

TITLE PAGE

37. Zur Kombination von katalytischem Cracken mit hydrierender Spaltung bei der Verarbeitung von Erdöl-Mittel- und Schwerölen.
On the combination of catalytic cracking with hydrogenating splitting in the working up of petroleum middle and heavy oils.

Frame Nos. 237 - 244

A III 1

36

Sonderöl

Zur Kombination von katalytischem Kracken
mit hydrierender Spaltung bei der Verar-
beitung von Erdöl-Mittel- und Schwerölen.

Prüfung d.
Lupenöl St
Kohler p. R.

Zusammenfassung.

1) Verschiedene B-Produkte der dehydrierenden (50 atm-)Spaltung von Mittel- und Schweröl aus Pechelbronner Rohöl-Druckdestillat wurden katalytisch gekrackt. Dabei ergab sich beim Kracken einer Mittelölfraktion, die mit Tonerde-Molybdänkontakt aus Schweröl erhalten worden war, ein überraschend günstiges Ergebnis. Das Mittelöl liess sich besser spalten als P 189 Dieselöl (höhere Leistung, geringere Vergasung), obwohl es einen um 12° tiefer liegenden Anilinpunkt hatte als das Dieselöl. Merkwürdigerweise waren die Oktanzahlen des erhaltenen Benseins -170° (M.K. 70/M.W. +0,12 Pb 87) wesentlich niedriger als die des aus P 189 Dieselöl erhaltenen. Der Unterschied kann nur zum Teil durch einen geringeren Gehalt an leichten Anteilen und an Ungesättigten zurückgeführt werden. Diese Unterschiede in O.Z. und Zusammensetzung deuten darauf, dass das Kracken der Spaltmittelöle anders verläuft als das von A-Mittelöl. Das Ergebnis, das durch Wiederholung bestätigt werden konnte, soll an ähnlichen Mittelölen der hydrierenden Spaltung von Schwerölen weiter verfolgt werden.

Ein Mittelölrückstand aus der dehydrierenden Spaltung eines Mittelöls aus Pechelbronner Öl mit synthetischem Aluminiumsilikat liess sich trotz höheren Anilinpunktes und höheren Ungesättigtengehaltes schlechter kracken als das ^{obige} mit Tonerde-Molybdänkontakt erhaltene Spaltmittelöl. Es ist nicht entschieden, ob der Unterschied auf die verschiedenen Kontakte zurückzuführen ist oder darauf, dass es sich in einem Falle um einen Spaltstückstand und im anderen um ein Spaltprodukt handelte.

2) Eine Raffination von Crack-B-Mittelöl über Dehydrierungskontakten bei 50 atm welche ohne Hebung des Anilinpunktes die Jodzahl erniedrigt, bringt für das Kracken dieses B-Mittelöls keinen Vorteil.

Zweck der Versuche.

Es sollte in einigen orientierenden Versuchen geprüft werden, ob und wie weit eine Kombination der Verfahren katalytisches Kracken und dehydrierende Spaltung bei 50 atm über regenerierbarem Kontakt Vorteile bringen würde. Es ergeben sich verschiedene Kombinationsmöglichkeiten: Kracken von B-Produkten der dehydrierenden Spaltung; dehydrierende Spaltung von Krack-B-Mittelölen (wurde hier noch nicht untersucht), Verbesserung der Krack-B-Mittelöle über regenerierbarem Kontakt und anschließendes Kracken.

Kracken von B-Produkten der dehydrierenden Spaltung.

Folgende Produkte wurden gekrackt:

- 1) Mittelölfraction v. 200-350° aus der dehydrierenden Spaltung von P 1450 (Pechelbronneröl) Druckdestillat > 350° über Tonerde-Molybdänkontakt ¹⁾.
- 2) Schwerölfraction > 350° aus der dehydrierenden Spaltung von P1450 (Pechelbronneröl) Druckdestillat > 350° über Tonerde-Molybdänkontakt
- 3) Mittelölfraction > 170° aus der dehydrierenden Spaltung von P 1450 Druckdestillat > 350° über synthetischem Aluminiumsilikat (Krackkontakt).

Die Eigenschaften der Einspritzöle für diese Krackversuche sind nebst den Bedingungen, unter denen sie gewonnen wurden, in den beiden ersten Spalten der Tabelle 2 enthalten, die Krackversuche selbst in den Spalten 1-4 der Tabelle 1. Zur Beurteilung der Krackversuche ist in der letzten Spalte von Tabelle 1 ein Vergleichsversuch von dem gleichen Kontakteinbau mit P 189 Dieselöl mit aufgeführt. Das Dieselöl selbst ist in der letzten Spalte von Tabelle 2 enthalten.

