

TITLE PAGE

16. Katalytisches Kracken von paraffinbasischem  
Gasöl (Ost Texas) über Superfiltrol und  
Mg-Silikat in 3-Ltr.-Öfen.  
Cracking of paraffin base gasoline over  
superfiltrol and magnesium silicate.

Frame Nos. 123 - 131

(15)

A III 1

000123

14. Dezember 1939/E

*f. Sommer*  
*Lehrstuhl für*

Magnesium  
Mg-Silikat

Katalytisches Cracken von paraffinbasischem Gasöl (Oct Totus)

Über Superfiltröl und Mg-Silikat in 3-Ltr.-Öfen.

- 1.) Vergleich Mg-Silikat, gute Charge, gegen Superfiltröl.
- 2.) Erfahrungen mit Mg-Silikat, schlechtere Chargen.
- 3.) Vergleich mit Daten der Standard.

1) Vergleich von Mg-Silikat, gute Charge - Kr 690 - gegen Superfiltröl.

Es waren zwei Typen von Mg-Silikaten in grösserer Menge hergestellt worden. Der erste Typ - Kr 688 - zeichnete sich durch etwas einfachere Herstellungsweise aus<sup>1)</sup>, während der zweite Typ - Kr 690 - zunächst nur durch bessere Gleichmässigkeit in der Herstellung auffiel, ohne dass die Spaltenleistungen verschieden waren. Bei der Herstellung grösserer Mengen gab Kr 688 soviel minderwertige Chargen, dass im ganzen Kr 690 beträchtlich überlegen war. Infolgedessen standen für den 3-Ltr.-Ofen gute Chargen nur vom Typ Kr 690 zur Verfügung.

Tabelle 1, Spalte 1 und 2, gibt einen Vergleich von Superfiltröl gegen Mg-Silikat Kr 690. Wie sich aus folgendem Auszug ergibt ist die Spaltleistung mit Mg-Silikat trotz 15° tieferer Temperatur um 50 % höher.

	Mg-Silikat	Superfiltröl	Verhältnis
Temperatur °C	445	460	-
Durchsatz (Vol.)	1,2	1	1,2:1
% Benzin	31,8	25,7	1,24:1
			1,5:1

1) bei Kr 688 geschieht die Kontaktfüllung ohne Erwärmen, bei Kr 690 folgt unmittelbar auf die Füllung ein zweistündiges Sieden der Mischung.

*17041*

Auch die Produktverteilung ist bei Mg-Silikat besser, da die Benzinausbeute bezogen auf das "verbrauchte"<sup>2)</sup> Öl höher ist. Dies liegt wesentlich an der geringeren Flüssiggasbildung, während die Permanentgasbildung etwas höher ist. Die Koksbildung, die infolge der Manipulationsverluste nur unsicher zu bestimmen ist, erscheint im vorliegenden Fall bei Mg-Silikat geringer, nach der Mehrzahl der Versuche dürfte wahrscheinlich Superfiltrol die geringere Koksbildung aufweisen.

Die erhaltenen Benzine zeigen charakteristische Unterschiede. Das Mg-Silikatbenzin hat ohne Blei eine um 1,5 Punkte niedrigere Oktanzahl, mit Blei dagegen eine um eine höhere Oktanzahl. Dabei hat es weniger %  $-100^{\circ}\text{C}$  (42 statt 51), geringere Jodzahl und höheren Anilinpunkt. Daher muss die hohe Oktanzahl auf intensivere Isomerisation bei Mg-Silikat<sup>2)</sup> zurückgeführt werden, wofür auch die erhöhte Bleiempfindlichkeit spricht.

Auch im Bereich des Mittelöls findet Spaltung statt. Das eingehende Öl hat 23 % über  $350^{\circ}\text{C}$ , während das Krackmittelöl über Mg-Silikat bei  $350^{\circ}\text{C}$  mit 99 % Destillat bereits endet, bzw. über Superfiltrol bei  $360^{\circ}$  mit 98 % Destillat.

Das Mittelöl über Mg-Silikat ist schwerer und hat tieferen Anilinpunkt, was etwa dem stärkeren Umeats entspricht.

- 
- 1) eingehendes Öl abzüglich zurückgehaltenes Mittel-  
Öl.
- 2) die starke Isomerisierung mit Mg-Silikat wurde schon früher vermutet (Bericht v. 14.6.1938), sie wurde besonders bei Kogasin II beobachtet (s.B. olefinarme Benzine hoher Oktanzahl aus Kogasin nach Bericht v. 22.11.1939)

2) Erfahrungen mit Mg-Silikatkontakt, schlechtere Chargen - Kr 688.

