

13

Zurück an
Kochzimmer Dir. Dr. Pies

Verarbeitung von Benzinen über SiO_2 -haltige
Katalysatoren mit und ohne Druck.

Zusammenfassung:

Die drucklose Verarbeitung von Benzinen über silikatische Katalysatoren (katalytisches Cracken) führt nur zu geringem Umsatz an flüssigen Spalt- und Polymerisationsprodukten. Dem-entsprechend ist auch die dabei erzielte Verbesserung der Benzine nur gering. Die bei dieser Arbeitsweise anfallender Men-ge an Flüssiggasen (C_3, C_4) ist verhältnismäßig hoch. Die Zu-sammensetzung dieses Anteils ist die gleiche wie bei Verarbei-tung von Mittelölen. Der i-Butananteil ist in beiden Fällen mit 60-90% vom Gesamtwert sehr hoch.

Verarbeitung von unsterkbenzinierten Benzinen unter H_2 -Druck über silikatische Katalysatoren bewirkt bei bedeu-tend verstärkter Spalt- und Polymerisationswirkung eine erhebliche Verbesserung der Benzinqualität. Unsterkbenzinierte Benzine über silikatische Katalysatoren zu verbessern, trennt man die gleichen Anteile durch Destillation ab und verarbeitet nachher nur das Übersiedende.

Durch Fahren unter H_2 -Druck über silikatische Katalysa-toren kann man aus Schwerbenzinen über L-Benzine, aber keine aromatischen Kohlenwasserstoffe herstellen. Neubildung von Aromaten tritt in der L-Benzin-Fraktion ein.

Dagegen sind die bei dieser Fahrt eine große Polymerisa-tion von Spaltprodukten aus entstandenen höhermolekularen Anteile durch aromatisiert. Diese Tatsache zeigt, daß die durch silikatische Katalysatoren bewirkte Aromatisierung nur die Folge von Polymerisationen (von Olefinen) ist.

Zur aromatisierenden Polymerisation sind vorzugsweise die unter 150° siedenden Benzinfractionen geeignet.

Die Spaltwirkung von synthetischen Al-Silikaten ist unter gleichen Bedingungen viel stärker als die von natürlicher Bleich-erde. Als Folge davon ergibt sich bei Verwendung synth. Al-Silikate unter H_2 -Druck bei unsterkbenzinierten und neuhergestellten Ausgangs-

benzinen höhere Vergasung, leichteres Spaltbenzin und stärkere Aromatisierung des Polymerisats als bei Verwendung von Bleicherde.

Bei Verarbeitung aromatenreicher Benzine (C_{12}) werden die hochaktiven Stellen des synth. Al-Silikats schnell unwirksam, wobei dieser Katalysator dann etwa die gleiche Aktivität bekommt wie natürliche Bleicherde. Demnach bestehen bei Verarbeitung aromatenreicher Benzine zwischen beiden Katalysatorarten kaum größere Unterschiede.

See Free

Es ist bekannt, daß sich Benzine mit Siedeendpunkten bis etwa 200°C durch katalytisches Kracken (drucklos) über silikatische Katalysatoren nicht vorteilhaft verarbeiten lassen. Bei Aufspaltung in Flüssiggas und zu wenig leichte (olefinische) Benzin-Anteile tritt nur eine geringe Verbesserung der OZ ein.

Schwerbenzine mit einem Siedebeginn von etwa 100°C lassen sich bei dieser Arbeitsweise nicht in siedegerechte Benzine überführen. Der Anteil an bis 100°C siedenden Bestandteilen beträgt nur etwa 10 - 15 % bei einem Siedeende des Spaltbenzins von 200°C.

Die anfallende Menge Flüssiggas ist im Verhältnis zu den flüssigen Spaltbenzinprodukten groß. Die Zusammensetzung des Flüssiggases weicht von der beim Kracken von Mittelölen ermittelten kaum ab. Insbesondere ist auch hier der i-C₄-Gehalt im Butan (bei Verwendung synthetischer Katalysatoren) mit etwa 90% gleich hoch.

Heben der Aufspaltung in niedrigsiedende Anteile tritt eine ebenfalls geringe Bildung von flüssigem Polymerisat ein. Dieses Polymerisat hat einen verhältnismäßig niedrigen AP, bei hohem spez. Gewicht, woraus auf das Vorhandensein größerer Mengen von Aromaten geschlossen werden kann.