Die Krackversuche wurden unter den üblichen Bedingungen mit Kontakt 6752 ausgeführt. Der Vergleich der mit den verschiedenen Ölen erhaltenen Ergebnissen zeigt folgendes:

Produkt 1 der obigen Aufstellung wurde in 2 Versuchen unter etwas verschiedenen Bedingungen mit sehr gut übereinstimmendem Ergebnis gekrackt. Das Ergebnis war überraschend günstig, das Öl liess sich wesentlich besser verarbeiten als das erheblich wasserstoffreichere, im Anilinpunkt 12 Punkte höher liegende P 189 Dieselöl.

¹⁾ Vgl. Ber. 19465 1 v. 23. Sept. (Dr. Reitz) und frühere Berichte.

(Leistung 0,33-0,35 gegen 0,28, 47% Benzol -190° gegenüber 39 % bzw. nur 26 % Verlust (C₁-C₄-Gas, Koks + Manipulationsverluste bezogen auf Bi -190° + Verlust) gegenüber 31 % Verlust; zu dem niedrigeren Verlust ist allerdings zu bemerken, dass er hauptsächlich auf einen geringeren Flüssiggasanteil zurückzuführen ist, und dass sich die Verhältnisse, wenn man die Flüssiggase zum Benzol rechnen will mit 18-20 % Verlust gegenüber 16,5 % anscheinend eher umkehren). Ferner ist darauf hinzuweisen, dass im Gegensatz zu der sonst. gew. Erfahrung, dass die Eigenschaften der Krackbenzole vom Ausgangsmaterial weitgehend unabhängig sind, sich hier ein grosser Unterschied in den Oktanzahlen ergab, und zwar hatte das Benzol -170° aus dem Mittelöl der dehydrierenden Spaltung bei 40 % bis 100° und Jodzahl 20 eine ungünstige und verhältnismässig niedrige Oktanzahl (Mot.Meth. 70/Mot.Meth. + 0,12 Pb 87) verglichen mit 170er-Krack-Benzolen aus Erdöl-A-Mittelölen mit etwa 55 % bis 100, Jodzahl 30-40 und O.Z. Mot.Meth. etwa 77 und Mot.Meth. + 0,12 Pb etwa 90. Die Unterschiede in den Oktanzahlen finden nur zum Teil ihre Erklärung in den Unterschieden der Siedekurven und des Ungesättigtheitsgehaltes. Insgesamt ist daraus zu schliessen, dass der Mechanismus des Krackens in beiden Fällen wesentliche Unterschiede aufweist.

Produkt 2. Das aus diesem erhaltene Benzol hatte etwas mehr % - 100, etwas mehr Aromaten und etwas höheren Anilinpunkt II als das aus dem zugehörigen Mittelöl erhaltene Benzol. Die Flüssiggasmenge ist gegenüber dem übrigen Verlust geringer als beim Kracken des Mittelöles. Der Verlust betrug auf Neubildung (Bi + Mi-350°) + Verlust bezogen 31,5 % bzw. 26,2 % (C₃, C₄ zum Benzol gerechnet), die Neuleistung (Bi+Mi) 0,455.

Produkt 3. liess sich auffallend schlechter nicht nur als Produkt 1 sondern auch als P 189 Dieselöl verarbeiten, obwohl es einen um 5 Punkte höheren Anilinpunkt hatte als Produkt 1. In den Untersuchungen der Produkte 1 und 3 ist kein Grund zu erkennen, warum die Produkte sich so verschieden verhalten. Die Ursache könnte entweder darin zu sehen sein, dass die Produkte mit verschiedenen Kontakten hergestellt waren (Tonerkontakt-Silikatkontakt, in letzterem Fall werden mehr Ungesättigte gebildet, die aber für das Kracken eher von Vorteil sein sollten weiterer Unterschied in den Kontakten-molybdänhaltiger Kontakt- molybdänfreier Kontakt) oder darin, dass

das eine Mittelöl ein Spaltprodukt, das andere dagegen ein Spalt-
rückstand war, der vielleicht gerade schwer spaltbare Anteile ent-
hielt. Es sei hier darauf hingewiesen, dass der Silikatkontakt, der
das schlecht zu krackende Spaltprodukt ergeben hatte, sich auch für
die dehydrierende Spaltung selbst als ungeeignet erwiesen hatte.¹⁾

Das günstige Ergebnis mit Produkt 1 soll ^{an} ähnlichen Produkten die
mit dem Tonerde-Molybdänkontakt erhalten wurden weiter verfolgt wer-
den. Es soll ferner geprüft werden, ob diese Produkte sich auch in
der Benziniierung ebenso günstig verhalten.

50 atm-Raffination der Crack-B-Mittelöle und anschliessendes Cracken.

Das Crack-B-Mittelöl, mit dem diese Versuchsreihe durchgeführt
wurde, war ein Sammelprodukt aus Kontaktversuchen mit P 189 Dieselöl
und als solches allerdings nicht ganz typisch; da einige der Kon-
takte wenig aktiv waren, d.h. weniger stark spalteten, ist nämlich
das Sammelprodukt dem Ausgangsöl ähnlicher als ein typisches B-Mittel-
öl, insbesondere ist sein Anilinpunkt gegenüber dem P 189 Dieselöl
weniger stark erniedrigt (Produktuntersuchung des Sammelmittelöls
s. Tab. 3, 1. Spalte).

