

TITLE PAGE

61. Über die katalytische Spaltung von Mittelölen
über verschiedene Katalysatoren bei Normaldruck
und bei Drucken von 45 at in H_2 -Atmosphäre.
Cracking of middle oils over various
catalysts at normal pressure and 45 at. in
 H_2 atmosphere.

France Nos. 221 - 226

W. Müller
Lösungsgüte 8/10
W. Müller
19/10

30

A III 1

Über die katalytische Spaltung von Mittelölen über verschiedene Katalysatoren bei Normaldruck und bei Drucken von 45 at in H₂-Atmosphäre.

Während HF-behandelte Al-Silikate beim drucklosen Kracken von Mittelölen schlechte Benzinausbeuten und hohe Vergasung ergeben, die nicht HF-behandelten Silikaten also eindeutig unterlegen sind, ändern sich diese Verhältnisse, sobald man die Spaltung unter Druck in H₂-Atmosphäre vornimmt. HF-behandelte Terrana (K 6109) ist in ihrer katalytischen Wirkung ausgesprochen druckabhängig.

Bei 45 at Druck und einem Gas:Öl-Verhältnis von 2000 l : 1 l erhält man beim Spalten von Mittelöl (Elverather Dieselöl) bei 420°C eine Benzinkonzentration (N=190°) im Abstreifer von 33,6% bei der für katalytisches Kracken normalen Vergasung (einschliesslich Koks) von 30%. Die Benzingleistung ist 0,25.

Bei druckloser Fahrweise ohne H₂ wurde unter sonst gleichen Bedingungen eine Benzinkonzentration von 15,4% bei einer Vergasung von 37,5% erhalten. (Benzingleistung = 0,12).

Dieser durch H₂-Zusatz und Druckanwendung hervorgerufene grosse Effekt wird durch Anwesenheit von H₂S (Zusatz von 1% O₂ zur Einspritzung) noch bedeutend vergrössert. In diesem Fall erhält man eine Benzinkonzentration von 42,4% bei einer Vergasung von nur noch 26,8% (Benzingleistung = 0,31).

Der H₂S-Zusatz wirkt dagegen bei drucklosem Fahren eher schädlich. Die Benzinkonzentration sinkt von 15,4% auf 13,0% bei einer Vergasung von 37,7% (Benzingleistung = 0,10).

Das unter H₂-Druck in Anwesenheit von H₂S erhaltene Spaltverhältnis (N = 190°) hatte die niedrige Jod-Zahl von 13,1 bei einer O.Z. von 74,5 (mit 0,12% Pb = 85,5).

Die Ausbeuten wurden im 1 Std.-Cyklus erhalten. Erhöhung der Cyklusdauer auf 2 Std. brachte ein Absinken der Benzinkonzentration von 42,4% auf 34,2%, eine Erhöhung der Vergasung von 26,8 auf 32,3% und einen Leistungsabfall von 0,31 auf 0,245.

Bei Ersatz des H₂S durch HCl (1% O₂ zur Einspritzung) wurde eine Benzinkonzentration von 33,2% bei einer Vergasung von 33,3% erhalten (Benzingleistung = 0,24), also keine Verbesserung gegenüber

19095!

der Fahrweise in reiner H_2 -Atmosphäre.

Alle Versuchsergebnisse wurden mit wiederholt regeneriertem Katalysator erhalten, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass vor dem Druckversuch bei 45 at mit und ohne H_2S -Zusatz stets unter anderen Bedingungen bei kleinerem Benzinumsatz gearbeitet wurde. (Tab. 1). Nach Weiterführung der Versuche und Ausbau des Katalysators zeigte sich eine Abnahme des F-Gehalts im Katalysator von über 90 %.

Es hat nach den bisherigen Feststellungen den Anschein, als ob die hohen Benzinausbeuten auf einer HF-Abgabe des Katalysators beruhen. Nach Absinken des F-Gehalts auf einen bestimmten, noch nicht näher ermittelten Mindestwert erscheint ein Abklingen des Katalysators möglich.

