

3042-81
30/4.02

Cat Cracking
30/4.02

Bericht Nr.: 661 / II a
Datum: Juli 1939
Betrieb: Versuchslabor Me 219

Überschrift: Katalytisches Cracken mit staubförmigem
Katalysator in flüssiger Phase.

Verfasser: Dr. Kaufmann u. Dr. Welz

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

810000974

Vorbereitung

1930

Die Katalyse

Katalytischer Prozess mit stofflichem Katalysator
in flüssiger Phase

Juli 1930

Einleitung

	Seite
I. Einleitung	1
1. Anlaß und Zweck der Versuche	1
2. Versuchsanordnung	1
<hr/>	
Ergebnisse	1
1. Kogasen II	2
a) Vergleich zwischen dem Druckcracken in flüssiger Phase mit und ohne Katalysatoren	1
b) Versuche mit verschiedenen Kontakten	3
c) Abhängigkeit des Crackprozesses von Temperatur, Druck und Belastung	5
d) Eracken von Restöl	7
e) Erforderliche Kontaktkonzentration	8
f) Rückführung der C_2/C_4 -Fraktion in den Crackprozess	9
g) Qualität der Crackprodukte	10
h) Vergleichende Gegenüberstellung des Druckcrackens mit staubförmigen Kontakt und des drucklosen Crackens über festangeordnetem Kontakt	11
2. Reforzieren von Schwerbenzin aus Kogasen	11
3. Erdölfraktionen	13
a) Vergleich zwischen dem katalytischen und nichtkatalytischen Verfahren	13
b) Versuche mit verschiedenen Kontakten	15
c) Versuche bei hoher Belastung	15
d) Eracken von Restöl	17
e) Qualität des Benzin	17
4. Druckcracken von Restölen des drucklosen Crackprozesses	18
5. Aufarbeitung hochsiedender Rohöl-Rückstände	19
6. Beurteilung des katalytischen Druckverfahrens nach den bisher vorliegenden Ergebnissen	20
Zusammenfassung	22

A. Einleitung

1. Anlaß und Zweck der Versuche

Verschiedene Nachteile des drucklosen Krackverfahrens über fest-angeordnetem Katalysator, z.B. Diskontinuität des Verfahrens und hohe Vergasung beim Kracken von Mittelölen, die nur aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehen (Kogasin II), gaben die Veranlassung zu Versuchen, die Öle unter Druck in flüssiger Phase katalytisch zu kracken. Auch bei dieser Fahrweise erwies sich eine feste Anordnung des Kontaktes im Ofenraum als unzumutbar, da der Kontakt durch die auch unter Druck unvermeidlichen Koksabscheidungen in kurzer Zeit seine Anfangs-Aktivität verliert. Deshalb wurde der Katalysator in fein verteilter Form im Öl suspendiert und das Gemisch unter Aufrechterhaltung der Suspension durch den Reaktionsraum geleitet. Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, daß das zu krackende Öl jeweils mit frischem Kontakt in Berührung kommt, während der verbrauchte, mit Koks beladene Katalysator gemeinsam mit den Reaktionsprodukten ausge-tragen, von ihnen abgetrennt und in einer anderen Apparatur wiederbelebt werden kann.

2. Versuchsapparatur

Als Reaktionsraum wurde eine Hochdruckrohrechlange (Länge 30 - 35 m, Durchmesser 6 mm, Inhalt ca. 1 Ltr.) benutzt, in der durch entsprechende Strömungsgeschwindigkeiten für eine ständige gute Durchmischung von Öl und Kontakt gesorgt wurde. Die Aufheizung dieser Schlange erfolgte zwecks Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Temperaturverteilung in einem Bleibad. Da Aufheiz- und Krackzone nicht voneinander getrennt waren, konnte die Aufheizzone bei der Berechnung der Ofenleistungen auch nicht besonders abgerechnet werden.

B. Ergebnisse des Krackens mit staubförmigem Kontakt in flüssiger Phase

1. Kogasin II

a) Vergleich zwischen dem Druckkracken in flüssiger Phase mit und ohne Katalysatoren

Die ersten Untersuchungen über die katalytische Spaltung unter Druck in flüssiger Phase wurden mit Kogasin (Mittelölfraction 230-360°, $d_{20} = 0,778$, A.P. 93,8) durchgeführt, da dieses infolge seiner einfachen

chemischen Zusammensetzung besonders geeignet zu sein schien, um sich ein Bild über den Kracken nach der neuen Arbeitsweise zu verschaffen.

Um den Einfluß des Katalysators bei diesem Verfahren kenntlich zu machen, wurden zunächst vergleichende Versuche mit und ohne Kontakt bei verschiedenen Temperaturen aber unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt.

Als Katalysator kam eine natürliche Erde (Frankonit E) zur Anwendung.

Tabelle 1

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/v/h	Kontakt	Ausbeuten in Gew. %			Lei- stung kg Bi/ l/h	Ver- gasung (%)	Oktan- zahl XX)
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin			
23,5	100	2,03	-	1,0	1,9	21,5	0,44	11,9	41,5
24,5	100	2,0	-	2,5	6,8	36,2	0,72	20,5	47,9
25,0	100	1,92	-	5,1	12,2	45,1	0,87	27,7	52,5
24,0	100	1,67	10% Frankonit (1. Sendung)	1,7	4,7	32,5	0,57	16,4	58,5
24,5	100	2,01	dto.	1,8	5,5	36,0	0,72	16,8	61,5
25,0	100	1,84	dto.	2,5	7,8	41,4	0,76	20,0	66,0
24,5	100	1,87	10% Frankonit (2. Sendung)	1,8	6,0	35,9	0,67	21,4	60,5

X % Gas + C₃/C₄ von Summe Gas + C₃/C₄ + Benzin. Koks wurde nicht berücksichtigt, da die Menge sehr geringfügig ist (meistens unter 1%). Verlust wird nicht in Rechnung gesetzt, da die Ausbeuten aus dem Anfall errechnet werden. Das gleiche gilt für die anderen Tabellen in diesem Bericht.

