

TITLE PAGE

24. Einfluss von Fahrweise und Katalysator
auf den Grad der Isomerisierung beim
katalytischen Cracken.
Effect of the method of operation and
the catalysts on the degree of
isomerization.

Frame Nos. 163 - 171

23

Hochdruckversuche
Fr/La 558

000163

22. Februar 1941/Fr.

*W. Minich
Chemisch-techn. Inst.
Lück
F. J. G.*

A III 1

Einfluss von Fahrweise und Katalysator

*Isomerisierung
kracken, kat.*

auf den Grad der Isomerisierung beim katalytischen Cracken.

Zusammenfassung.

7846-vorhydriertes Steinkohlen-Mittelöl Schelven wurde über Terrana (K 6108) drucklos und unter 15 at Druck katalytisch gekrackt.

Hierbei ergab sich folgendes:

Der i-Butangehalt des Flüssiggasanfalls ist beim Cracken unter Druck nicht höher als beim drucklosen Cracken.

Das unter Druck erhaltene (entbutanierte) Leichtbenzin (E = 115°C) ist bei gleicher Siedekurve klopffester und bleiempfindlicher als das drucklos erhaltene, olefinreichere Leichtbenzin.

Die Schwebbenanteile (115-180°C) beider Crackbenzine haben etwa gleiche Klopfestigkeit und Bleiempfindlichkeit.

Das Schwebben in der Druckcrackung ist aromatenreicher als das der drucklosen Crackung.

Beim katalytischen Cracken von Ost-Texas-Gasöl über Terrana (K 6108) und über synthetischen Si-Al-Katalysator (K 6752) gibt der synthetische Katalysator bedeutend mehr i-Butan als die Terrana (88 % i-C₄ gegen 58 %).

Der i-Butangehalt der C₄-Fraktion wird beim katalytischen Cracken durch Erhöhung der Cracktemperatur nicht kleiner, er steigt aber noch etwas an.

Der Olefingehalt des Flüssiggases wächst mit steigender Cracktemperatur.

18740

Ausführung.

7846-vorhydriertes Steinkohlen-Mittelöl Scholven (Abschlamm Kol. 316) wurde bei 460°C (480°C) und Durchsatz 0,6 (1,2) über Terrana (K. 6108) unter Rückführung des Krack-Mittelöls sowohl drucklos wie unter einem Druck von 15 at (Produktpartialdruck = 100 %) in 25-60 Min.-Zyklen gekrackt (Tabelle 1).

Der Anfall wurde, wie immer, in Gas (C₀-C₂), Flüssiggas (C₃C₄), Benzin (-180°C) und Krackrückstand (>180°C) zerlegt. Der Krackrückstand wurde zuerst in Mischung mit noch vorhandenem Frischöl, später für sich allein zurückgeföhrt.

Zu Beginn und Ende der Durchgänge des Öls durch die Krackung wurde bei jeder der beiden Arbeitsweisen eine Gasuntersuchung vorgenommen.

1) C₀-C₂-Vergasung (Kurvenblatt 1).

a) drucklos.

Der Olefingehalt dieses Anteils (Äthylen) ist vom H₂-Gehalt des Ausgangsöls unabhängig.

Der H₂-Gehalt nimmt mit Verarmung der Einspritzung an H₂ at, dagegen steigt der Kohlenwasserstoff-Gehalt an.

Bei Verarmung der Einspritzöle an H₂ steigt der CH₄-Gehalt der C₁C₂-Vergasung (kleineres mittleres C), d.h. die Spaltung verlagert sich von der Mitte der Kette nach den Enden.

b) 15 at (Kurvenblatt 2).

Das Äthylen verschwindet aus dem Gas. Hinsichtlich H₂- und Kohlenwasserstoff-Gehalt des Gases gilt dasselbe wie für die drucklose Fahrweise.

2) C₃C₄-Vergasung.

a) drucklos (Kurvenblatt 1).

Während Propan- und Propylgehalt der Vergasung von

H_2 -Gehalt der Einspritzung kaum beeinflusst werden, nicht Butangehalt mit H_2 -Verarmung der Einspritzung langsam ab und das Butylen nimmt zu.

b) 15 at (Kurvenblatt 2).

Der Olefingehalt der C_3C_4 -Vergasung geht stark zurück. Der Butangehalt sinkt und der Propangehalt steigt mit H_2 -Verarmung der Einspritzung.