Von weiterem wesentlichem Einfluss auf die Benzinausbeute unter 45 at Druck ist die Zusammensetzung des Einspritzproduktes hinsichtlich Siedegrenzen, Zusammensetzung und Verunreinigungen. Während beim drucklosen Kracken Mittelöle mit Siedeendpunkten bis 400° und mit relativ hohem H-Gehalt kaum andere Ausbeuten geben als niedriger abgeschnittene, H-freie Mittelöle gleicher Zusammensetzung, so scheint wie aus den weiteren Versuchen hervorgeht solche Produkte für die Druckverarbeitung nicht ohne weiteres geeignet zu sein. Diese Arbeitsweise erfordert möglicherweise die gleichen relativ reinen, in einem bestimmten Bereich siedenden Ausgangsprodukte wie die Gasphase-Hydrierung. Diese bisher noch unklaren Verhältnisse werden in weiteren, teilweise bereits in Arbeit befindlichen Versuchen geklärt.

Der beim drucklosen Spalten sehr aktive synthetische Si-Al-Katalysator (K 6752) ist nicht druckabhängig. Er wird im Gegensatz zu Terrana auch durch HF-Behandlung nicht druckabhängig und inaktiv. Das gleiche gilt für HF-behandelte α -Tonerde, die ebenfalls die beste Aktivität bei druckloser Fahrweise zeigt. Unbehandelte α -Tonerde ist inaktiv. (Tab. 2.)

Dagegen wirkt HF-behandelte α -Tonerde nach Auftränken von 8 % MoO_3 unter H_2 -Drucken von 45 at ausserst stark spaltend (Tab. 3). Bei 490° und Durchsatz = 0,3 wird im 4 Std.-Zyklus aus Elverather Dieselöl ein Abstreiferprodukt mit 44 % Benzol ($K = 200^\circ$) bei 32,5% Vergasung erhalten (Benzinleistung = 0,15). Mit Braunsaler Gasöl (P 1203) konnte sogar eine Bi-Konzentration von 60,9 % bei nur 13,5% Vergasung unter gleichen Bedingungen erhalten werden (Benzinleistung

= 0,23).

Aus den verschiedenen Ausbeuten bei diesen beiden Einspritzprodukten (s.a. Tab. 2) lässt sich auf die schon erwähnte Wichtigkeit der Ölanswahl für die Erzielung guter Ausbeuten schliessen.

Zusatz von 12 % MoO₃ zu K 6109 bewirkt bei Elverather Dieselöl zwar ziemlich starke Aufspaltung (Benzinkonzentration = 50,2 % bei $T = 180^{\circ}$; Benzingleistung = 0,275) im 1 Std.-Cyklus, doch ist die Vergasung mit 50 % untragbar hoch.

Eine Verlängerung des Crack-Cyklus auf 8 Std. bewirkt ein Absinken der Benzinkonzentration auf 21,3 % und nach weiterer Regeneration auf 15,2 % (Benzingleistung = 0,16 bzw. 0,12). Die Vergasung geht auf 35 % bzw. 37,5 % zurück.

gez. Free

000224

Tabelle 1

Katalysator Zahl d. Regen, Produkt	K 6109 0 P 189	K 6109 7 P 189 +1%O ₂	K 6109 6 P 189	K 6109 11 P 189 +1%O ₂	K 6109 12 P 189 +1%O ₂	K 6109 14 P 189 +1%O ₂
Temperatur °C	420	420	420	420	420	420
Durchsatz (V/V/Std)	1	1	1	1	1	1
1 Gas/1	-	-	2000	2000	2000	2000
Druck, at	-	-	45	45	45	45
Dauer, Std.	1	1	1	1	1	1
% Bi	14,1	12,0	29,4	36,7	39,0	28,5
% Ni	77,4	80,1	58,0	49,8	55,2	57,2
% C ₂ O ₄	1,8	1,1	12,6	13,5	5,8	14,3
% Gas + Koks	6,7	6,8				
bes. auf Einspritzung						
Bi-Konzentr. *	15,4	13,0	33,6	42,4	44,2	35,2
Bi-Leistung	0,12	0,10	0,25	0,31	0,245	0,24
Vergasung	37,5	39,7	30	26,8	33,5	33,5
<u>Benzin</u>						
Spez. Gewicht	0,736	0,736	0,734	0,724	0,734	0,722
Anilinpunkt °C	34,2	32,5	45	47	45,2	45,8
Beginn °C	35	33	32	31	37	37
- 70°	19,5	20,5	16	22,5	15,5	16,5
- 100°	42	40	38	43,5	33,5	39,5
- 150°	79	79,5	79	82	71,5	79,5
- 180°	97,5	96,5	96	96,5	91	96,5
Endpunkt °C	190	190	190	189	193	190
Jod-Zahl	86	20,7	11,5	13,1	13,0	18,5
O.Z. (N)	75	72	70,5	74,5	73	70
+ 0,12 Pb	-	-	87	85,5	84,5	84
<u>Mittelöl</u>						
Spez. Gew.	0,856	0,852	0,848	0,844	0,842	0,848
Anilinpunkt °C	65,5	63,5	64	63,5	61,8	62,5
Beginn °C	234	240	228	219	227	223
- 250°	4,5	4,5	14,5	24,5	11,5	16,5
- 300°	50,5	54,5	70,5	76,5	61	72,5
- 325°	83,5	87,5	90,0	94,5	92	92,5
Endpunkt °C	360	360	360	342	355	345
Versuchs Nr.	2436	2443	2442	2447	2448	2450