Der AP des Spaltbenzins weicht dagegen nur wenig von dem des Ausgangsbenzins ab. In der Benzinfraktion des Spaltproduktes finden sich demnach auch nur geringe Mengen neuentstandener Aromaten. Die Aromatisierung hat bei silikatischen Katalysatoren demnach Polymerisation zur Voraussetzung wie die Isomerisierung Spaltung.

Es wurde versucht, durch Anwendung von Druck die Spaltung von Benzinen über silikatische Katalysatoren zu fördern.

Bei Verarbeitung eines russischen L-Benzins über Si-Al-Katalysator unter H₂-Druck (s. Bericht 17 756 i Fr. v. 26.11.40) ließ sich gegenüber der drucklosen Fahrweise ein erheblich stärkerer Effekt hinsichtlich Spaltung und OZ-Verbesserung erzielen. Die isomerisierende Spaltung zu

flüssigen Benzinanteilen und die aromatisierende Polymerisation zu über 150° siedenden Ölen war bedeutend verstärkt worden. Bei dieser Fahrweise nähert man sich den Ergebnissen der Dehydrierung über Al₂O₃-Katalysatoren, wenn auch die nach beiden Verfahren erhaltenen L-Benzine in ihrer Zusammensetzung völlig voneinander abweichen. (s. Bericht 17 779 i v. 30.11.40).

Für die weiteren Arbeiten in dieser Richtung wurden verschiedene andere Benzine herangezogen.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse, die mit 3 verschiedenen russischen L-Benzinen (leicht und schwer) erhalten wurden (P 1463 Gesamtbenzin und Benzin > 90° sowie P 1464).

Die drucklose Fahrweise verändert die Benzine umsoweniger je leichter sie sind. P 1464 (leicht) gibt bei 450° und Durchsatz = 1,2 im 1-Stundencyklus nur 2,5% Gas + Koks. Dem geringen Umsatz entsprechend steigt die OZ nur um knapp 1 Punkt an. Das Polymerisat (4,4%) hat zwar niedrigeren AP als das Ausgangsprodukt, doch liegt er mit + 35° noch hoch. Trotz dieser als sehr gering zu bezeichnenden Änderungen sind 2,4 % C₃C₄ gebildet worden.

Unter den gleichen Arbeitsbedingungen wird der über 90° siedende Anteil von P 1493 (schwer) bereits weitgehender verändert. Die Gas+Koksmenge wird größer, die Anteile bis 100° nehmen zu und die OZ wird um etwa 4 Punkte verbessert. Der AP des Polymerisats sinkt auf + 11°. Die Menge C₃C₄ ist dagegen kaum anders als bei P 1494 (2,9%). Die C₃C₄-Vergasung hat folgende Zusammensetzung:

18,7	Vol. %	C ₃ H ₆
63,3	"	" C ₃ H ₈
3,5	"	" C ₄ H ₈
37,0	"	" C ₄ H ₁₀ mit 88,4 % i-C ₄ H ₁₀
4,5	"	" C ₅

Beim Fahren mit H₂ bei einem Gesamtdruck von 25 atm (H₂-Partialdruck = 22 atm) wird der erreichte Umsatz bedeutend größer. Die Gas+Koksverluste steigen stark an.

Das leichte Benzin (P 1464) wird wieder weniger verändert als die schweren. Der AP der Polymerisate sinkt stark ab (auf -16 bis -29,5°). Die Ausbeute an C₃C₄ wird gegenüber der drucklosen Fahrweise eher niedriger.

Die Zusammensetzung ist folgende:

7,64	Vol.-%	C_3H_6	
21,30	"	"	C_3H_8
9,30	"	"	C_4H_8
52,70	"	"	C_4H_{10} mit 85,0 % $i-C_4H_{10}$
9,06	"	"	C_5

In den Spaltbenzinen nehmen vor allem die leichten Anteile bis 70° zu. Die Verbesserung der Grund-OZ ist bei P 1464 (leicht) nicht erheblich (knapp 3 Punkte), das verbleite Benzin hat sogar schlechtere OZ.

Bei den Druckversuchen liegen die Jodzahlen der Spaltbenzine tiefer als bei den Versuchen ohne Druck.