XX von stabilis. Bi. -200°

Noch deutlichere Unterschiede ergaben sich beim Kracken bei hohen Durchsätzen und hohen Temperaturen (siehe Tabelle 2)

Tabelle 2

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/v/h	Kontakt	Ausbeuten in Gew. %			Lei- stung kg Bi/ l/h	Ver- gasung	Oktan- zahl
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin			
25,7	100	35,9	-	0,9	2,2	19,3	6,95	13,9	42,0
25,7	100	34,0	7% Frankonit	0,8	3,7	23,3	7,03	16,2	64,0

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß beim Kracken von Kogasin unter Druck in flüssiger Phase ohne Katalysatoren mindestens die gleiche Aufspaltung wie mit Katalysatoren erzielt werden kann, während bekanntlich durch den Einfluß des Katalysators beim drucklosen Kracken in der Dampfphase die Krecktemperatur herabgesetzt und die Aufspaltung in niedrigere Kohlenwasserstoffe erhöht wird. Auch die Produktverteilung weicht bei beiden Verfahren nur geringe Unterschiede auf. Trotzdem ist das katalytische Verfahren höher zu bewerten, da es bedeutend höhere Oktanzahlen liefert. Der Oktanzahl-Unterschied kann bei hoher Belastung und hohen Temperaturverhältnissen zu 22 Einheiten betragen. Die Wirkungsweise des Katalysators äußert sich also nicht in einer Reaktionsbeschleunigung sondern in einer Reaktionslenkung.

b) Versuche mit verschiedenen Kontakten

Durch Versuche mit verschie- denen Katalysatoren sollte gezeigt werden, wie weit die Kreckung durch die Wahl des Katalysators beeinflusst werden kann. Als Katalysatoren wurden natürliche und synthetische Aluminiumhydroxysilikate, Magnesiumsilikat, Bauxit und Metalloxydkatalysatoren geprüft. (siehe Tabelle 3).

Hierbei verhielten sich die für das drucklose Kracken über- sondert geeigneten Katalysator aktivierten Kontakte am ungünstigsten, da sie bei gleichen Umsätzen weniger Benzin, dafür aber mehr C_2/C_3 und Gas liefern. Andererseits wird auch mit jenen Kontakten die beim drucklosen Kracken verhältnismäßig inaktiv sind, wie z. B. Bauxit und Fullererde die gleiche Aufspaltung wie bei anderen Kontakten erzielt. Dies beweist wiederum, daß die Aufspaltung eine thermische ist und durch Katalysatoren in diesem Falle nicht beschleunigt wird. Dagegen wird die Produktverteilung und die Oktanzahl durch die Wahl des Katalysators beeinflusst.

Die Ergebnisse der bisherigen Kontaktversuche lassen sich dahingehend zusammenfassen: Die über verschiedene Katalysatoren erzielbare Aufspaltung ist praktisch überall gleich. Die höchsten Oktanzahlen können mit natürlichen und synthetischen Aluminiumhydroxysilikaten erzielt werden. Als beste Kontakte für das Kracken mit staubförmigen Kontakten beim Kogasin können nach der bisherigen Kontaktausprüfung Frankonit H (1. Sendung) und Magnesiumsilikat angesprochen werden, da sie die günstigste Produktverteilung verbunden mit einer hohen Oktanzahl liefern.

Tabelle 3

1000C979

Temperatur in mV	Druck in st	Belastung kg/v/h	K o n t a k t 10%	Ausbeuten in Gew. %			Leistung	Vergasung bez. auf Umsatz	Oktan- zahl
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin			
24,5	100	2,01	Frankonit (1.Sendung)	1,8	5,5	36,0	0,72	16,8	61,5
24,5	100	1,87	" (2.Sendung)	1,8	8,0	35,9	0,67	21,4	60,5
24,5	100	2,13	Terrana A	2,1	6,6	34,5	0,74	20,1	58,0
24,5	100	1,86	Terrana spez.	2,7	8,0	35,9	0,67	23,0	57,0
24,5	100	2,02	Ton 16	2,0	5,9	33,8	0,68	18,9	
24,5	100	1,83	Fullererde	3,0	7,6	35,9	0,66	22,8	
25,0	100	1,86	1247 synth. Aluminium- hydrosilikat	2,9	10,6	37,5	0,70	26,5	67,5
25,0	100	1,85	1384 Magnesiumsilikat	2,6	7,1	42,5	0,79	18,3	63,0
24,5	100	2,21	Bauxit	2,5	5,2	33,7	0,75	18,6	58,0
25,0	100	1,96	3510	3,9	7,4	40,0	0,78	22,0	59,0
24,5	100	2,0	Terrana mit WO ₃ 6434 geglht	2,9	7,7	39,4	0,79	21,2	63,5
24,5	100	1,65	Bauxit - C ₂ O ₃	2,9	5,5	42,8	0,71	16,4	54,0

c) Abhängigkeit des Crackprozesses von Temperatur, Druck und Belastung:

Viel stärker als durch verschiedene Katalysatoren kann der Crackprozess durch Variation von Temperatur, Druck und Durchsatz beeinflusst werden.

Der Einfluß der Temperatur ist aus der Tabelle 1 ersichtlich. Mit steigen-
der Temperatur nimmt die Benzinausbeute und damit die Ausbeute an C_3/C_4
und Gas zu. Über 40% läßt sich die Ausbeute an Benzin kaum noch steigern,
dagegen nimmt die C_3/C_4 Gasmenge so stark zu, daß jede weitere Steigerung
der Aufspaltung durch Temperaturerhöhung unzweckmäßig sein würde. Außerdem
kann durch Temperaturerhöhung eine Qualitätsverbesserung des Benzins durch
Steigerung der Oktanzahl erreicht werden.

Noch stärker als durch die Temperatur kann durch Veränderung des Druckes
die Aufspaltung, Produktverteilung und Oktanzahl beeinflusst werden. In der
Tabelle 4 sind Crackversuche bei verschiedenen Drucken aber unter sonst
gleichen Bedingungen zusammengestellt.

Tabelle 4

Temp. °C	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeute in Gew.-%			Leif- stung	Oktan- zahl	Gesamt- umsatz i. Gew.-%	%Gas von Umsatz	% C_3/C_4 von Umsatz
				Gas	C_3/C_4	Benzin					
24,0	40	1,76	10%	1,1	6,7	25,4	0,45	66,0	33,2	3,3	20,2
24,0	70	1,75	Franko- nit	1,9	8,0	30,1	0,53	60,0	40,0	4,8	20,0
24,0	100	1,61	"	3,0	11,5	37,1	0,60	58,0	51,6	5,8	22,3
24,0	200	1,69	"	3,5	11,1	40,7	0,69	59,5	55,3	6,3	21,0
24,0	600	1,63	"	5,0	11,6	42,6	0,70	55,5	60,2	8,3	19,3

Hieraus ist ersichtlich, daß der Umsatz erheblich mit dem Druck ansteigt und zwar findet die größte Steigerung des Umsatzes bei einer Druckerhöhung von 40 auf 100 at statt. Im gleichen Maß wie der Umsatz nimmt auch die Menge an gebildeten C_3/C_4 zu, dagegen erhöht sich die Gasmenge 2 bis 3 mal so stark, wodurch die Produktverteilung besonders bei einem Druck von über 100 at ungünstiger wird. Berücksichtigt man noch, daß bei der Druckerhöhung die Oktanzahl sinkt, so muß die Durchführung des Crackprozesses bei einem Druck von über 100 at als unzweckmäßig angesehen werden.