000225

000225

Tabelle

Katalysator	K 6752	K 6752	K 6752	K 6752	K 6752	K 6752	a-to
Zahl d. Reagenz.	ca. 200	ca. 200	ca. 200	2	0	1	ardo
Produkt	P 189	P 189	P 189 +1%CS ₂	P 189	P 189	P 189 +1%CS ₂	P 189
Temperatur °C	430	430	430	420	420	420	420
Da (V/V/Std.)	1	1	1	1	1	1	1
1 Gas/1 Öl	-	2000	2000	-	2000	2000	-
Druck, at	-	45	45	-	45	45	-
Dauer, Std.	1	1	1	1	1	1	1
% Bi	22,7	13,0	18,8	22,0	24,6	19,2	3,0
% Mi	69,1	69,6	68,8	69,0	52,7	70,8	96,0
% C ₂ C ₄	2,3	-	-	2,0	-	-	-
% Gas+Koks	5,9	11,5	12,4	6,1	12,7	10,0	1,0
Bz-Konzentr. %	24,8	2,4	21,5	24,8	28,3	21,4	-
Bi-Leistung	0,20	0,16	0,16	0,19	0,21	0,16	-
Vergasung %	26,5	31	39,8	27,6	34	34,2	-
Benzin							
Spez. Gew	0,720	0,740	0,735	0,730	0,734	0,742	0,762
A.P. °C	36,8	40,5	40	47,5	45,5	45	46,2
Beginn °C	27	40	37	-	32	38	77
- 70°	31	18	16	-	16	10,5	-
- 100°	48	34,5	37	-	36	29	4,5
- 150°	79,5	77	77	-	75	65	40,5
- 180°	94,5	94	95	-	95	93,5	84,5
Endpunkt °C	192	195	192	-	193	197	196
Jod-Zahl	38,8	34,7	34,7	-	12,1	16,4	13,9
O.Z. (M)	76,4	73	73,2	-	70	65,7	-
+ 0,12 Pb	-	85	-	-	85,5	75	-
Mittelöl							
spez. Gewicht	0,850	0,850	0,848	0,844	0,850	0,846	0,844
A.P. °C	65,7	65	64,5	64,5	63,5	64,5	70,8
Beginn °C	218	232	239	-	229	231	247
-250°	8,5	7,0	6,5	-	12,5	11,5	-
-300°	57,5	48,0	51,5	-	68,5	61,0	47,5
-325°	87,5	83,0	90,0	-	89,5	88,0	86,0
Endpunkt °C	350	355	345	-	353	360	346
Versuchs Nr.	4308	4313	4315	3615	3613	3614	1393

