9             | 3,1                    |
| gesättigten Gase                              | 1,4       | 1,2  | 1,5  | 1,3          | 1,9             | 2,0                    |
| A.P. Benzin -180°                             |           | 13   | 18   | 22           | 20              | 30                     |
| " M'Öl 180°                                   |           | 50   | 36   | 37           | 49              | 59                     |

1954/2

Demnach sind bei 10 % Umsatz hinsichtlich Aktivität  $MgO$ , aktive Tonerde und stranggepreßte Terrana etwa gleichwertig. Bei kleineren Umsätzen als 10 % ist stranggepreßte Terrana bei größerem a. Tonerde am aktivsten (vgl. Anlage 3). Aktive Tonerde zeichnet sich vor den übrigen Kontakten vor allem durch ein hohes mittleres  $\bar{O}$  der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe und ein Minimum an unerwünschten Nebenprodukten (gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe + Koks) aus. Ein Nachteil dieses Kontaktes besteht in der geringen Produktion an Benzin -1800g und, falls eine Rückführung des B-Mittelöls erwünscht ist <sup>1)</sup>, in dem tiefen Anilinpunkt des B-Mittelöls.

Bei weiterer Verfolgung des Problems wäre vor allem der Einfluß der Zykluslänge zu prüfen. Es ist anzunehmen, daß bei kürzeren Zyklen vor allem mit Terrana günstigere Ergebnisse erreicht werden. An Kontakten erscheinen vor allem a. Tonerde + Zusätze und Terrana + Zusätze erfolgversprechend.

In einem 1-Ltr.-Ofen wurden einige orientierende Versuche zur Klärung der Frage durchgeführt, welche Kontakte sich für die Erzeugung von ungesättigten Gasen, insbesondere Propylen und Butylenen, durch drucklose Krackung von wasserstoffreichen Mittelölen besonders eignen. Die Versuche wurden bei einem Durchsatz von 0,5 kg/Ltr. x Std. und drei verschiedenen Temperaturen (500, 550 und 600°C) in der Weise durchgeführt, daß jeweils eine halbe Stunde nach Beginn des Versuches eine Gasanalyse eine Stunde lang angehängt und danach der Ofen auf Regeneration mit  $H_2$  und Luft umgestellt wurden.

Die Versuchsergebnisse sind in den Anlagen 1 und 2 enthalten. Die wichtigsten Werte sind in den Kurvenblättern 1 und 2 in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch aufgetragen.

1) wenn z.B. keine Druckhydrierungsanlagen zur Weiterverarbeitung vorhanden sind.

Es ergeben sich zunächst folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten:

Mit steigender Temperatur nimmt vor allem die Ausbeute an Gas + Koks zu, während die Benzinmenge im allgemeinen nur wenig ansteigt. Lediglich beim K 1105 (CaO) und K 1104 (MgO) ist eine stärkere Zunahme der Benzinanteile - 180° festzustellen.

Die Anilinpunkte des anfallenden Benzins und Mittelöls fallen mit steigender Temperatur stark ab. Bei K 1104 (MgO) und K 6922 (a-Tonerde) beträgt dieser Abfall bei einer Temperaturerhöhung von 100° etwa 50 Punkte.

Der Prozentgehalt (gewichtsmäßig) des anfallenden Gases an Ungesättigten ist praktisch temperaturunabhängig. Eine Ausnahme hiervon macht HF-behandelte Terrana bei der der Prozentgehalt des gebildeten Gases an Ungesättigten bei einer Temperatursteigerung von 500° auf 550° von 50 auf 20 % abfällt. Das mittlere O des ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. Während eine Temperaturerhöhung beim thermischen Cracken und bei Verwendung von MgO eine Erhöhung des mittleren O der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zur Folge hat, nimmt es bei Verwendung von CaO und Terrana mit steigender Temperatur etwas ab und hat bei Verwendung von aktiver Tonerde ein Maximum bei etwa 550°.