Der einfacher herzustellende Typ der Mg-Silikatkontakte - Kr 688 - erwies sich bei der Herstellung in größerer Menge als ungleichmäßig, sodass die verfügbare 2,5-Ltr-Probe nicht die volle erreichbare Aktivität hatte.

Andererseits war die Regenerationsmethode der 3-Ltr-Ofen anfangs in der Temperaturbeherrschung noch etwas unsicher<sup>1)</sup>, sodass im Verlauf der Versuche eine deutliche Verschlechterung der Kontaktaktivität wahrzunehmen ist.

Die Kontaktcharge - Kr 688 - v.24.1. war noch verhältnismäßig gut, denn sie gab im 4. und 5. Lauf (Tabelle 1, Spalte 3/4) zunächst etwa dieselbe Leistung wie die gute Charge 690.

Nur in der höheren Jodsahl und in der schlechteren Oktanzahl (auch mit Blei) musste sich die schlechtere Qualität des Kontaktes. Nach drei weiteren Läufen mit einem ähnlichen Gasöl wurde der Kontakt zur Kontrolle ausgebaut. Er war beträchtlich geschlupft und hatte etwas Staub gegeben. Die restlichen Füllen waren fest und massen 1,8 Ltr. gegen 2,5 Ltr. Einbau. Sie wurden auf 2,5 Ltr. ergänzt.

Im 10. und 11. Lauf zeigte sich, dass die Aktivität trotz der Ergänzung geringer geworden war, während die Produktverteilung sich verbessert hatte, da jetzt 76 % Benzin  $-170^{\circ}\text{C}$  bezogen auf verbrauchtes Öl erhalten wurden. Das Benzin hat höhere Oktanzahl und höhere Jodsahl, beides kann auf das Abschneiden bei  $170^{\circ}\text{C}$  zurückgeführt werden.

<sup>1)</sup> Wegen der Unsicherheit der Regeneration war im 3-Ltr-Ofen zunächst die schlechtere Kontaktcharge eingesetzt worden.

Lauf 13/14 geschah bei tiefer Temperatur ( $405^{\circ}\text{C}$ ) mit entsprechend verringertem Durchsatz und mit kurzer Dauer. Infolge sehr geringer Vergasung ist die Benzinausbeute sehr hoch, auch ist das Benzin olefinarm. Die Oktanzahl ohne Blei ist schlechter. Es ist aber wegen der niedrigen Jodzahl wahrscheinlich, dass die Bleiempfindlichkeit erhöht ist.

Lauf 16 unter den gleichen Bedingungen wie Lauf 10 und 11 zeigt, dass sich die Aktivität seither nicht verändert hat. Unerklärt ist die Änderung des Benzins: mehr  $\% -100^{\circ}\text{C}$ , tieferer Anilinpunkt, daher erheblich bessere Oktanzahl, sowie niedrigere Jodzahl.

Anschließend wurde ein Braunkohlenschweltsmittel<sup>1)</sup> über den Kontakt gegeben, was zu einer sprunghaften Verschlechterung des Kontaktes führte. Der Kontakt hatte danach (Lauf 23) nur noch die Aktivität von frischem Superfiltröl, aber bessere Produktverteilung als dieses. Das Benzin hat trotz weniger  $\% -100^{\circ}\text{C}$  besseren Klopfwert wie Superfiltrölbonain<sup>1)</sup> und tieferen Anilinpunkt.

Wegen der geringen Aktivität wurde der Kontakt danach ausgebaut. Er war noch etwas geschrumpft (auf  $96\% = 2,39 \text{ Ltr.}$ ). Der Verlauf der Aktivität des Kontaktes war etwa folgender (Endwert = Superfiltröl = 100).

Lauf	4/5	10/11	12/13	16	23
Aktivität	140	125	-	125	100

Die Verschlechterung erfolgte in zwei Sprüngen. Der erste Sprung (vor Lauf 10/11) muss auf fehlerhafte Regeneration zurückgeführt werden, während der zweite Sprung (vor Lauf 23) auf das Fahren von schlechtem Öl (Schweltsöl in Lauf 17, 21, 23) zurückzuführen

1) Der schlechte Klopfwert mit Pb ist offensichtlich falsch bestimmt.

ist.