Von größter Bedeutung für die Ermittlung der günstigsten Fahrbedingungen waren die Untersuchungen über die Abhängigkeit der Krackung von der Belastung. In der Tabelle 5 sind zunächst Krackversuche bei verschiedenen Durchsätzen aber bei gleicher Temperatur- und Druckverhältnissen aufgeführt.

T a b e l l e 5

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeut. in Gew. %			Lei- stung	Vergasung % auf Umsatz	Oktan- zahl
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin			
24,5	100	1,9	10%	2,7	8,5	34,5	0,66	24,2	63,0
24,5	100	2,8	Frankonit	2,5	8,0	32,7	0,92	24,3	62,5
24,5	100	4,25	"	1,6	6,0	25,7	0,84	22,8	64,5
24,5	100	6,8	"	1,3	3,5	20,2	1,37	19,2	62,5

Durch höhere Belastung bei gleichbleibender Temperatur sinkt zwar der Produktumsatz, andererseits wird die Ofenleistung jedoch in umso stärkerem Maße gesteigert. So sinkt z.B. die Benzinausbeute bei Erhöhung der Belastung von 1,9 auf 6,8 zwar um 41% ihres ursprünglichen Betrages, dagegen wird die Leistung um 108% gesteigert. Außerdem wird bei höherer Belastung und niedriger Benzinkonzentration die Produktverteilung günstiger, während die Oktanzahl ungefähr gleich bleibt.

Das günstige Bild beim Kracken mit hohem Durchsatz kann noch verbessert werden, wenn der Durchsatz bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung noch weiter gesteigert wird. Um die Vorteile einer solchen Fahrweise erkenntlich zu machen, wurden entsprechende Versuche bei verschiedenen Belastungen und Temperaturen in der Tabelle 6 zusammengestellt.

T a b e l l e 6

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeut. in Gew. %			Ver- gasung	Lei- stung	Oktan- zahl	Brom- zahl	Koks Gew. %
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin					
24,0	100	1,92	10%	1,8	8,0	35,9	21,4	0,65	60,5	55,0	1,1
25,5	100	17,3	Frankonit	1,5	5,6	25,8	21,6	1,5	52,4	53,9	1,6
25,7	100	24,4	"	0,8	4,1	22,3	18,0	7,66	64,5	54,0	6,5
25,7	100	33,0	"	0,7	3,6	20,1	17,6	6,6	67,5	60,3	0,6

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei sehr hoher Belastung und einer Benzinausbeute von 20-22 Gew.-% eine günstigere Produktverteilung, eine höhere Oktanzahl und eine Ofenleistung, die ungefähr 10 mal so hoch wie bei der Belastung 2 kg/l/h ist, erzielt werden kann. Auch ohne Kontakt läßt sich bei gleichem hohen Durchsatz die gleiche Aufspaltung bewirken, jedoch ist die Oktanzahl (42) noch niedriger als beim thermischen Cracken bei niedriger Belastung und hoher Benzinkonzentration. Bei Anwesenheit eines Katalysators bewirkt die hohe Temperatur in verstärktem Maße eine Oktanzahlsteigerung. Auch bei niedrigem Druck können durch hohen Durchsatz und hohe Temperaturen hohe Ofenleistungen erzielt werden. In der Tabelle 7 folgt eine Gegenüberstellung von Crackversuchen bei verschiedenen Druck und hohem Durchsatz.

Tabelle 7

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeute in Gew.-%			Vergasung	Leistung	Oktan- zahl	Brom- zahl
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin				
26,0	40	15,4	100%	0,9	3,7	19,2	19,3	2,96	66,5	67,6
26,0	60	18,9	Frankonit	1,2	5,9	27,2	20,6	<u>5,14</u>	66,5	63,0
25,7	100	34,4	"	0,8	4,1	22,3	16,0	<u>7,66</u>	64,5	54,0

Die Ofenleistung ist bei 40-60 at nur halb so groß wie bei 100, während die Vergasung und Oktanzahl etwas höher liegen.

Unter der Voraussetzung, daß sich aus Restöl einwandfrei so günstig wie das russische Öl aufspalten läßt, sind diese Verfahren bei hoher Temperatur, hoher Belastung und einer Benzinausbeute von 20-25% durch die erzielbare niedrige Vergasung und hohe Oktanzahl der fertigen Benzine als die vorteilhaftesten angesehen werden.

3) Cracken von Restöl

Die Aufspaltung von Restöl ist infolge der geringen Benzinkonzentration besonders wichtig für das Cracken bei hohen Durchsätzen. Das Restöl aus einem Versuch bei der Belastung 35 kg/l/h und 25,7 mV wurde deshalb unter den gleichen hohen Durchsätzen aufgespalten, das Benzin abgetrennt und die Probe noch 2 mal mit dem Destillat aufgearbeitet.

Restöl durchgeführt. Die Ergebnisse der zweiten und dritten Aufspaltung des Restöls sind in der nun folgenden Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeut. in Gew. %			Lei- stung	Ver- ga- sung	Oktan- zahl	Rückstand	
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin				Dichte	A.P.
Einspritzprodukt : Restöl aus dem 2. Krackprozess											
26,0	100	34,0	10% Frankonit	1,2	4,5	20,1	6,84	22,0	65,5	0,781	89,4
Einspritzprodukt : Restöl aus dem 3. Krackprozess											
26,4	100	34,4	10% Frankonit	1,5	4,0	23,5	8,0	19,1	66,0	0,785	86,0

Es zeigt sich, daß die Restöle ebenfalls gut aufzuspalten sind. Die Benzinausbeute und die Qualität des Benzins sind die gleichen, dagegen ist die Vergasung etwas höher als beim Frischöl.

Außerdem wurde das Restöl in einem der Ausbeute entsprechenden Prozentsatz dem Frischöl zugemischt und dieses Gemisch unter den gleichen Bedingungen aufgespalten. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind hinsichtlich der Ausbeute, Produktverteilung und Eigenschaften des Benzins die gleichen wie beim Kracken von frischem Kogasin. Die Versuche zeigen, daß beim Verarbeiten von Kogasin ein Kracken mit Rückführung wahrscheinlich über längere Zeit möglich ist.

e) Erforderliche Kontaktkonzentration

Um die zur Erreichung einer ausreichenden katalytischen Einwirkung erforderliche Kontaktmenge zu ermitteln, wurden Krackversuche mit verschiedener Kontaktkonzentration bei hoher und niedriger Belastung gefahren. Die Ergebnisse bringt die Tabelle 9.