Um die Kontakte hinsichtlich ihrer Eignung für die Herstellung von ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen genauer beurteilen zu können, sind in Anlage 3 für die Erzeugung von 5, 10 und 15 Gew.% ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe bezogen auf Ausgangsmaterial die hierfür benötigten Temperaturen, ferner die anfallenden Mengen an Benzin, Mittelöl, Koks und gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie einige Eigenschaften der erzeugten Produkte aus den Versuchsdaten berechnet. In Kurvenblatt 3 sind für die Erzeugung von 10 % ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen die wichtigsten Werte graphisch aufgetragen.

Demnach ergeben sich folgende Unterschiede der geprüften Kontakte:

Unterhalb 550° ist stranggepreßte Terrana in Bezug auf Aktivität der beste Kontakt. Gepillte Terrana benötigt im

Vergleich hierzu eine um ca.  $300^{\circ}$  höhere Temperatur. Oberhalb  $5500^{\circ}$  sind a. Tonerde und MgO am aktivsten. Bei Verwendung von CaO ist die gleiche Temperatur erforderlich wie beim thermischen Kracken.

Das größte mittlere C der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe wird bei Verwendung von a. Tonerde erhalten: Bei Erzeugung von 10 % ungesättigter Kohlenwasserstoffe beträgt es 3,2 gegenüber 2,1 - 3,1 bei den übrigen Kontakten.

Die kleinste Menge unerwünschter Nebenprodukte (gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe und Koks) wird ebenfalls bei Verwendung von aktiver Tonerde erhalten. Bei Erzeugung von 10 % ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe z.B. ist die Menge an gesättigtem Gas + Koks bei a. Tonerde 8,6 % gegenüber 8,9 bis 18,1 % bei den übrigen Kontakten. Allerdings ist das mittlere C der gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe bei a. Tonerde am kleinsten, d.h. im Gase sind weniger Propan und Butan enthalten als dies bei den übrigen Kontakten der Fall ist.

Die Ausbeute an Benzin -  $180^{\circ}$  ist bei a. Tonerde am kleinsten, bei CaO am größten: (17 % gegen 25 % bei 10 % Umsatz zu ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen).

Auch hinsichtlich der Qualität des erzeugten Benzins und Mittelöls bestehen einige charakteristische Unterschiede. Bei 10 % Umsetzung zu ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind die Anilinpunkte von Benzin und Mittelöl bei MgO 18 und 36, bei a. Tonerde 22 und 37, bei gepillter Terrana 20 und 49 und stranggepresster Terrana 30 und 59. Nur die B-Mittelöle der beiden letzten Kontakte dürften für eine Rückführung in Frage kommen. Die B-Mittelöle der übrigen Kontakte dagegen könnten als geeignete Ausgangsmaterialien für die Benzinierung bei 250 atm verwendet werden.

Gemeinsam mit

Dr. Donath  
" Reitz  
" Meier.