Vergleicht man den Isogehalt der C_4 -Fraktion bei beiden Fahrweisen, so scheint bei 15 at Druck etwas weniger $i-C_4$ zu entstehen wie bei der drucklosen Fahrweise. Der Unterschied ist größer zu Beginn des Krackens bei noch zähflüssigem Öl. Es sei jedoch erwähnt, dass die Trennung der Isomeren bei den relativ kleinen, verfügbaren Mengen an Flüssiggas nicht sehr genau ist, sodass möglicherweise gar kein Unterschied im Isogehalt bei beiden Fahrweisen vorhanden ist. Jedenfalls tritt beim Cracken unter Druck keine erhöhte Verzweigung im C_4 -Anteil ein.

3) Krackbenzin.

Bei beiden Fahrweisen wurden aus den flüchtigen Anfallen Krackbenzine bis $160^\circ C$ (Jodzahl = 44,7 bzw. 9,65) abgeschnitten. Bei wiederholter Rückführung des Krackrückstandes wird das Krackbenzin aromatenreicher.

Das $160er$ -Benzin wurde zerlegt in:

Benzin $-100^\circ C$ und

Benzin $100-180^\circ C$.

Beide Fraktionen wurden untersucht.

Fraktion -100°C (entbutanisiert).

a) drucklos gefahren		b) 15 at	
Spez. Gewicht	0,710	Spez. Gewicht	0,712
Anilinpunkt $^{\circ}\text{C}$	33	Anilinpunkt $^{\circ}\text{C}$	40,0
% 38-50 $^{\circ}\text{C}$	7,0	% 35-40 $^{\circ}\text{C}$	1,0
-60	23,5	-50	8,0
-70	44,5	-60	24,5
-80	67,8	-70	42,5
-90	85,0	-80	63,0
-100	93,0	-90	84,5
-110	95,5	-100	92,5
		-110	96,2
Endpunkt $^{\circ}\text{C}/\%$	113/97,0	Endpunkt $^{\circ}\text{C}/\%$	113/97,5
Rückstand %	1,0	Rückstand %	1,0
Verlust %	2,0	Verlust %	1,5
Jodzahl	43,5	Jodzahl	11,0
OZ (Mot.Meth.)	74,5	OZ (Mot.Meth.)	77,5
" M.M. +0,12% Pb	90,0	" M.M. +0,12% Pb	94,5

Das drucklos erhaltene Benzin hat bei Jodzahl = 43,5 Oktanzahl = 74,5 (bzw. 90 mit Pb). Das bei 15 at hat bei Jodzahl von nur 11,0 Oktanzahl = 77,5 (bzw. 94,5 mit Pb).

Der unter Druck erhaltene Leichtbenzinanteil ist also klopfesicher und bleiblicher als der drucklos erhaltene. Dies kann die Folge stärkerer Isomerisierung sein, wahrscheinlich aber auch darauf beruhen, dass die leichteren, isomerisierten olefinischen Benzinanteile nach Abättigung Isoparaffine mit besserem Klopfverhalten liefern (s. Bericht 17 915 1 vom 20.12.40).

Ein Einfluss der Siedekurve ist bei diesem Vergleich ausgeschaltet.

Fraktion 100-180^oC.

a) drucklos gefahren		b) 15 at	
Spez. Gewicht	0,818	Spez. Gewicht	0,820
Anilinpunkt °C	9,2	Anilinpunkt °C	3,5
% 115-120 ^o C	2,2	% 115-120 ^o C	2,0
-130	21,0	-130	20,5
-140	36,5	-140	39,0
-150	56,5	-150	59,0
-160	71,0	-160	79,0
-170	89,5	-170	91,5
-180	98,0	-180	98,5
Endpunkt °C/%	182/99	Endpunkt °C/%	
Rückstand %	1,0	Rückstand %	1,3
Jodsahl	27,6	Verlust %	0,2
OZ (Motor-Meth.)	68,2	Jodsahl	10,5
" M.M. + 0,12% Pb	91,2	OZ (Mot.Meth.)	69,5
		" M.M. + 0,12% Pb	91,5

Beide Benzine sind im Klopfverhalten etwa gleich, unter Druck wird ein aromatareichteres Scherbenzin erhalten als ohne Druck.

Einfluss von Katalysator und Temperatur
auf die Isomerisierung.

Ost-Texas-Gasöl wurde über K 6108 (Terrans) und über K 6752 katalytisch gekrackt. Der unteren Bedingten Aktivität entsprechend wurde über K 6108 bei 460^oC und über K 6752 bei 420^oC gekrackt.

In einem weiteren Versuch wurde, um den Einfluss der Kracktemperatur auf die Isomerisierung festzustellen, über K 6752 ebenfalls bei 460^oC gekrackt.