Nimmt man die Erfahrungen mit den 0,4-Ltr-Versuchen hinzu, so gewinnt man den Eindruck, dass der Typ 688 zu empfindlich ist<sup>1)</sup> und auch ohne die Überbeanspruchungen allmählich abgefallen wäre<sup>2)</sup>.

Bemerkenswert ist das stetige Sinken des Anilinpunktes von Benzol, das eine Verbesserung der Oktanzahl parallel geht:

Lauf	4	5	10	11	12/13	16	23
Anilin- punkt $\theta_0$	42,5	40,5	42	39	nicht vergleich- bar tiefe Tem- peratur	36,5	30,5
Oz Mot	74,5	74	75	76		78,5	77,5

Ob diese Verbesserung mit der geringen Spaltung notwendig verbunden ist, ist nicht bekannt. Der Vergleich von Lauf 10/11 gegen Lauf 16 - gleiche Spaltung, bessere Aromatisierung - spricht dagegen.

Eine andere Kontaktcharge - Kr 688 v.2.2. - hatte von vornherein nur 80% Aktivität und bildete zugleich 2-3mal so viel Permanentgas ( $H_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ) als normal<sup>3)</sup>. Sie war zunächst mit anderen Ölen gelaufen, wobei nach Lauf 7 die Regenerationstemperatur durchging. Um ein Mass der dadurch entstandenen Schädigung zu bekommen, war im Lauf 9 Ost Texas Gasöl gefahren worden (Tab.1, Spalte 11). Auch im geschädigten Zustand ist die erhöhte Permanentgasbildung deutlich. Die Benzinqualität ist nicht beeinflusst, da Oktanzahl wie Jodzahl ebensogut sind wie bei der vorhergenannten 688-Charge.

- 
- 1) Die besondere Empfindlichkeit von Kr 688 zeigt sich auch in dem häufigen Auftreten von schlechten Chargen.
  - 2) Typ 690 ist wesentlich beständiger. Es liegen Versuche im 0,4 Ltr-Ofen mit 40 bzw. 30 Läufen ganz ohne Abfall der Aktivität vor. Im 3-Ltr-Ofen fiel eine Kr 690 Probe in 65 Läufen von 100 auf 92% ab. Wie weit dieser Abfall durch eine sorgfältige Regenerationsmethode auch zu vermeiden ist, ist nicht bekannt.
  - 3) H.B. beim Kracken von Kognac. Ber.v.22.11.1939.

3) Vergleich mit Daten der Standard (Tab.2).

Die Standard erhielt mit Superfiltröl im 2-Ltr-Ofen unter ähnlichen Bedingungen etwa dieselben Ausbeuten an Benzin, Flüssiggas und Gas wie wir. Dagegen ist der Anteil Koke-Verlust bei der Standard wesentlich geringer, was wahrscheinlich an einer weitgehenden Wiedergewinnung der am Ende des Versuches auf dem Kontakt sitzenden Ölreste bei der Standard liegt.

Bemerkenswert ist auch die ohne Blei um 2,5 Punkte höhere Oktanzahl des Benzins bei der Standard, während mit Blei die Oktanzahlen umgekehrt liegen.

Die synthetischen (Al-Silikat) Kontakte der Standard (soweit Zahlen aus 2-Ltr-Ofen vorliegen) sind aktiver als Superfiltröl, geben aber sehr viel Flüssiggas und daher geringere Benzinausbeute (ca. 60% bez. auf das verbrauchte Öl gegen 76% bei Mg-Silikatkontakt und Superfiltröl).

Der Klopfwert des Benzins ist auch 1-2 Punkte höher als mit Superfiltröl; dies ist auf höheren Aromatengehalt zurückzuführen, wie der Anilinpunkt zeigt.

Zusammenfassung.

Outer Mg-Silikat-Kontakt - Nr 690 - gibt bei 15°C tieferer Temperatur 150% der Leistung von Superfiltröl bei etwas besserer Produktverteilung. Das Benzin über Mg-Silikat hat weniger  $\gamma$ -100°C (42 statt 51), höheren Anilinpunkt und kleinere Sdzahl. Trotzdem ist sein Klopfwert mit Blei höher (88 gegen 87,2), während der Wert ohne Blei etwas niedriger liegt (75 gegen 76,5), woraus auf stärkere Isomerisierung zu schließen ist.