Tabelle 9

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeut. in Gew.%			Lei- stung	Ver- ga- sung	Oktan- zahl	Koks
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin				
24,5	100	1,96	1% Frankonit	3,0	6,6	37,5	0,74	20,4	58,0	0,1
24,5	100	1,84	3% "	2,7	8,0	35,1	0,65	23,3	63,0	0,45
24,5	100	1,75	7% "	2,5	7,5	36,8	0,64	21,2	61,5	0,75
24,5	100	1,74	10% "	2,7	8,3	34,5	0,66	24,4	63,0	1,1
25,8	100	39,6	3% Frankonit	1,0	2,1	20,3	8,04	13,2	67,5	0,2
25,7	100	34,0	7% "	0,8	3,7	23,3	7,93	16,2	64,0	0,3
25,7	100	34,4	10% "	0,8	4,1	22,3	7,66	18,0	64,5	0,5

Der Kontakt übt schon in geringer Konzentration seine katalytische Wirkung aus. So konnte mit 3% Frankonit in beiden Versuchsreihen schon die höchste Oktanzahl erreicht werden. Durch weitere Steigerung der Kontaktmenge besonders über 10% tritt eine Verschlechterung der Produktverteilung ein, da die Gas-, C₃/C₄- und Koksmenge zunimmt.

In den bisher aufgeführten Ergebnissen kam nur frischer Kontakt zur Anwendung. Einige Tastversuche mit regeneriertem Kontakt gaben jedoch keine Unterschiede zu den Krackversuchen mit frischem Kontakt.

Über die zweckmäßigste Arbeitsweise bei der Regeneration des Kontaktes wurden bisher keine Versuche durchgeführt.

e) Rückführung der C₃/C₄-Fraktion in den Krackprozess

Zurückführung der beim Kracken entstandenen C₃/C₄-Kohlenwasserstoffe wurden Krackversuche in Gegenwart von Propan, Propylen u. 26C₃/C₄-Fraktion aus dem Krackprozess bei der Belastung 2 kg/l/h und 25 mV durchgeführt. Dabei wurden von diesen gasförmigen Kohlenwasserstoffen jeweils 8 Gew.% zugesetzt. Während beim Propan keine Einwirkung stattfand, wurde beim Propylen und C₃/C₄ eine um 3% geringere Menge an kondensierbaren, gasförmigen Kohlenwasserstoffen erhalten. Dies würde bedeuten, daß sich ungefähr 1/3 der zugesetzten Kohlenwasserstoffe an der Reaktion beteiligt haben. Eine entsprechende Erhöhung der Benzinausbeute um 3% wurde nur beim Propylenzusatz beobachtet. Die Eigenschaften der so erhaltenen Benzine waren

waren die gleichen wie ohne Zusatz von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen

3) Qualität der Crackerprodukte

Im Vergleich zum nichtkatalytischen Benzin aus dem Cracker in flüssiger Phase unter Druck, das eine gelbe Farbe und einen unangenehmen Geruch aufweist, ist das katalytische Crackbenzin farblos und besitzt einen angenehmen Geruch. Seine sonstigen Eigenschaften sind folgende:

- $d_{20} = 0,702-0,706$; A.P. = $55-57^{\circ}$; Bromzahl = $60-70$
- 30-40% Olefine; Glasschalentest = $0,5$ bis 5 mg
- Kohlenwasserstoffanalyse: C $84,88$; H $15,00$; N $0,07$; S $0,002$

Ein Vergleich zwischen dem katalytischen und nichtkatalytischen Crackbenzin mit Hilfe der Kohlenwasserstoffanalyse und Bromzahl läßt keinen Unterschied erkennen. Da außerdem der Wasserstoffgehalt (15%) des katalytischen Crackbenzins sehr hoch ist, so kann die Oktanzahlverbesserung nur auf Isomerisierung zurückzuführen sein.

Durch Abschneiden der Benzine bis 185° kann die Oktanzahl der Benzine um rund 3 Einheiten erhöht werden.

Die Oktanzahl nach der Motormethode liegt um um ungefähr 2-3 Einheiten niedriger als nach der Research-Methode.

Beim Fleken eines Benzins ergaben sich folgende Werte:

Ausgangsbenzin	Oktanzahl Research-	Motor-Methode
	67,0	65,5
0,03% Pb	78,0	
0,06% Pb	82,0	
0,09% Pb	85,5	

Im gleichen Maß wie die Oktanzahl des Benzins steigt z.B. durch höhere Arbeitstemperatur die Bromzahl und damit der Prozentsatz des Benzins an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Ein Benzin mit der Oktanzahl von $64-70$ besitzt eine Bromzahl von $60-70$, was ungefähr einem Olefingehalt von 40% entspricht. Das unbehandelte Crackbenzin erweist sich vorläufig als nicht Lagerbeständig, was wahrscheinlich auf seinen hohen Olefingehalt zurückzuführen ist. Es werden zur Zeit Lagerbeständigkeitsversuche an raffinierten und mit Inhibitoren versetzten Benzin durchgeföhrt.

Die über 200° siedenden Restöle sind dunkler (gelb bis rötlich) geföhrt und zeigen gegenüber dem Ausgangsöl eine höhere Dichte, einen niedrigen

Anflingpunkt und ungefähr den gleichen Siedeverlauf. Die Catenzahl ist nach einmaligen Durchgang 100 oder darüber.

b) Vergleichende Gegenüberstellung des Druckkrackens mit staubförmigen Kontakt und des drucklosen Krackens über festangeordneten Kontakt

Um die Vorteile des bisher geschilderten Verfahrens beim Cracken von Kogasin gegenüber dem drucklosen Cracken über festangeordneten Kontakt erkenntlich zu machen, wurden die nach beiden Verfahren unter den günstigsten Fahrbedingungen erhaltenen Werte einander gegenübergestellt.

Druckloses Verfahren

Temp. °C	Druck at.	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeut. in Gew.-%				Leistung	Ver- gä- sung	Dich- te	Oktan- zahl
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin	Koks				
455	-	0,47	Nr. 1308 SO ₂ MgO	2,3	8,6	28,2	1,5	0,7 Regenera- tion be- rücksicht.	27,9	0,703	73,0
<u>Druck-Verfahren</u>											
490	100	29,6	3% Frankonit	1,0	2,1	20,3	0,2	8,04	13,2	0,702	67,5

Die Zahlen zeigen deutlich, daß das Druckverfahren in Bezug auf Produktverteilung und Leistung dem drucklosen Verfahren weit überlegen ist. Außerdem muß noch folgendes berücksichtigt werden: Während sich das Restöl beim drucklosen Verfahren nur sehr schlecht verarbeiten läßt, kann das Restöl nach dem Druckverfahren mindestens noch 3 mal aufgespalten werden, wodurch eine Ausbeute von 60-70% Benzin erzielt wird, ohne daß die Vergasung über 20% ansteigt.