Versuch Nr.	3491	3553	3544
Kontakt	6752	6108	6752
Temperatur °C	420	460	450
Durchsatz (Ltr./Ltr./h)	1,2	1,2	1,2
Dauer, Std.	1	1	1
% Benzin -200°C-	20,1	18,0	21,3
% Mittelöl	71,0	72,2	68,4
% C ₃ C ₄	5,2	2,5	5,1
% Gas + Koks	5,7	7,3	5,2
C₂C₄-Vergasung			
Vol. % C ₂ H ₆	25,5	31,3	38,8
" % C ₃ H ₈	27,7	19,0	21,4
" % C ₄ H ₈	9,3	20,3	17,7
" % C ₄ H ₁₀	37,4	29,4	22,4
i-C in C ₄ -Fraktion %	34	58	88

Aus den Zahlen ist ersichtlich, dass der i-C₄-Gehalt des Flüssiggases stark vom Katalysator abhängig ist. Der synthetische Katalysator gibt eine bedeutend stärkere Isomerisierung als die Terrana (84 % gegen 34 %).

Wenig beeinflusst wird die Isomerisierung dagegen durch die Cracktemperatur. Durch Temperaturerhöhung tritt beim synthetischen Si-Al-Katalysator eine geringe Zunahme der Iso-Verbindungen ein.

Die ungesättigten Anteile (Propylen und Butylen) nehmen mit steigender Cracktemperatur, ebenso wie die gesamte C₃C₄-Vergasung, zu.

Unter Mitarbeit von:

Dr. Meier
 Dr. Fürst
 Dr. Dehn
 Dr. Scheiner

Gen. Free

Anlagen:

1. Tabelle
2. Kurvenblätter

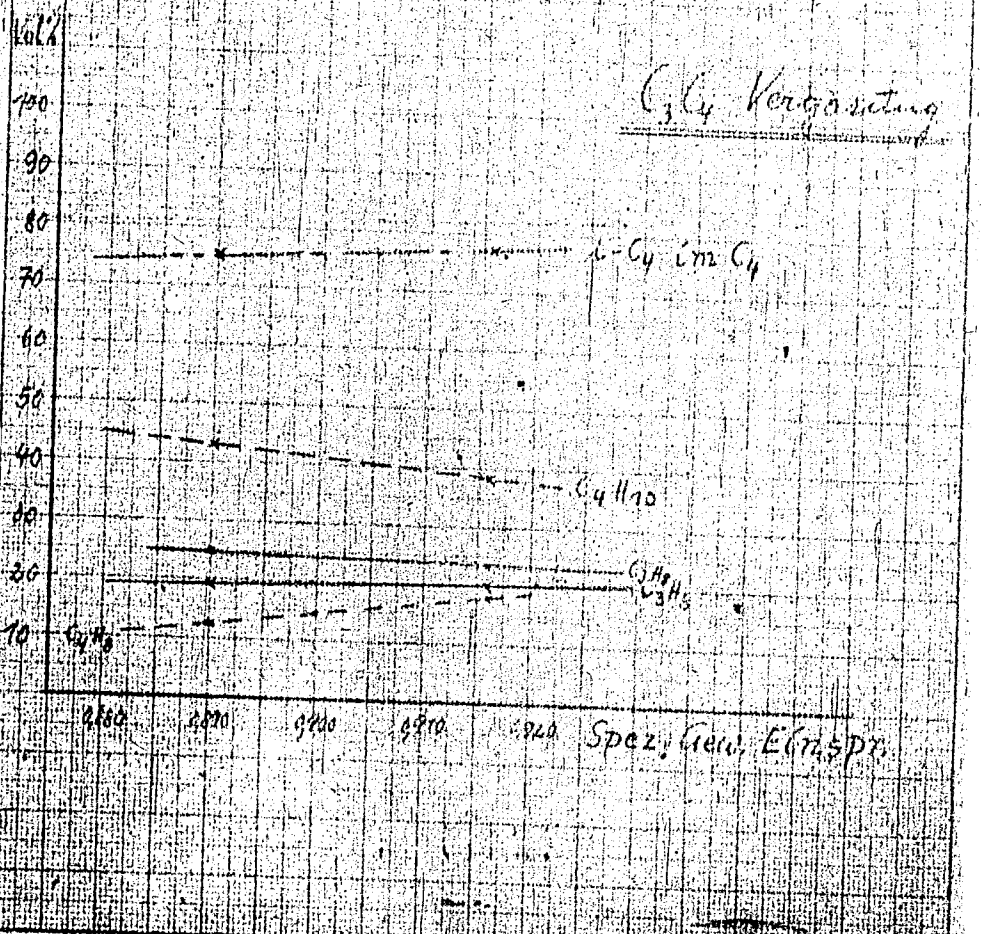
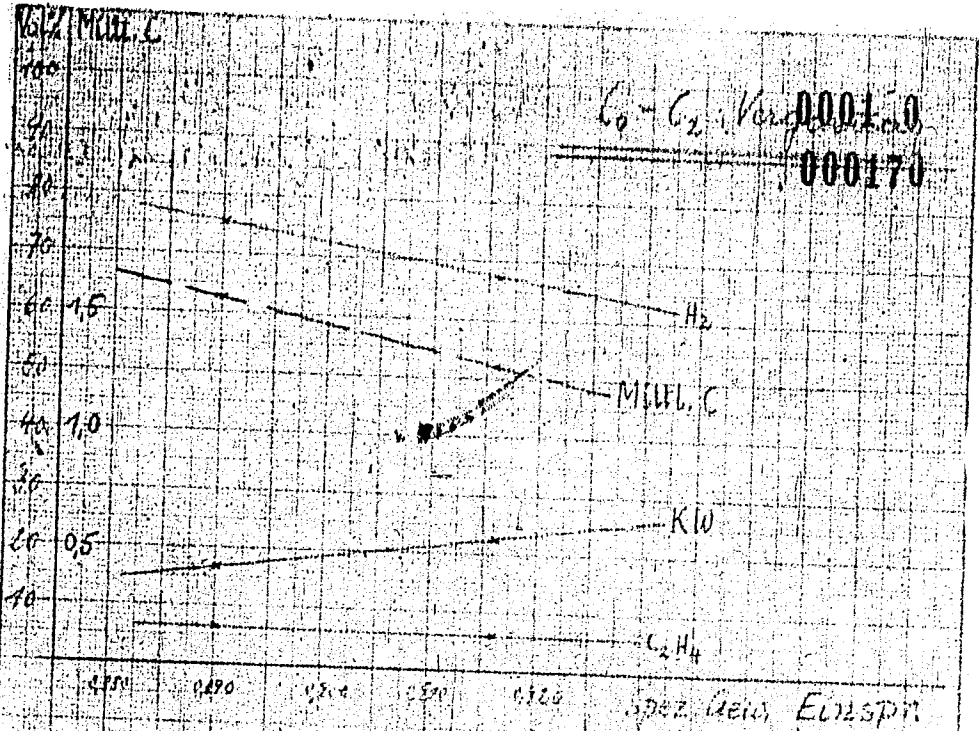
000169