Ein Mg-Silikat-Kontakt einfacherer Herstellung - Kr 688 - bewährte sich schlechter, trotzdem in Kleinversuchen die Spitzenwerte dieses Typs ebensogut gewesen waren. Er war zu empfindlich gegen kleine Unregelmässigkeiten der Regeneration. Aber trotz der Verschlechterung der Spaltleistung war seine Produktverteilung unverändert, ja eher gebessert. Im Laufe der Alterung sank auch der Anilinpunkt des Benzins und brachte eine wesentliche Verbesserung der Oktanzahl ohne Blei (von 74 auf 77,5), während die Oktanzahl mit Blei unverändert blieb und immer schlechter war als mit Kr 690 oder Superfiltröl.

Die von der Standard für Superfiltröl angegebenen Ergebnisse entsprechen grösstenteils den von uns erhaltenen. Eine bemerkenswerte Abweichung besteht darin, dass die Oktanzahl ohne Blei bei der Standard um 2,5 Einheiten höher ist, mit Blei aber bei uns höher ist.

Die synthetischen Kontakte der Standard zeigen die für synthetische Al-Silikatkontakte charakteristische hohe Flüssiggasbildung. Die Oktanzahlen der Benzine sind noch 1-2 Punkte höher als mit Superfiltröl.

gez. Schneider.



Ergebnisse der Standard mit Ost Texas Gasöl.  
in 2-Ler-Bien<sup>1)</sup>

Ost Texas Gasöl: spez.Gew. 0,856; Anilinpunkt 78°C;  
Siedebereich 270-360°C;

Durchsatz 0,5; Dauer 2 Std; Temperatur 455°C.

Kontakt	Superfiltröl		Synth.Al-Silikat CC-32F		Synth.Al-Silikat CC-3B	
	eingeh. 01	verbr. 01	eingeh. 01	verbr. 01	eingeh. 01	verbr. 01
Benzin abgeschnitten bei °C	200		200		200	
<u>Ausbeuten</u> bez.auf	eingeh. 01	verbr. 01	eingeh. 01	verbr. 01	eingeh. 01	verbr. 01
% Benzin .	28,7	76	31,4	64	27,0	59
% C <sub>5</sub>	0,8	2	1,8	3,5	2,2	5
% C <sub>4</sub>	3,6	9,5	3,3	11	7,3	16
% C <sub>3</sub>	2,4	6,5	3,8	8	3,2	7
H <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> %	1,5	4	1,9	4	1,6	3,5
Koks+Verl.%	0,9	2	4,7	9,5	4,3	9,5
Mittelöl %	62,1	-	51,1	-	54,4	-
<u>Benzin</u> OZ Mot.	79		81		80,5	
OZ Mot+0,026 Pb	83,5/86 mit 0,09% Pb		86		85,5	
% Ungesättigte nach Bromzahl	36		25		31	
% -100°C Endpunkt °C	43,5 200		47,5 206		50 202	
spez.Gewicht Anilinpunkt °C	0,740 33		0,742 29		0,744 23	
<u>Mittelöl</u> spez.Gew.	0,863		0,876		0,870	
Anilinpunkt °C	68		67		70	

1) nach Bericht DR 38-M-8(446) v.18.4.1938.

000131

Katalytische Kineten von O<sub>2</sub>

Oct. Form. Gas: spez. Gew. /20°C 0,892; Anilinpunkt 78,5°C; Siedebeginn 264°C

Kontakt	Super- filtrat	Mg-Silikat 690	Mg-Silikat 602	Kontakt 4 Aktiv
Kontaktzustand:	fein	gute Charge	fein	
Kontaktlauf Nr.	2	2	4/15	1
Versuch Nr. Datum 1939	1187 2.8.	3229 24.8.	7240/41 3/4.9.	
Durchsatz/Dauer Vol. Std.	1,0/1	1,2/1	1,2/1	
Temperatur °C	460	445	450	
Benzin abgechnitten bei °C	190	190	190	
Ausbeuten Benzol auf	eing. verbr.	eing. verbr.	eing. verbr.	eing. verbr.
% Benzin	31,7 71	31,8 76,5	31,6 73	29,2 76
% Flüssiggas (C <sub>3-4</sub> )	4,5 12,5	3,6 9,5	3,3 7,5	3,8 10
% Gas	1,1 3	2,3 5,5	2,0 4,5	1,1 3
% Koks-Verl.	5,0 13,5	4,0 9,5	6,3 15,0	2,2 11
% Mittelöl	63,7 -	58,4 -	56,8 -	61,9 -
Benzin: OZ Mot.	76,5	75	74,5	74
" " + Pb	87,2	88	86	-
Jodzahl	79	65	72	91
% -100°C	51,5	42,0	45,0	45,0
Endpunkt °C	190	190	190	198
spez. Gew.	0,716	0,720	0,716	0,719
Anilinpunkt °C	39,5	43	42,5	40,5
Mittelöl: spez. G.	0,853	0,852	0,852	0,852
Anilinpunkt °C	57,2	52	59,5	65,0
% -360°C	98	(-350°C 99)	98	99
Bemerkungen:	Normalwert für frisches Super- filtrat	Normalwert für guten Mg-Silikat- kontakt	Anfangswert fast ebenso gut wie Mg-Silikat 690 Oktanzahl u. Jodzahl bei- de schlechter	Die Aktivität ist durch die tiefere An- höhere Oktan- höhere Jod-
Spalte	1	2	3	4