Weitere Vorteile des Verfahrens sind darin zu erblicken, daß es ein kontinuierliches Arbeiten gestattet, apparativ einfach ist und die Verwendung von billigen, marktüblichen aktiven Erden erlaubt, die ohne jede weitere Nachbehandlung zu obigen günstigen Ergebnissen führen.

Reformulieren von Schwerbenzin aus Kogasin

Die Versuche sollten dazu dienen, festzustellen wie weit Schwerbenzin bei diesem Druckcrackprozess mit steinförmigen Kontakt in flüssiger Phase verarbeitet werden kann.

Zu diesem Zweck wurde Schwerbenzin aus Kogasin mit einem Mittelöl im Verhältnis 1 : 1 gemischt und unter den üblichen Bedingungen mit Kontakt in der Krackschlange behandelt. Das Mittelöl sollte dabei nur zur Aufrechterhaltung der flüssigen Phase dienen und während des Prozesses möglichst nicht verändert werden. Als Mittelöl wurde deshalb ein vorwiegend aromatisches Öl aus der Sumpffasehydrierung von Steinkohleteer benutzt.

Ausgangsmaterial	Dichte	A.P.	Siedegrenzen	Oktanzahl
Schwerbenzin	0,712	62,8	108-195°	~ 16,5
Mittelöl	1,018	< -20	281-342°	

Einspritzprodukt = Schwerbenzin : Mittelöl wie 1 : 1

Temp. mV	Belastg. kg/1/h	Druck at	Kontakt	Ausbeut. in Gew. %			Lei- stung	Eigenschaften d. Benzins			
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin		Dichte	A.P.	bis 100° siedend	Oktan- zahl
25,0	2,1	100	10% Frankonit	3,5	3,7	70,0	0,74	0,701	63,2	23%	32,5

Aus den Daten des reformierten Benzins geht hervor, daß bei der Behandlung eine teilweise Aufspaltung des Benzins stattgefunden hat. Die Oktanzahlverbesserung ist jedoch gering. Da die Temperatur mit Rücksicht auf die Erhaltung der flüssigen Phase nicht mehr viel erhöht werden kann, besteht kaum Aussicht die Oktanzahl nach dieser Methode noch wesentlich zu erhöhen. Ein besonderer Nachteil besteht noch in den verhältnismäßig großen Verlusten (22,8%) durch bei dem Prozess neugebildete, über 200° siedende Kohlenwasserstoffe.

Zur Vermeidung der Bildung dieser über 200° siedender Anteile wurde der Versuche unternommen, das Schwerbenzin zusammen mit dem Kogasin-Mittelöl aufzuspalten.

Da das Reichtbenzin aus Kogasin bei einem Siedepunkt von 140° noch eine beträchtliche Kolpffestigkeit aufweist, wurde die Fraktion von 140-400° für die Crackversuche benutzt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 11.

Tabelle 11

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeuten in Gew.%				Lei- stung Bi-185°	Oktanzahl		Ver- gasung Bi-185°
				Gas	C ₃ /C ₄	Bi- 185°	Bi- 200°		Bi- 185°	Bi- 200°	
Einspritzprodukt : 30% Fraktion 140-400° + 70% Rest-Öl											
26,0	100	18,0	5% Franko-	1,1	4,3	22,3	24,7	4,01	58,5	54,0	19,5
26,0	60	18,0	nit	1,2	4,1	25,2	29,4	4,53	63,0	55,5	17,4
Einspritzprodukt : 20% Fraktion 140-400° + 80% Rest-Öl											
26,5	100	36,0	dto.	0,9	2,5	18,6	-	6,7	61,5	-	15,5
Einspritzprodukt : 25% Fraktion 140-400° + 75% Rest-Öl											
26,0	100	31,2	dto.	0,9	3,3	20,5	-	6,4	57,5	-	17,0

Die Krackversuche wurden mit Rückführung gefahren, d.h. das beim ersten Durchgang verbleibende Restöl wird durch einen dem Umsatz bei der Spaltung entsprechenden Prozentsatz von der Fraktion 140-400° ergänzt. Bei dieser Fahrweise läßt sich, vorausgesetzt daß das Benzin bei 185° abgeschnitten wird, eine Oktanzahl von ungefähr 60 erreichen. Der Beweis, daß das Schwerbenzin ebenfalls aufgespalten und dadurch in der Oktanzahl verbessert wurde, konnte dadurch erbracht werden, daß ein Gemisch von unbehandeltem Schwerbenzin mit einem katalytischen Krackbenzin von der Oktanzahl 70 in dem der Krackung entsprechenden Verhältnis, eine um 10 Einheiten niedrigere Oktanzahl als das Krackbenzin der Fraktion über 140° aufwies.

3. Erdölfraktionen

a) Vergleich zwischen dem katalytischen und nichtkatalytischen Verfahren

Neben der Krackung von Kogasin wurde das Cracken von Erdölfraktionen studiert.

Die in Abschnitt a) und b) geschilderten Untersuchungen werden zunächst noch zusätzlich bei niedrigen Belastungen durchgeführt, die - wie vorausgehend beschrieben - nicht die geeignete Arbeitsweise für den optimal erreichbaren Effekt darstellen. Trotzdem seien sie zur Vervollständigung der Erkenntnis hier wiedergegeben.

Die ersten Testversuche mit einem Olex-Dieselöl ($d_{20} = 0,843$, A.P. = 62,8, Siedegrenze = 230-383°) lassen vermuten, daß hier die katalytische Wirkung beim Kracken geringer ist. So ergaben 2 Versuche mit 10% Frankonit, daß die Oktanzahlverbesserung gegenüber dem Kracken ohne Kontakt nur 3 Einheiten beträgt. (siehe Tab. 12)

Tabelle 12

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeuten in Gew.-%			Lei- stung	Verge- bung	Oktanzahl
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin			
24,5	100	2,06	-	2,0	5,3	29,6	0,61	19,8	71,5
24,5	100	1,91	10% Franko- nit	1,6	4,4	31,7	0,61	15,9	74,0
25,0	100	1,63		1,6	5,9	41,0	0,67	15,5	76,0

Wie beim Kogasin, so ist auch hier die Aufspaltung mit Kontakt nicht höher als ohne Kontakt. Die geringe Oktanzahlverbesserung ist vermutlich auf ein schnelleres Abklingen des Kontaktes infolge größerer Koksbildung zurückzuführen. Die größere Koksbildung im Gegensatz zu dem aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Kogasin erklärt sich aus dem hohen Prozentsatz des Öles an nichtparaffinischen Kohlenwasserstoffen, die, wie bereits in der Literatur beschrieben, bei jeder Art der Spaltung einen viel höheren Prozentsatz an Koks liefern. Einen besonderen Anteil an der Koksbildung dürfte außerdem den Schwefelverbindungen zukommen.