gez. Nonnenmacher

3 Tabellen,  
3 Kurvenblätter.

# Anlage 1.

Ausgangsmaterial: P 1203 Mittel 181 180 - 325° v. 22.2.41

| Kontakt                                                |        | ohne Kontakt |        |        | K 1105 : CaO |          |          | K 1104 : MgO |        |          | K 6922: a.Tonerde Op. |          |          |
|--------------------------------------------------------|--------|--------------|--------|--------|--------------|----------|----------|--------------|--------|----------|-----------------------|----------|----------|
| Temperatur °C                                          |        | 505          | 553    | 600    | 508          | 550      | 600      | 505          | 532    | 595      | 500                   | 550      | 593      |
| Durchs. kg/lxStd.                                      |        | 0,5          | 0,5    | 0,5    | 0,5          | 0,5      | 0,5      | 0,5          | 0,5    | 0,5      | 0,5                   | 0,5      | 0,5      |
| Versuchsdauer Std.                                     |        | 1,5          | 1,5    | 1,5    | 1,5          | 1,5      | 1,5      | 1,5          | 1,5    | 1,5      | 1,5                   | 1,5      | 1,5      |
| Datum 1941                                             |        | 5.6.         | 6.6.   | 7.6.   | 10.6.        | 10.6.    | 11.6.    | 13.6.        | 14.6.  | 16.6.    | 18.6.                 | 19.6.    | 20.6.    |
| Ausbeute % auf E.F.                                    |        |              |        |        |              |          |          |              |        |          |                       |          |          |
| % Abstreifer incl. Gasbi                               |        | 97,2         | 90,3   | —      | —            | 92,8     | 81,6     | 96,6         | 85,1   | 60,0     | 95,8                  | 78,7     | 50,1     |
| % Gas C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>                   |        | 2,1          | 9,0    | —      | —            | 6,4      | 16,7     | 3,4          | 13,2   | 32,2     | 3,8                   | 19,0     | 36,1     |
| % Koks                                                 |        | 0,7          | 0,7    | —      | —            | 0,8      | 1,7      | 0,0          | 1,7    | 7,8      | 0,4                   | 2,3      | 13,1     |
| Rohbilanz                                              |        | 105          | 100    | —      | —            | 104      | 94,5     | 92           | 108    | 104      | 98,5                  | 97       | 99,0     |
| Abstreifer:                                            | Ausg.- |              |        |        |              |          |          |              |        |          |                       |          |          |
| Spez.Gew./20°                                          | Mat.   | 0,810        | 0,803  | 0,803  | 0,812        | 0,810    | 0,814    | 0,808        | 0,822  | 0,858    | 0,806                 | 0,823    | 0,868    |
| A.P. - 180°                                            | ges.72 | ges.68       | 38     | 185    | 53           | 35,5     | 14       | 45,5         | 26     | -4       | 44,5                  | ges.40,5 | - 3,6    |
| > 180°                                                 |        |              | 65,8   | 58,5   | 70           | 64       | 51       | 66,5         | 48     | 8        | 65                    |          | 68       |
| Siedebeginn °C                                         | 177    | 91           | 71     | 68     | 155          | 65       | 55       | 74           | 66     | 66       | 70                    | 71       | 70       |
| % - 150°                                               | —      | 2,5          | 6,0    | 12,5   | —            | 5        | 17       | 3            | 11,5   | 22,5     | 3,5                   | 7        | 18       |
| % - 180°                                               | —      | 9,8          | 16,5   | 23,0   | 2            | 12       | 29       | 8            | 23     | 40       | 10,5                  | 23       | 33       |
| % - 200°                                               | 7      | 18,7         | 24,0   | 30,0   | 6,5          | 20       | 37       | 17           | 34     | 52       | 19,0                  | 32       | 46,5     |
| % - 250°                                               | 42,7   | 46,0         | 53,0   | 59,0   | 42           | 54       | 68       | 52           | 68     | 77       | 55,0                  | 66       | 74       |
| % - 300°                                               | 81     | 80,0         | 83,0   | 83,5   | 82           | 86       | 90       | 88           | 91     | 92       | 87,0                  | 89       | 88       |
| Endpunkt                                               | 330/99 | 330/98       | 332/98 | 335/97 | 330/98       | 330/97,5 | 330/97,5 | 330/98       | 338/98 | 348/97,5 | 335/98,5              | 350/97,5 | 350/95,5 |
| Vom Gas(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) <sup>1)</sup> |        |              |        |        |              |          |          |              |        |          |                       |          |          |
| Gew.% :                                                |        |              |        |        |              |          |          |              |        |          |                       |          |          |
| H <sub>2</sub>                                         |        | 0,62         | 0,02   | 0,4    | —            | 1,7      | 1,0      | 3,6          | 5,5    | 4,6      | 5,5                   | 4,5      | 4,3      |
| Gesätt. KW                                             |        | 47,5         | 37,2   | 40,3   | —            | 32,8     | 40,0     | 41,2         | 38,7   | 39,4     | 33,9                  | 36,3     | 42,1     |
| Mittl. C                                               |        | 1,4          | 1,51   | 1,46   | —            | 1,47     | 1,27     | 1,1          | 1,52   | 1,54     | 1,36                  | 1,3      | 1,35     |
| Unges. KW                                              |        | 51,9         | 62,7   | 59,3   | —            | 65,5     | 59,0     | 55,2         | 55,8   | 56,0     | 60,6                  | 59,2     | 53,6     |
| Mittl. C                                               |        | 2,2          | 2,4    | 3,0    | —            | 2,6      | 2,2      | 2,15         | 2,8    | 3        | 2,8                   | 3,3      | 2,8      |