Die schweren L-Benzine (P 1493 Gesamt und P 1493 $>90^\circ$) geben beim Kracken unter H_2 -Druck günstigere Ergebnisse. Die Grund-OZ steigt um 9-10 Punkte an, die des verbleiten Benzins bei P 1493 (Gesamt) um 4 Punkte (bei 420° Kracktemp.), bei P 1493 $>90^\circ$ um 11 Punkte (bei $450^\circ C$ Kracktemperatur). Bei letzterem Benzin ist auch die Neubildung von Anteilen bis 90° mit 37,5 % erheblich. Bei allen Spaltungen unter H_2 -Druck betragen die Gas-+Koksverluste 19,2 - 26,9%.

Durchsatzverminderung von 1,2 auf 0,6 l/l/Std und Erhöhung des H_2 -Partialdruckes von 18,5 auf 21,3 at führte bei dem leichten Benzin zu:

- Verminderung der Ausbeute an flüssigen Produkten, (einschl. C_3C_4)
- höheren Gas-(+Koks)Verlusten,
- schwerer siedenden Benzinen
- weniger Ungesättigten im Benzin,
- aromatischerem Polymerisat,
- niedrigerem Siedende des Polymerisats.

Weitere Ergebnisse mit einem anderen (schweren) russ. L-Benzin (P 1465) enthält Tab.2. Für diese Versuche wurde sowohl mit synth. Al-Silikat wie mit natürlicher Bleicherde (Terrana K 6108) gearbeitet.

Durchsatzverminderung in Verbindung mit Erhöhung des H_2 -Partialdruckes äußert sich bei beiden Katalysatoren in:

- a) Minderausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten,
- b) Erhöhung der C_3C_4 -Menge,
- c) Erhöhung der Gas-+Koksverluste,
- d) Herabsetzung der Jodzahl des Benzins,
- e) Erhöhung des Aromatengehaltes des Polymerisats
(und Benzins)
- f) Heraufsetzung des Siedeendes des Polymerisats.

Am Gesamtumsatz gemessen ist der synth.Katalysator erheblich aktiver als Terrana (6108), doch ist in diesem Fall seine Spaltwirkung zu stark. Terrana gibt unter H_2 -Druck (25 at) bei geringerem Gesamtumsatz bessere Benzinausbeuten bei geringerer Vergasung.

Die mit synth. Al-Silikat erhaltenen Benzine sind bei nur wenig verschiedenem AP erheblich leichter und leichtsiedender als die mit Terrana unter gleichen Bedingungen erhaltenen, ihre Grund-OZ liegt 1-2 Punkte höher (Einfluß der Siedekurve). Die Pb-Empfindlichkeit ist bei dem über synth. Al-Silikat erhaltenen Benzin bei niedrigem H_2 -Partialdruck (19,3 at) und hohem Durchsatz (1,2 Ltr/Ltr/Std) schlechter als bei dem über Terrana erhaltenen (17,6 gegen 21,1 Punkte). Bei hohem H_2 -Partialdruck (21,3 at) und kleinem Durchsatz (0,6 Ltr/Ltr/Std) aber bedeutend besser (21,5 gegen 15 Punkte).

Durchsatzverminderung und Erhöhung des H_2 -Partialdruckes führt bei K 6108 zu nur geringer Beeinflussung des Siedeverhaltens des Benzins (etwas schwerer), das etwas bessere Grund-OZ (0,5 Punkte), aber schlechtere Pb-Empfindlichkeit bekommt; bei K 6102 aber zu einem beträchtlich leichter siedenden Benzin sowie geringerer Grund-OZ (1,2 Punkte weniger) aber guter Pb-Empfindlichkeit.

Die C_3-C_4 -Vergasung enthält bei den Druckversuchen zwar weniger Gesamtolefine als bei den Versuchen ohne Druck, die Menge an Butylen ist aber auffallenderweise höher.

Der $i-C_4$ -Gehalt der Vergasung scheint durch den Druck herabgesetzt zu werden.

Die bisher behandelten Benzine hatten ein Siedeende von höchstens 150°C ; sie bestanden praktisch nur aus Paraffinen und Naphthenen (im Verhältnis von etwa 1:1).

Für die Versuche wurden weiterhin ausgesprochene Schwerbenzine mit Siedegrenzen zwischen etwa $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ herangezogen, die in ihrer Zusammensetzung außerdem erhebliche Unterschiede aufwiesen (Tab. 3).

Das ziemlich aromatenreiche (27,5%) Hydrierungs-Schwerbenzin aus estn. Schieferöl gab bei Verarbeitung über synth. Al-Silikat unter 35 at Druck bei 12,7 bzw. 14,5 % Gas+ Koks 52,8 bzw. 57,0 % untersiedegerechtes 150° -er L-Benzin mit der Grund-OZ 69,5 bzw. 74, die durch Zusatz von 0,12 Pb in beiden Fällen auf 90 anstieg.