Die weiteren Versuche hinsichtlich Kontaktausprüfung, Druckabhängigkeit und günstigster Fahrbedingungen wurden an einem Dieselöl aus deutschem Eröl ($d_{20} = 0,855$, A.P. = 68,3, Siedegrenze = 240-390°) geprüft. Bei diesem Öl konnte durch Anwendung von Katalysatoren eine größere Oktanzahlverbesserung erreicht werden. So stieg die Oktanzahl beim Kracken bei 100 at und 24,5 mV von 65 (ohne Katalysator) auf 71 (mit Katalysator).

Wie bereits beim Kracken von Kogasin erwähnt wurde, ist der Grund für die Oktanzahlverbesserung beim katalytischen Kracken hauptsächlich in der Isomerisierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen durch den Kontakt zu suchen. Infolgedessen muß sich auch bei dem deutschen Eröl, welches paraffinischer als das Olex-Dieselöl ist, eine größere Oktanzahlverbesserung erreichen lassen.

b) Versuche mit verschiedenen Kontakten

Die Zusammenstellung dieser Versuche erfolgt in der Tabelle 13

Tabelle 13

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeute in Gew. %			Leistung	Ver- gasung	Koks Gew. %	Benzin		
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin				Dichte	A.P.	Oktan- zahl
24,5	100	1,98	10% Frankon.	1,2	3,7	39,0	0,59	15,5	1,9	0,739	44,2	71,0
25,0	100	2,02	"	2,1	5,7	32,0	0,65	19,6	1,7	0,741	41,4	73,0
24,5	100	1,98	10% 1444	2,1	4,2	29,1	0,56	17,3	0,9	0,742	40,2	68,0
25,0	100	2,02	"	3,1	5,3	30,9	0,65	21,4	0,9	0,742	38,3	70,0
27,0	100	1,78	10% 1904 (Benzit+Cr ₂ O ₃)	1,6	4,3	32,5	0,58	15,8	1,3	0,740	45,6	74,5
25,0	100	1,98	10% 1444 (Frankon. aktiviert)	1,7	3,9	35,2	0,68	15,8	1,9	0,742	42,6	72,5

Wie beim Cracken von Kogasol, so zeigen sich auch hier kaum Aktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Kontakten. Die günstigsten Ergebnisse hinsichtlich Benzinausbeute, Produktverteilung und Qualität des Benzins liefert in dieser Falle Kontakt 1444, ein mit H₂SO₄ aktivierter Frankonit. Die Koks menge, die auf den Kontakt abgeschieden wird ist ungefähr doppelt so groß wie beim Kogasol. Eine Erhöhung der Oktanzahl durch Steigerung der Kontaktmenge auf 20% war jedoch nicht möglich.

e) Versuche bei hoher Belastung

Durch Erhöhung des Durchsatzes und der Temperatur kann - wie zu erwarten - die Oktanzahl und die Ofenleistung bedeutend gesteigert werden (siehe Tab. 14)

Tabelle 14

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeute in Gew. %			Leistung	Oktan- zahl	Verga- sung	Koks
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin				
26,0	100	15,5	10% Frankonit	0,9	2,2	18,6	2,94	77,5	14,3	0,8
27,0	100	16,9	"	1,6	3,7	25,0	4,22	79,5	18,0	0,5

Die gleichen sind dadurch die Über- und die Unter- von 25-40 ...
 ... der Oktanzahl des Benzins ...

Ähnliche gute Aufspaltungsmöglichkeit bietet sich auch bei niedrigeren Drucken (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeuten in Gew. %			Lei- stung	Oktan- zahl	Verga- sung
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin			
26,5	40	11,3	10% 1444	1,7	2,4	23,6	2,66	82,0	14,8
26,5	60	16,4	"	1,0	2,6	19,4	3,18	76,5	16,4

Durch den niedrigen Druck z.B. 40 at wird die Leistung herabgesetzt, jedoch die Oktanzahl des Benzins erhöht.

Die gleichen günstigen Ergebnisse konnten bei der Aufspaltung einer Mittelölfraktion aus österreichischem Erdöl ($d_{20} = 0,862$, A.P. = 73,8, Siedegrenzen = 230-410°) erzielt werden.

Tabelle 16

Temp. mV	Druck at	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeut. in Gew. %			Lei- stung	Verga- sung	Oktan- zahl	Koks
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin				
26,5	100	15,8	10% 1444	1,3	3,5	24,0	3,79	16,6	78,5	1,6
26,0	100	15,3	10% Frankonit	1,1	2,7	21,8	3,34	14,8	77,5	1,6
26,5	70	14,0	10% 1444	1,1	2,7	22,1	3,09	14,7	81,0	1,5
26,5	50	12,2	dto.	1,0	3,8	22,7	2,77	17,4	84,5	1,35
26,5	50	8,1	dto.	1,0	2,5	21,1	1,71	14,2	82,0	0,4

4) Krackung von Restöl

Das bei der Krackung nicht aufgenommene Restöl erweist sich als schwer spaltbar. Es kann jedoch bei etwas geringerer Belastung und höherer Temperatur ebenfalls auf ungefähr 24% Benzin aufgespalten werden.

Tabolle 17

Temp. W.	Druck atm.	Belastg. kg/l/h	Kontakt	Ausbeut. in Gew. %			Lei- stung	Oktan- zahl	Vergä- sang	Koks Gew. %
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin				
Restöl von deutschem Erdöl										
27,0	100	12,4	10% 1444	0,9	4,1	23,5	2,96	74,5	17,3	2,3
Restöl von österreichischem Erdöl										
27,0	100	11,0	10% 1444	1,3	2,4	25,8	2,62	78,0	13,4	1,7

e) Qualität des Benzins

Das rohe Krackbenzin ist farblos und besitzt einen angenehmen Geruch. Verglichen mit dem Krackbenzin aus dem drucklosen katalytischen Verfahren hat es weniger bis 100° siedende Anteile (ca. 30%) und besonders bei höheren Oktanzahlen eine bedeutend höhere Bromzahl. Die Oktanzahl des Benzins kann durch Abschneiden bei 185° um 2-3 Einheiten noch weiter erhöht werden. Die Oktanzahl nach der Motormethode liegt 5-6 Einheiten niedriger als nach der Researchmethode. Die Lagerbeständigkeit der Benzine scheint erheblich besser zu sein als bei den Krackbenzinen aus Kogasin. So konnte ein Benzin mit einer sehr hohen Bromzahl durch z.B. schwache Inhydrierung lagerbeständig gemacht werden.