# Anlage 2.

Ausgangsmaterial: P 1203 Mittelöl 180 - 330° v. 5.8.41

| Kontakt                                | K 6 1 0 8          |         |         | 8475 = 6108 strang-<br>gepreßt |          |         | 6109    |          |
|----------------------------------------|--------------------|---------|---------|--------------------------------|----------|---------|---------|----------|
| Temperatur °C                          |                    | 500     | 550     | 600                            | 500      | 550     | 500     | 550      |
| Durchsatz kg/l x Std.                  |                    | 0,5     | 0,5     | 0,5                            | 0,5      | 0,5     | 0,5     | 0,5      |
| Versuchsdauer Stdn.                    |                    | 1,5     | 1,5     | 1,5                            | 1,5      | 1,5     | 1,5     | 1,5      |
| Datum 1941                             |                    | 3.9.    | 4.9.    | 5.9.                           | 8.9.     | 9.9.    | 13.9.   | 14.9.    |
| Ausbeute % auf E.P.                    |                    |         |         |                                |          |         |         |          |
| % Abstreifer                           |                    | 83,7    | 79,4    | 54,4                           | 85,0     | 72,8    | 83,9    | 56,6     |
| % Gas                                  |                    | 13,0    | 16,3    | 36,0                           | 14,3     | 19,0    | 9,8     | 33,2     |
| % Koks                                 |                    | 3,3     | 4,3     | 9,6                            | 0,7      | 8,2     | 6,3     | 10,2     |
| Rohbilanz                              |                    | 101     | 100     | 95                             | 90       | 106     | 102     | 97       |
| Abstreifer:                            | Ausg.-<br>Material |         |         |                                |          |         |         |          |
| Spez. Gew./20°                         | 0,814              | 0,798   | 0,808   | 0,844                          | 0,800    | 0,806   | 0,796   | 0,830    |
| Anilinpunkt -180°<br>-180°             | 72,7               | 37/59,5 | 30/59,5 | 4,5/32,5                       | 37,5/52  | 27,5/50 | 38,5/65 | 6,5/33,8 |
| Siedebeginn °C                         | 171                | 53      | 58      | 68                             | 52       | 52      | 38      | 54       |
| % - 150°                               | --                 | 15,5    | 14,5    | 18,5                           | 13,5     | 14,5    | 14      | 22       |
| % - 180°                               | --                 | 29      | 28      | 36                             | 26       | 30      | 24      | 42       |
| % - 200°                               | 12,5               | 39,5    | 39,5    | 49                             | 35       | 41      | 34      | 54,5     |
| % - 250°                               | 36,5               | 64,5    | 64,0    | 71,0                           | 61       | 65      | 59      | 78       |
| % - 300°                               | 75,5               | 89,0    | 88,5    | 88,0                           | 87       | 89      | 84      | 92       |
| Endpunkt                               | 338/98,5           | 346/97  | 341/98  | 358/96,5                       | 342/96,5 | 325/97  | 336     | 330      |
| Jodzahl                                | --                 | --      | 68      | 92                             | 72,5     | 78,2    | 93,5    | --       |
| Vom Ges Gew. % H <sub>2</sub>          |                    | 2,1     | 2,6     | 3,5                            | 2,2      | 2,3     | 2,8     | 1,2      |
| % gesätt. KW.                          |                    | 56,3    | 47,7    | 58,4                           | 48,9     | 42,0    | 48,4    | 76,6     |
| davon % C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> |                    | 32,0    | 35,7    | 47,4                           | 29,2     | 32,0    | 28,0    | 57,0     |
| % C <sub>4</sub>                       |                    | 24,3    | 12,0    | 11,0                           | 17,7     | 10,0    | 20,4    | 19,6     |
| Mittl. C                               |                    | 2,36    | 2,1     | 1,7                            | 2,48     | 1,91    | 2,37    | 1,79     |
| % unges. KW.                           |                    | 43,6    | 49,7    | 38,1                           | 50,9     | 55,7    | 48,8    | 22,2     |
| davon % C <sub>2</sub>                 |                    | 8,0     | 8,5     | 15,8                           | 7,6      | 10,7    | 7,6     | 8,0      |
| % C <sub>3</sub>                       |                    | 11,2    | 13,2    | 9,8                            | 17,7     | 18,2    | 9,0     | 4,8      |
| % C <sub>4</sub>                       |                    | 22,4    | 28,0    | 12,5                           | 25,6     | 26,8    | 22,2    | 9,4      |
| Mittl. C                               |                    | 3,11    | 3,18    | 2,67                           | 3,09     | 3,08    | 3,11    | 2,8      |