0 HF	K 6752 + 10 HF	a-Tonerde	a-Tonerde	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 10 HF	a-Tonerde + 10 HF
0	1	1	1	2	3	4	5	1	1
99	P 189 +150S ₂	P 189	P 189	P 1203	P 1203	P 1203 +150S ₂	P 1203 +150S ₂	P 189	P 189
	420	420	420	450	430	450	450	450	450
	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	2000	-	2000	-	-	-	2000	-	2000
	45	-	45	-	-	-	45	-	45
	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6	18,2	3,0	Spur	(-150°) 20,9 (-200°) 13,5	(-150°) 16,9 (-200°) 15,1	(-150°) 18,8 (-200°) 14,0	(-150°) 16,7 (-200°) 14,1	27,4	27,6
7	70,8	96,0	98,0	55,0	60,6	54,9	50,6	58,0	57,0
7	10,0	1,0	1,0	4,5 6,2	3,7 5,6	3,2 6,1	18,6	6,7 7,9	20,4
21	21,4 0,16 34,2			38,3(-200°) 0,28 "	34,5(-200°) 0,27 "	37,3(-200°) 0,275 "	32,8(-200°) 0,255 "	32,0 0,27	28,4 0,20
				34 "	19 "	39,5 "	37,5 "	34,8	47,4
				(-150°) 0,688 46 43 24 156 45 67,5 97,5	(-150°) 0,694 47,2 50,5 28 155 40 64 96	(-150°) 0,695 44,5 47,2 28 157 48 71,5 98	(-150°) 0,698 49 47,5 28 151 35 61,5 97,5	0,716 32,5 26 38 58 79,5 94	0,728 35,5 28 25,5 45 79 92
	10,5			153 204 5,7? 11,9 75,3 39 92	154 211 67,0 9,1 75,3 35	153 200 77,4 8,95 77 30,5 82,2 64,5	158 209 105,5 12,8 74 38	197 65 78 88,1	190 41,4 75,8 87,6
	0,846	0,844	0,842	0,835	0,831	0,832	0,834	0,857	0,850
	64,5	70,8	70,2	66	69,5	68	68	61,8	60
	231	247		225	225	226	225	232	226
	11,5	-	2,0	54,5	26,5	24	25,5	5,0	9,0
	81,0	47,5	47,0	93,0	79,5	79	80,0	67,5	63,0
	88,0	86,8	86,0	93,0	93,5	93,8	93,0	88,0	88,0
	360	346	347	358	350	360	345	350	358
	3614	1393	1399	1409	1410	1411	1412	3625	3631

000226

Tabella 3.

Katalysator	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO ₃	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO ₃	a-Tonerde 10 HF+8MoO ₃	K6109+ 12MoO ₃	K6109+ 12MoO ₃	K6109+ 12MoO ₃	K6109+ 12MoO ₃
Zahl d. Regen. Produkt	P 189	P 189	P 1203	P 189	P 189 +1%O ₂	P 189 +1%O ₂	P 189 +1%O ₂
Temperatur °C	450	450	450	420	420	420	420
Da(V/V/8+A)	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
l Gas/l Da	1000	1000	1000	2000	2000	2000	2000
Druck, at	45	45	45	45	45	45	45
Dauer, Std.	4	8	4	1	1	8	8
% Benzin	(150°) 22,6 (200°) 13,7	(150°) 19,7 (200°) 12,4	(150°) 35,6 (200°) 20,1	33,4 33,0	35,1 37,8	19,1 70,6	13,9 77,7
% Mittelöl	46,3	48,8	35,6	33,6	27,1	10,3	18,4
% Gas + Koks	17,4	19,1	0,9 7,8				
Bi-Konzentr. %	44,0	39,7	60,9	50,2	48,0	21,3	15,2
Bi-Leistung	0,13	0,135	0,23	0,215	0,30	0,16	0,12
Vergasung	32,5	37,5	13,5	50	43,5	35,0	37,5
<u>Benzin</u>	(150°)(150° 200°)	(150°)(150° 200°)	(150°)(150° 200°)	(150°)(150° 200°)			
Spez. Gew.	0,704 0,798	0,704 0,796	0,694 0,790	0,720	0,726	0,786	0,754
Anilinpunkt °C	51,5 36,5	51,8 37,2	52,2 40,5	40,5	40	41	37,5
Beginn °C	31 155	34 154	32 153	35	37	42	49
- 70°	23,5	25	33,5	33,5	33	37	4,5
- 100°	55,5	62	63,5	57,5	65	120,5	24,5
- 150°	97	97		88	79	78,5	69
- 180°				97	94	96	94
Endpunkt °C	154 208	154 208	150 206	190	194	190	194
Jod-Zahl	4,0 4,85		3,3 2,25				
O ₂ -Zahl (M)	66,4 56	64,2 51,5	68,2 48	75,8	74,1		
+0,12 Pb	84 -	82,4 -	89 68,8	91,8	91,8		
<u>Mittelöl</u>							
spez. Gewicht	0,858	0,866	0,854	0,844	0,846	0,842	0,842
Anilinpunkt °C	51,8	50	49,5	54,8	65,8	69,5	69
Beginn °C	220	230	215	224	230	233	231
- 250°	28,0	23,0	51,0	17	13	7,0	2,5
- 300°	82,0	84,8	90,0	71,5	70	63,0	57,5
- 325°	95,5	95,8	97,0	92,3	93	91,5	88,5
Endpunkt °C	350	347	342	348	354	348	350
Versuchs Nr.	4321	4322	4319	3664	3665	3666	3668