Ausgangsbenzin: $d_{20} = 0,736$, A.R. = 32,7, Bromzahl = 61,9, Oktanzahl = 84 (bis 185° siedend)

Breakdown Test: Induktionszeit = 240°, Druckabfall = 0,0 at
Abdampfetest 146,4 mg

Behandletes Benzin: $d_{20} = 0,738$, A.R. = 36,8, Bromzahl = 56,8, Oktanz. = 80

Breakdown Test: Induktionszeit = 240°, Druckabfall = 0,0 at,
Abdampfetest 14,0 mg

CH-Bestimmung: 83,66% C; 13,99% H; 0,1% N₂; 0,015% S.

(Dinepritprodukt: 86,39% C; 13,20% H; 0,13% N₂; 0,270% S)

4. Druckkrackung von Restölen des drucklosen Krackprozesses

Das drucklose katalytische Krackverfahren liefert zwar in der Qualität hochwertigere Benzine als das Druckverfahren, besitzt jedoch den Nachteil, daß bei allen Ölen die Restöle schwerer und vor allen Dingen mit ungünstiger Produktverteilung aufgespalten werden.

Wie jedoch unter 3 & beschrieben, lassen sich nach dem katalytischen Druckverfahren Restöle sogar noch verhältnismäßig gut kracken. Es schien deshalb angebracht zu sein, auch die im drucklosen Krackprozess entstandenen Restöle auf ihre Spaltbarkeit unter Druck zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden zwei Restöle 1. aus Olex-Dieselöl ($d_{20} = 0,853$; A.P. = 62,7; Siedegrenze = 332-380°) und 2. aus East-Texas-Öl ($d_{20} = 0,861$; A.P. = 63; Siedegrenze = 355-370°) unter entsprechenden Bedingungen wie das Frischöl aufgespalten und in der Tabelle 18 dem drucklosen Krackverfahren gegenübergestellt.

Tabelle 18

Temp. (V)	Druck at	Belastg. (kg/l/h)	Kontakt	Ausbeuten in Gew. %						
				Gas	C ₃ /C ₄	Benzin	Lei- stung	Verfa- zug	Oktan- zahl	Koks- Gew. %
Olex-Restöl - Druckverfahren										
27,0	100	15,9	10% Frankolit	3,6	4,8	23,5	3,24	20,8	72,0	2,0
Olex-Restöl - druckloses Verfahren										
22,0	-	1,0	1726	2,7	7,1	21,0	0,15	31,2	86,0	2,5
East-Texas-Restöl - Druckverfahren										
26,8	100	15,9	10% Frankolit	1,8	3,5	21,5	3,42	19,8	73,0	1,7
East-Texas-Restöl - druckloses Verfahren										
21,0	-	1,4	1726	3,0	5,9	19,2	0,13	32,7	85,0	2,4

Die Krackung der Restöle aus dem drucklosen Krackprozess ergibt zunächst das gleiche Bild wie die Aufspaltung von Restölen aus der Druckkrackung. Bei hohem Durchsatz und hoher Temperatur sind die gleichen Benzinausbeuten zu erzielen. Die Gas- und Koksbildung ist aber größer als beim Frischöl. Gegenüber dem drucklosen katalytischen Spalten besitzt das Druckverfahren bei der Spaltung der Restöle neben der mehrfach höheren Leistung den Vor-

810000992

der geringeren Koksbildung unter günstigerer Produktverteilung. Überraschend sind jedoch die niedrigeren Oktanzahlen des Benzins aus der Druckkreckung gegenüber denen des Benzins aus der drucklosen Kreckung, wofür allerdings noch keine Erklärung gegeben werden kann. Immerhin scheint die katalytische Druckkreckung falls nicht nur Benzine mit der Oktanzahl 60 u. darüber erwünscht sind, als Ergänzung zu drucklosen Verfahren durch die bewährte gewöhnlichen Vorteile besonders geeignet zu sein.

Verarbeitung hochsiedender Rohöl-Rückstände

Als weitere verteilbare Ergänzung zur drucklosen katalytischen Verfahren ist die Aufarbeitung hochsiedender Rückstoffe aus Rohöl mit dem Druckkreckverfahren zu bewerten. Bekanntlich lassen sich nach dem drucklosen katalytischen Kreckverfahren Mittelöle im Siedebereich 200-400° bis 450° gut verarbeiten.

Bei der Verarbeitung der über 400° siedenden Rückstände aus Rohöl durch Druckkreckung ist möglichst viel Mittelöl aufzuspalten. Um ein wirtschaftliches Arbeiten zu gewährleisten, wurden den Rohölrückstand 10% feingemahlener Graukoks zugesetzt. Dieser sollte den eventuell bei der Reaktion gebildeten Koks abdeckend und dadurch ein Ergötzen der Substrate verhindern.

Ein Rückstand von West-Texas-Öl, das noch 44% bis 500° siedende Ölanfraktion enthält, wurde bei 24 mV, 50 at und einem Durchsatz von 17 kg/l/h aufgespalten. Gleichzeitigen von den einzelnen Fraktionen folgende Ausbeuten erzielt werden: Fraktion bis 400° 35%, Fraktion 400-500° 35%, Fraktion über 500° 29%. Das bei 400° siedende Mittelöl enthält nur wenig Schwefelbenzol und kann mit diesem gasen katalytisch aufgespalten werden.

Durch Abtappen der Fraktion bis 400° und nochmaliger Aufspalten des Rückstandes kann die Mittelölausbeute noch weiter erhöht werden. Dies beweist ein Versuch im zweimaligen Durchgang bei 25 mV, 50 at und 37 kg/l/h Durchsatz mit einem Rohölrückstand aus österrösischem Öl (55% bis 500° siedend).

Von den einzelnen Fraktionen können folgende Ausbeuten erhalten werden: Fraktion bis 400° 45%, Fraktion 400-500° 32%, Fraktion über 500° 23%.

Die bei 200-400° siedende Fraktion ließ sich bereits drucklos bei 404° und 1,5 v/v% und einer Kreckdauer von 30' über Katalysator 1726 folgend aufspalten: 35 Vol% (29,6 Gew.%) Benzin, 5,1 Vol% (4,0 Gew.%) Gas, 2,5% Gas, 2,1% Koks, 53,3 Vol% (59,0 Gew.%) R-Öl, Oktanzahl = 81,0

810000993

Schließlich kann die Fraktion 400-500° zusammen mit den noch über 500° aus dem Rückstand abdestillierbaren Ölanteilen durch katalytische Druckspaltung oder drucklose katalytische Spaltung mit Wasserdampf zusammen teilweise in Benzin aufgespalten werden.

