

12. März 1941.

Herrn Prof. Martin
Dr. Heymann

Schrotart: Hg.	
Eingang:	14.3.1941
Lfd. Nr.:	214
Bewertung:	

Katalytische Spaltung von Erdölprodukten

Bisher lagen bei uns nur Ergebnisse über die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen vor, die aus der katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd stammen. Es wurde nun untersucht, wie sich natürliche Erdölprodukte bei der katalytischen Spaltung verhalten. Für diese Untersuchungen steht uns Gasöl von der "Merag" zur Verfügung. Das Gasöl hat einen Siedebeginn von 220°. 5 % - 95 % siedend zwischen 280° und 324°. Das Gasöl hat eine Siedekennsiffer von 304°. $D_{20} = 0,856$, $n_D^{20} = 1,482$.

Als Katalysator wurde aktivierte Bleicherde (Handelsmarke Graunusil) in einer Körnung von 1-2 mm ohne Zusätze verwendet.

Es wurden 2 Versuchsreihen ausgeführt:

- a) Versuche in der Labor-Apparatur mit 100 ccm Katalysator
- b) Versuche in einer techn. Versuchsanlage mit 4000 ccm Katalysator.

Bei der Versuchsreihe a) wurde eine Spalttemperatur von 500° eingehalten. Bei 50 Vol.% Einsatz ohne Zusatz von H₂O-Dampf beträgt die Umwandlung 63 - 65 %. Als Spaltprodukte fallen an in Prozent bezogen auf die Umwandlung:

Benzin <200° einschl. C ₅	54 %	(44 % bei Cetan)
C ₄	17 %	(26 % " ")
C ₃	11 %	(20 % " ")
Σ C ₂	11 %	(6 % " ")
C	7 %	(4 % " ")

Das Verhältnis von C₃:C₄ ist etwa 40:60. Im C₃+C₄ wurden nur ca. 63 % Olefine festgestellt.

Bei 25 Vol.% Einsatz und einem H₂O-Dampfzusatz von 12,5 % (50 % bezogen auf den Öleinsatz) beträgt die Umwandlung ca. 45 %. Die Spaltprodukte in Prozent bezogen auf die Umwandlung teilen sich folgendermaßen auf:

Benzin <200° einschl. C ₅	65 %	(42 % bei Octan)
C ₄	14 %	(26 % " ")
C ₃	8 %	(23 % " ")
Σ C ₂	9 %	(6,5 % " ")
C	4 %	(2,5 % " ")

Das Verhältnis von C₃:C₄ ist ebenfalls etwa 40:60. Die Menge der im C₃+C₄ gebildeten Olefine liegt bei etwa 70 %.

Bei der Versuchsserie b) in der H₂-Apparatur wurde eine Durchschnittstemperatur von etwa 490° eingehalten. Bei einem Einsatz von 15 - 16 Vol.-% Frischprodukt und einem Dampfzusatz von 17 Vol.-% (etwa 110 % bezogen auf den Öleinsatz) beträgt die Umwandlung ca. 58 %. Die Spaltprodukte in Prozent bezogen auf Umwandlung sind folgendermaßen aufgeteilt:

Benzin <200°	38 %	} 55 %
C ₅	17 %	
C ₄	21 %	
C ₃	10,5 %	
Σ C ₂	6,5 %	
C	7 %	

Das Verhältnis von C₃:C₄ ist hier ca. 1:2. In C₃+C₄ wurden ca. 75 % Olefine gefunden. Das nicht umgewandelte Produkt (recycle) hat einen Siedebeginn von 200°. 5 - 95 % siedet zwischen 240° und 310°. Es hat eine Siedekennziffer von 276. D₂₀ = 0,859. Beim Abdestillieren bleiben als Siederrückstand ca. 2 % Harze. Dieses destillierte nicht umgewandelte Produkt würde als recycle 50:50 mit Frischprodukt eingesetzt.

Bei der Anwendung von "Recycle-Produkt" ergaben sich unter den gleichen Versuchsbedingungen wie mit Frischprodukt (Durchschnittstemperatur 504°, Öleinsatz 15 - 16 %, H₂O-Dampfzusatz 16 %) eine Umwandlung von 48 %. Die Spaltprodukte bezogen auf Umwandlung sind folgendermaßen aufgeteilt:

Benzin <200°	32 %	} 48 %	bei RB-Gasöl	23 %
C ₅	16 %			21 %
C ₄	20 %			23 %
C ₃	13,5 %			19 %
Σ C ₂	8,5 %			7,5 %
C	10 %			6,5 %

006162

Das Verhältnis von $C_3:C_4$ ist ca. 40 : 60. Der Anfall an Olefinen im C_3+C_4 ist noch gestiegen und beträgt jetzt 60 %.