Der über 150° siedende Anteil hat nicht so tiefen AP wie die entsprechend gefahrenen russ. L-Benzine. Dieser Anteil ist bei Schwerbenzinen kein reines Polymerisat, weil die Ausgangsbenzine schon erhebliche Mengen 150° siedender Anteile enthalten.

Durchsatzverminderung und gleichzeitige Erhöhung des H_2 -Partialdruckes führt zu:

- a) Steigerung der Ausbeute an 150° -Benzin,
- b) Verminderung der Ausbeute an $>150^{\circ}$ siedenden Anteilen,
- c) geringere Steigerung der Gesamtausbeute an flüss. Prod.,
- d) geringere Erhöhung der Vergasung,
- e) leichter siedendem Benzin (150° er)
- f) höherer Grund-OZ, aber schlechterer Pb-Empfindlichkeit,
- g) aromatischerem Rückstand $>150^{\circ}$ mit höherem Siedeende.

Paraffinbasisches Ost-Texas-Schwerbenzin (P 1392)

mit nur 6 % Aromaten gibt unter vergleichbaren Bedingungen (25 at) erheblich höhere Vergasung als das estn. Schieferbenzin (34,6% gegen 14,5%). Das entstandene 150° er L-Benzin hat bei höherem AP weniger Anteile bis 100° und nur Grund-OZ = 63 (gegen 73 bei estn. Benzin), die mit 0,12 % Pb auf 80,2 steigt (90 bei estn. Benzin).

Druckverminderung auf 15 at bei gleichzeitiger Erhöhung des Produkt-Partialdruckes wirkt sich ausbeutemäßig in

einem erheblichen Rückgang der Verluste (Gas+Koks) von 34,6% auf 19,5% aus. Gleichzeitig nimmt die Benzinausbeute von 44,8% auf 51,6% zu und das Benzin (bis 150°) wird verbessert. Es hat mehr leichtsiedende Anteile, höheren AP, bessere Grund-OZ und Pb-Empfindlichkeit.

Die >150° siedenden Anteile haben ebenfalls zugenommen. Ihr Aromatengehalt wird kaum vermehrt, aber der Siedepunkt wird herabgedrückt.

Druckerhöhung von 25 auf 45 at führt bei sonst gleichen Bedingungen zu geringerer Vergasung (26,3% gegen 34,6%) bei gleichbleibender Ausbeute an 150er Benzin, aber vermehrter Ausbeute an flüssigen Anteilen >150°.

Die Qualität der 150er Benzine ist fast gleich. (AP und Pb-Empfindlichkeit sind bei 45 at etwas höher als bei 25 at).

In den >150° siedenden Anteilen geht der Aromatengehalt bei Druckerhöhung auf 45 at etwas zurück. Der Siedepunkt dieser Fraktion liegt tiefer als bei 25 at.

Druckerhöhung von 25 at auf 45 at und gleichzeitige Erhöhung des Produktpartialdrucks führt zu:

- a) höherer Ausbeute an flüssigen Produkten (Benzin bis 150° und >150° Siedendes)
- b) Mehr C_3C_4
- c) Geringerem Gas- + Koksverlusten.
- d) Leichterem und leichter siedendem Benzin (150°er)
- e) Höherer OZ und Pb-Empfindlichkeit (bei höherem AP)
- f) Vermehrung der Aromaten in den >150° siedenden Anteilen bei gleichem Siedepunkt dieses Anteils.

Aus dem mittelölhaltigen (paraffinischen) Irag-Schwerbenzin ließ sich bei einer Vergasung von 22,6% nur 32,6% Benzin (<150°) mit OZ (+0,12% Pb) = 66 (85) in geradem Durchgang gewinnen. (Tab. 4)

Die verhältnismäßig hohe Jodzahl dieses Benzins (8,15) läßt auf katalytische Spaltung des Mittelölanteils schließen. Der Rückstand >150° setzt sich demnach aus Mittelölcrackrückstand (hoher AP) und wenig Polymerisat (niedriger AP) zusammen, wodurch der hohe AP des Gesamtrückstandes >150° erklärbar wird.