6. Beurteilung des katalytischen Druckverfahrens nach den bisher vorliegenden Ergebnissen

Mit dem beschriebenen katalytischen Druck-Krackverfahren tritt neben den drucklosen Crackprozess über festangeordneten Kontakt ein Verfahren, welches hauptsächlich in apparativer Hinsicht bedeutende Vorteile bietet. Das Druck-Krackverfahren ist kontinuierlich und benutzt als Reaktionsraum nur eine Druckschlange, deren Volumen infolge der hohen Durchsätze im Verhältnis zum Reaktionsraum für das drucklose Cracken sehr klein ist. Bei reineren Ölen kann man sicher mit längeren Betriebsperioden rechnen, ohne daß durch Koksabscheidungen auf der Rohrwand die Wärmeübertragung behindert wird, da der entstehende Koks durch den anwesenden Kontakt abgeführt wird. Infolge der geringen Kontaktmengen, die für das Verfahren erforderlich sind, spielen eventuelle Kontaktverluste bei der Regeneration nur eine untergeordnete Rolle. Auch mit der Nachläufer der Regeneration des Kontaktes ist weniger zu rechnen als beim drucklosen Cracken, da die Aktivität des Kontaktes hierbei eine geringere Rolle spielt.

Das günstige Bild, welches sich bei den bisherigen Betrachtungen ergeben hat, wird noch verstärkt durch die Vorteile, die sich bei der Aufspaltung selbst hinsichtlich günstiger Produktverteilung, hoher Leistung, guter Aufspaltung von Restölen und Verwendung billiger Kontakte ergeben.

So kann z.B. aus Kogasin mit bisher nach keinem Verfahren für möglich gehaltenen hohen Leistungen und günstiger Produktverteilung ein Benzin mit der Oktanzahl 64-67 erzielt werden, welches schon durch geringe Zusätze von Bleitetraäthyl auf eine Oktanzahl von 80 gebracht werden kann. Die ebenfalls gute Verarbeitungsmöglichkeit der Restöle gestattet eine fast restlose Aufspaltung des Mittelöls.

Beim drucklosen katalytischen Cracken von Kogasin kann bei eben noch erträglicher Vergasung zwar eine Oktanzahl von 70 erzielt werden, aber bei Oktanzahlen von 80 und darüber ist die Ausbeute an C_3/C_4 und Gas größer als die Benzinausbeute selbst. Außerdem ist die Leistung nur ein Bruchteil der nach dem Druckverfahren erhaltenen und eine Aufspaltung der Restöle wegen zu hoher Vergasung praktisch nicht durchführbar.

- 2 -
81000994

Ähnlich verhält sich ein Vergleich mit den nichtkatalytischen Druck-Krackverfahren (z.B. Dubbs-Verfahren, Carburol-Verfahren). Oktanzahlen von 60 können nur bei hoher Temperatur und geringeren Durchsätzen als beim katalytischen Prozess erreicht werden und bedingen dadurch eine entsprechende höhere Vergasung. Auch ist das auf diesem Wege erhaltene Krackbenzin in seiner Qualität schlechter als das katalytische.

Aus diesen Erwägungen heraus muß das katalytische Druck-Krackverfahren als das geeignetste für die Aufspaltung von Kogasin angesehen werden.

Nicht so eindeutig sind die Vorteile des katalytischen Druck-Krackens bei der Aufspaltung von Erdölfractionen. Auch hier können ganz wesentlich höhere Ofenleistungen als beim drucklosen katalytischen Cracken erzielt werden, jedoch ist die ~~Krackleistung~~ nach beiden Verfahren bei manchen Erdölen ungefähr gleich, das Benzin aus dem drucklosen Prozess in seiner Qualität noch besser als ~~das aus dem Druckverfahren~~. Bei ~~höheren~~ Benzin unterschiedgerecht und eine hohe Oktanzahl mit einem hohen Olefingehalt verbunden, was sich allerdings nicht nachträglich auf die Lagerbeständigkeit auszuwirken braucht. Ein besonderer Vorteil der Druckkrackung ist die gute Aufspaltbarkeit der Restöle mit tragbarer Vergasung. Letzteres bezieht sich auch auf die Restöle aus der drucklosen Krackung, jedoch besitzen die hierbei entstehenden Benzine eine niedrigere Oktanzahl (um 70). Wird auf höchste Oktanzahl weniger Wert als auf eine hohe Leistung und günstige Produktverteilung gelegt, so könnte dieses Verfahren gleichzeitig eine wertvolle Ergänzung für eine vorhandene ~~drucklose~~ katalytische Krackanlage sein.

Weitere Vorteile bietet das Druckverfahren durch die Aufspaltung hochsiedender Rückstände aus Rohöl in Mittelöl, welches sich dann fast ebenso günstig wie das Priachöl katalytisch weiterkracken läßt.

Ein abschließendes sicheres Urteil, welches das günstigere katalytische Crackverfahren für die Aufarbeitung von Erdölen ist, läßt sich nach den bisherigen Versuchen noch nicht fällen. Hierzu wäre auch unbedingt die Durchführung beider Verfahren im größeren Maßstab über eine längere Zeit erforderlich. Auch würde die Frage, ob Benzin mit höchster Oktanzahl von 80-85 oder billigere Benzine mit einer Oktanzahl von 75-80 erwünscht sind für die Beurteilung eine maßgebende Rolle spielen.

810000995

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur katalytischen Druckspaltung in flüssiger Phase beschrieben, die mit ihm erzielbaren Ergebnisse an Hand von Versuchen mit Kogasin und Erdölfraktionen geschildert und die Abhängigkeit dieses Verfahrens von Temperatur, Druck, Belastung und erforderliche Konzentration untersucht. Außerdem wird das Verfahren mit dem Drucklosen katalytischen Verfahren und der nichtkatalytischen Druckspaltung verglichen.

Die Vorteile des neuen Verfahrens sind kontinuierliche Arbeitsweise, hohe Oberflächenleistung und dadurch kleine und einfache Apparatur, günstige Produktverteilung, Verwendung billiger, natürlicher Erden als Katalysator und hohe Oktanzahl des entstehenden Benzins.

Es wurde außerdem die Anwendung des Verfahrens auf die Reformierung von Schmelzblase und die Druckspaltung von hochsiedenden Rückständen untersucht.

Zur Schluss wurde versucht, eine Beurteilung des Verfahrens nach den bisherigen Ergebnissen zu geben.

Handwritten signatures and notes at the bottom of the page.