Anlage 3-

| Kontakt                                                              | kein Kontakt |       |     | CaO  |      |     | MgO  |      |      | aktive Tonerde |      |      | Terrana |      |       | Terrana strang-<br>gepreßt |      |     | Terrana mit HF |     |     |
|----------------------------------------------------------------------|--------------|-------|-----|------|------|-----|------|------|------|----------------|------|------|---------|------|-------|----------------------------|------|-----|----------------|-----|-----|
| Berechnet für Gew. %<br>ungesättigte KW.<br>bezogen auf Gesamtanfall | 5            | 10    | 15  | 5    | 10   | 15  | 5    | 10   | 15   | 5              | 10   | 15   | 5       | 10   | 15    | 5                          | 10   | 15  | 5              | 10  | 15  |
| Temperatur °C                                                        | 550          | (605) | --- | 550  | 605  | --- | 521  | 550  | 576  | 515            | 545  | 572  | 495     | 570  | (610) | (465)                      | 540  | --- | 505            | --- | --- |
| mittleres C der unges.<br>Kohlenwasserstoffe                         | 2,4          | (3,0) | --- | 2,5  | 2,1  | --- | 2,5  | 2,8  | 2,9  | 2,9            | 3,2  | 3,0  | 3,1     | 2,9  | (2,6) | (3,1)                      | 3,1  | --- | 3,1            | --- | --- |
| mittleres C der gesätt.<br>Kohlenwasserstoffe                        | 1,5          | 1,4   | --- | 1,4  | 1,2  | --- | 1,3  | 1,5  | 1,5  | 1,4            | 1,3  | 1,3  | 2,4     | 1,9  | (1,6) | ---                        | 2    | --- | 2,3            | --- | --- |
| Anilinpunkt - 180°C                                                  | 40           | ---   | --- | 30   | 13   | --- | 36   | 18   | 4    | 38             | 22   | 6    | 38      | 20   | (0)   | (45)                       | 30   | --- | 34             | --- | --- |
| Anilinpunkt > 180°C                                                  | 67           | ---   | --- | 60   | 50   | --- | 56   | 36   | 19   | 55             | 37   | 18   | 58      | 49   | (28)  | (62)                       | 59   | --- | 62             | --- | --- |
| Gew. % gesättigte KW<br>bezogen auf Gesamt-<br>anfall                | 3,5          | ---   | --- | 2,5  | 69   | --- | 3,4  | 7,0  | 10,4 | 2,8            | 6,1  | 10,3 | 6,4     | 11,6 | 24,3  | ---                        | 7,8  | --- | 5,8            | --- | --- |
| Gew. % Benzin - 180°<br>bez. auf Gesamtanfall                        | 15           | ---   | --- | 12   | 25   | --- | 14   | 21   | 22   | 12,5           | 17   | 15,5 | 24      | 21   | 20    | ---                        | 21   | --- | 20             | --- | --- |
| Gewichte % Mittelöl<br>> 180°<br>bezogen auf Gesamtanfall            | 75,5         | ---   | --- | 79,5 | 55,8 | --- | 76,2 | 57,1 | 45,3 | 78,3           | 63,6 | 50,0 | 60,4    | 50   | 29,5  | ---                        | 53,8 | --- | 62             | --- | --- |
| Gew. % Koks<br>bezogen auf Gesamtanfall                              | 1            | ---   | --- | 1    | 2    | --- | 1    | 4    | 6    | 1              | 25   | 8    | 4       | 6,5  | 10    | ---                        | 7    | --- | 7              | --- | --- |