Tabelle 1.

Katalytisches Cracken von 7846-vorhydriertes Benzinkohle

Mittelöl-Scholvern.

Binspritzung										
Spez. Gewicht	0,884	0,890	0,900	0,908	0,916	0,924	0,934	0,902	0,916	0,900
Katalysator										
Druck	-	-	-	-	-	15	15	15	15	15
Temperatur °C	460	460	460	460	460	460	460	460	460	480
Durchsatz (Ltr./Ltr./h)	1,2	0,6	0,6	0,6	0,6	1,2	0,6	0,6	0,6	0,6
Dauer, Min.	60	60	90	35	25	60	60	60	35	40
% Benzin -180°	19,4	18,4	11,0	14,2	11,8	21,9	18,7	15,8	17,7	20,7
Mittelöl	75,2	76,1	83,9	78,2	83,0	62,0	64,2	56,3	58,9	45,3
% C ₃ C ₄	0,8	3,3	0,9	0,6	1,0	0,0	0,8	0,9	0,9	1,5
% Gas + Koks	4,6	2,2	3,4	7,0	4,2	14,7	16,5	27,0	22,9	22,8
Ltr. Gas (C ₀ -C ₂)	56	63	71	34	52	135	134	139	40	118
<u>Benzin -180°</u>										
Spez. Gewicht	0,776	0,766	0,770	0,784	0,794	0,762	0,768	0,780	0,760	0,774
Anilinpunkt °C	23,5	25,2	18,5	14,8	3,5	25,5	19,5	11,8	0,5	14,5
<u>Rückstand -100°</u>										
Spez. Gewicht	0,890	0,900	0,908	0,918	0,926	0,894	0,912	0,914	0,922	0,927
Anilinpunkt °C	30	-	8	-3,5	-6	19,8	3,8	-1,5	-10	-12,5
<u>C₃C₄-Vergasung</u>										
Vol. % C ₃ H ₆		19,5			20,0		2,0			3,5
% C ₃ H ₈		25,0			23,5		58,6			5,0
" % C ₄ H ₈		12,6			18,0		1,2			1,1
" % C ₄ H ₁₀		43,0			38,3		38,5			29,0
% 1-C ₄ im C ₄		75			77		57			74
Verordn.-Nr.	1359	1360	1362	1366	1367	1364	1368/69	1370	1372	1373



C₂H₄ Vergasung
100711