1) Kontakt geschliffen durch Fahren von Braunkohlen-Schweizermittelöl. 2) Dies  
3) Beim Regenerieren zwischen 1) 1)

000131

000131

Abbildung 1

Fracken von Or; Texas G. 601 in 3-Ltr-Ger.

Blendsbeginn 264°C; 3% -275°C; 17% -300°C; 43,5% -325°C; 77% -350°C; Rückstand über 350°C 23%

Mg-Silikat 608 24:1. (mässig gute Charge)

Mg-Silikat, 608 v. 232.

Kontakt nach Schrumpfen wieder aufgefüllt. Aktivität vermindert.		geschädigt durch O- u. W-rückgang 0117		gebildende Charge, durch zu hohe Regenerationstemperatur geschädigt.						
10/11		12/13		16		23		9		
2246/47 16/17.8		2248/49 18+21.8		2252 28.8		2260 27.9		3227 31.7		
1,2/1 450		0,6/42 405		1,2/1 445		1,2/1 455		1,2/1 460		
170		190		170		190		190		
g verbr.	eing.	verbr.	eing.	verbr.	eing.	verbr.	eing.	verbr.	eing.	
01	01	01	01	01	01	01	01	01	01	
2 76	20,6	75,5	22,7	77	23,2	76,5	27,0	78	21,8	
8 10	1,9	7	2,2	7,5	1,3	4	2,2	6,5	2,9	
1 3	1,1	4	1,4	5	0,7	2,5	0,7	2	1,3	
2 11	3,7	13,5	3,1	10,5	5,1	17	4,8	13,5	2,9	
9 -	72,7	-	70,6	-	69,7	-	65,3	-	71,1	
74	77	76 (Res. 88)	71,5	71,5	78,5	77,5	84(7?)	77	77	
91	100	126	27,3	45,1	52	55,4	53,5	53,5	53,5	
43,0	48,0	49,5	31,5	34,0	52,5	41,5	37,5	37,5	37,5	
198	176	172	198	195	173	195	198	198	198	
0,719	0,712	0,708	0,730	0,730	0,700	0,726	0,734	0,734	0,734	
40,5	41	39	46,5	45,4	36,5	30,5	32,8	32,8	32,8	
0,862	0,854	0,858	0,847	0,856	0,860	0,860	0,860	0,860	0,860	
63,0	67	64,5	69,9	65,5	65,8	69,5	67,5	67,5	67,5	
99	99	97	99	97	98,5	98	98	98	98	
ebenso	Die Aktivität des Kontaktes ist geringer geworden, wahrscheinlich durch zu hohe Regenerationstemperatur. Infolge deren Abschneidende Oktanzahl und re. Jodzahl		Durch tiefe Temperatur und kleinen Durchsatz sehr wenig Vergärung, Benzol olefinarm, hat aber schlechte OZ		Aktivität im- verändert seit Lauf 10/11. OZ höher als bei Lauf 10/11, Pro- infolge mehr- 2-100°C und tieferem AP.		Aktivität durch Schädigung nur Superfiltrat- wert gesun- (1), Pro- duktion verl- lung einmög- lich		Nur noch 90% Aktivität, OZ gut 2-100°C - nig 2-100°C	
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	

Mittelst. 2) Dieser Wert ist unwahrscheinlich schlecht. Oktanzahlbestimmung? Bei zwischen Lauf 7 und 8 ging die Temperatur zu hoch.