Tabelle 3

Katalysator: K 6752 (synth. Al-Silikat)

Temp.	Einspr.	450°	450°	450°	450°	Einspr.	450°	450°
Du	prod.	0,6	0,6	0,6	0,6	prod.	1,2	0,6
1 Gas/1 Öl	P1392	250	1000	1000	500	P1317	500	1000
Druck		15	25	45	45		25	25
H ₂ -Part.								
druck at		10,1	22,3	40,1	36,2	KW	16,6	22,2
Dauer		1	1	1	1	515 921	1	1
Bi -150°		51,6	44,8	44,9	50,0		52,8	57,0
% >150°		28,0	22,0	28,6	22,5		33,8	27,8
% C ₂ C ₄		0,9	0,6	0,2	3,5		0,7	0,7
% Gas								
+Koks		19,5	34,6	26,3	24,0		12,7	14,5
Bi -150°								
spez. Gew.	0,766	0,724	0,736	0,732	0,718	0,788	0,730	0,734
AP	54/60,5	47,5	45,2	47,2	47,8	41	40,5	39,5
Beginn	110°	31	41	44	28	102°	38	36
-70°		16	9	9	23		12,5	16
-90°		26,5	18,2	18,5	35		25,0	28
-100°		34	25,5	28	42,5		35,0	39,5
E		153°/	154°/	155/99	156/99		154/99	155/99
Udzahl		0,88	3,3					
OZ (M.M)	44	66,5	63	63	67,8	54	69,5	74
+0,12 Pb	67,2	89,5	80,2	83	87	75,5	90	90
>150°								
spez. Gew.		0,812	0,808	0,802	0,818		0,826	0,834
AP		35,8	37,2	40,2	26,8		25	17,5
Beginn		157°	164°	154°	157°		157°	159°
-200°		82,5	79,8	85	82,8	94,5	82,5	78,5
-250°	90,2	94,8	93,5	96	94		94,8	92,5
E		135/98,5	297°/	255/99	322/98,8	215/98	300/98,2	330/98,5
Rückst	1,5		323°/	1	1,2	2	1,8	1,5
% Parffine	64					51,0		
% Olefine	1					1,0		
% Naphthene	29					20,5		
% Aromaten	6					27,5		
Vers.Nr.		4216	4209	4219	4220		4217	4218

Tabelle 4

Katalysator		K 6752		K 6752		K 6108		
Temp.		450°		450°	450°	450°	450°	450°
Du	Einspr.	Einspr.		Einspr.	Einspr.	Einspr.	Einspr.	Einspr.
l Gas/8 Öl	prod.	prod.		prod.	prod.	prod.	prod.	prod.
Druck	P1381	CV b		CV b				
H ₂ -Part.-druck atm		2		2	2	2	2	2
Dauer		1		1	1	1	1	1
% Bi-150°		32,6		79,7	81,1	85,6	82,7	87,2
% 150°		43,8		11,4	7,5	8,6	7,5	7,2
% C ₃ C ₄		1,0		-	-	-	-	-
% Gas + Koks		22,6		8,9	11,4	5,8	9,8	5,6
Bi-150° (165°)								
spez. Gew.	0,772	0,710	0,810	0,810	0,809	0,805	0,808	0,806
AP	59,5	50,8	-12,3/48	48,5°	-15,1	-13	-11,5	-12,7
Beginn		34°	65	68	69	65	65	54
- 70°		19	2,5	-	-	-	1,5	3
- 90°		34,5	13,0	13,5	9,5	13,5	14	15
-100°		43	27,5	32	27	31,5	33	35
E		154/99	170/99	166/99	165/99	158/99	163/99	163/99
Adzahl	(Bi-20°)	8,15	8,0	1,21	0,39	1,42	1,81	
0% (M.M)	35	66	76,7	79,5	78	78	73	78,3
+0,12 Pb	-	83	90	83	94,5	93,7	94	92,8
Bi > 150° (> 165°)								
spez. Gew.		0,796		0,902	0,881	0,876	0,878	0,874
AP		49,8		-2,4	-3,2	-16	-22,5	-20,5
Beginn	113°	161°		168°	169°	162°	166°	165°
-200°	69,5	75,2		43,5	61,5	85	79,2	80
-250°	92,5	93,8		63,8	79,0	93,5	90,5	91
E	270/98	291°/98,5		360/81	360/94	313/	318/	338/90
Rü	2	1,5		10	6	1,5	1,2	1,5
(Bi-20°)								
% Paraffine	85,0		22,5					
% Naphthene			17,0					
% Olefine	1		2,5					
% Aromaten	14,0		53,0					
Verb. Nr.		4210		3532	1355	1356	1357	1358