Das Spaltbenzin in der Siedelage von 50 - 200° hat eine mehr hohe Dichte.

$$D_{20} = 0,795.$$

$$n_D^{20} = 1,449.$$

Der Reiddruck beträgt 0,40.

Jodzahl 102.

Olefine nach Kettwinkel 61 %.

R. O. Z. 92.

Nach einem Zusatz von 4 % Butan und 4 % C_5 -Fraktion liegt der Reiddruck bei 0,7.

R. O. Z. 96,8.

R. O. Z. + 0,04 Vol.% Pb 97,3.

Zu bemerken wäre noch, daß das anfallende Spaltbenzin Schwefelverbindungen enthält, so daß es noch einen "Sweetening-Prozess" durchlaufen muß.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei der katalytischen Spaltung von natürlichen Erdölprodukten wie "Merag-Geöl" im Vergleich zu Produkten der katalytischen Hydrierung von Kohlenoxyd mehr Benzin, welches eine wesentlich höhere Dichte hat, entsteht. Dabei bilden sich weniger C_3+C_4 -Kohlenwasserstoffe. Der Olefingehalt des Gasols dürfte kaum einen Unterschied zeigen. Als vorteilhaft kann das günstigere C_3, C_4 -Verhältnis angesehen werden. Als Nachteil kann die größere Menge an Gasverlusten ($\leq C_2$) und besonders die größere Menge C-Abscheidung empfunden werden, das gerade letztere beim Regenerierungsprozeß wegen der großen Temperaturschwankungen von Nachteil sein können. Es ist vielleicht möglich, daß bei geringerer Umwandlung (etwa 30 - 40 %) diese Nachteile der großen C-Abscheidung wegfallen.

Heinrich Jansen

000103

000050

Vers.- Nr	Vol-% Einsatz		Temp.	% Ausbeute v. Einsatz			Umwandlung	Gew.-% der Umwandlung											$\frac{C_4}{C_3+C_4}$	$\frac{C^-}{C^-}$	$\frac{C_4}{C_4}$	$\frac{C_4}{C_4}$					
	Öl	H ₂ O		Gas	C ₅	Be		Öl	C	Verl	Bi	C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	C	1C ₄	2C ₄					iC ₄	nC ₄	iC ₄	C ₃	C ₃
A Versuche in der Lab.-Apparatur (100cc Katalysator)																											
192/ 100	50		500	24.7	33.5	34.0	3.4	4.4	64.5	57.2	18.0	11.3	10.8	5.6	2.0	4.1	3.1	2.1	6.7	7.8	3.5	61	58	57	69		
193/ 100	50		500	23.5	33.5	36.8	5.2	1.0	62.9	53.9	14.6	10.6	12.4	8.4	2.4	4.5	2.5	1.3	3.9	7.8	2.8	58	68	65	73		
194/ 100	25	12.5	500	14.5	31.8	50.0	1.4	2.3	48.9	66.6	15.9	7.6	7.0	2.9	1.7	4.4	3.9	1.7	4.2	5.3	2.3	68	65	63	70		
195/ 100	25	12.5	500	13.8	26.6	57.3	2.1	0.2	42.6	62.7	10.4	1.5	11.1	4.9	2.5	0.4	3.9	0.2	3.4	9.6	1.3	49	77	56	88		
B Versuche in der K.C. Anlage (4 L Katalysator) Einsatz: Frischmaterial																											
175/ 100	16	17	486	21.5	10.2	22.8	39.1	4.5	1.9	60.1	38.8	17.3	19.8	12.0	4.8	7.5	8.0	5.3	6.5	10.3	1.7	62	74	67	86		
101/ 100	15.5	17	502	26.4	9.8	20.8	43.8	3.7	0	56.2	36.5	17.4	21.9	9.4	8.3	6.6	9.7	5.9	6.3	7.7	1.7	70	75	71	82		
B Versuche in der K.C. Anlage (4 L Katalysator) Einsatz: 50% Frischmaterial + 50% Recycle.																											
102/ 100	15	16.5	507	19.7	7.2	13.8	49.2	4.3	5.8	47.9	30.9	15.9	20.7	15.0	8.0	9.6	2.7	6.0	6.3	7.2	4.5	13.7	1.3	58	80	72	91
103/ 100	16.3	16.3	501	18.1	6.9	14.8	47.8	4.6	7.8	48.1	33.3	15.6	19.0	12.4	9.3	10.4	8.5	5.4	5.1	11.2	1.2	60	80	73	90		

Kat. Spaltbenzin

Recycle

Susöl v. Nörag.

D₂₀ 0.795

n_D²⁰ 1.449

Siedebeginn 51

" ende 200

Siedekennziffer 118

Jodzahl 102

Reisdruck 0.40

0.859

0.866

1.482

2.20

304

0.859

2.24

2.76

Siede-Kurven (Engler)