Das Produkt wurde in verschiedenen Versuchen (vgl. Tab. 3) bei
50 atm (1. Versuch 75 atm) bei 20 oder 22 mV über Kontakt 7360
und Kontakt 78 46 (Tonerde-Molybdän-Nickel) in etwa 12-stündigen
Zyklen mit Durchsatz 0,5 raffiniert. Bei 22 mV tritt eine Spaltung
ein (etwa 25 % Neubildung bis 250°, 1-2 % Vergasung auf Einspritzung).
Bei 20 mV werden im wesentlichen nur die Ungesättigten aufhydriert,
während der Anilinpunkt praktisch unverändert bleibt. Die Vergasung
liegt dabei bei 0,5 % und darunter, die gefundenen Koksmengen sind
sicher zum Teil zu hoch bestimmt. Der Ni-haltige und molybdänreichere
Kontakt gibt sogar ^{bei} 20 mV noch eine geringe Spaltung (Verschiebung
der Siedekurve).

Von den raffinierten Mittelölen wurden 3 Proben (s. Tab. 2) ge-
crackt (s. Tab. 1) Spalte 5-7), mit dem Ergebnis wesentlich schlechterer
Leistungen und höherer Vergasungen als bei dem A-Mittelöl (P 189
Dieselöl). Bei Beurteilung des Versuches in Spalte 5 sind die 9 %
bis 190° zu berücksichtigen, die die Benzinnenleistung auf 0,195
herunterdrücken und die Vergasung bezogen auf Neuleistung auf 39,2%

1) Vgl. den auf S. 2 zitierten Bericht

000241

erhöhen (bzw. auf 26,8 %, wenn das Flüssiggas zum Benzin gerechnet wird). Es zeigt sich also, dass eine Raffination der Crack-B-Mittelöle ohne gleichzeitige Aufhydrierung keine Verbesserung für das katalytische Cracken bringt.

Gemeinsam mit:
Dr. Donath
Nonnenmacher
Fürst
Keier
Dohn

Prof. Reitz
Free

Tabelle 2.

Herstellungsgang und Produkteigenschaften der Mittel- und Schwermis., die gekrackt wurden. (Einspritzöle zu Tabelle 1)

	Dehydr.	Spalt. v.	Raffination von		
Ausgangsl.	P 1450 Dr. D. 350,6 v. 28,6	P 1450 Dr. D. 350,6 v. 28,6	Krack-B-Mittelöl 189° n P 189 Dieselöl		
Ofen	303/II	308/I	308/II	308/III	308/III
Datum	23/24.7.	3/4.8.	5.8.	9.8.	10.8.
Kontakt	7935	6752	7360	7846	7846
Druck atm	50	50	50	50	50
Temperatur mV	24-25	25-26,5	22	20	20
Durchsatz	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Betr.-Std.	9-32	0-26	12	12	6
<u>Mittelöl</u>					P 189 Dieselöl
Siedegrenzen	200	170	200	200	200
Gew. % v. fl. Anfall	39,1	77,2	-	-	-
spez. Gew. 20°	0,867	0,838	0,826	0,842	0,846
Anilinpunkt	+55,5	+60	+62	+62	+61
% C	87,29	87,08	86,83	86,81	87,14
% H	12,47	13,04	13,00	12,97	12,89
Oetenzahl	43,5	46	-	-	-
Siedebeginn °C	219	175 1)	121 2)	204	200
% -225	-	15	15,5	2,5	3
-250	12,4	40	24	14	13,5
-275	-	64	38	38	37
-300	-	81,5	64	69,5	66
-325	78,2	93	91	91,5	90
-350	96,9	-	98,5	98	98
Endpunkt °C	-	338	350	356	366
%	-	97,5	98,5	99	99
Jodsahl	-	-	1,0	-	-
<u>Boil eröl</u>					
Siedegrenzen	350				
Gew. % v. fl. Anfall	44,1				
spez. Gew. 50°	0,800				
% C	87,42				
% H	12,30				
Winkos. bei 50°	2,04				
" " 80°	1,32				
Stockpunkt °C	+19				
Koketest	0,11				
Flammpunkt °C	190				
n-Asphalt %	Spuren				

1) 2,5 % -200°

2) 9 % +190°

Tabelle 1.

Katalytisches Cracken von Mittel- und Schwerölfractionen aus der dehydrierenden Spaltung von Erdöldruckdestillat^{en} und von Crack-B-Mittelslen, die über DHD-Kontakte raffiniert wurden.

Produkt	v. Ofen 303 II - 350	v. Of. 303 II 350	v. Of. 308 I - 170	v. Of. 308 II	v. Of. 308 III	v. Of. 308 III	F189 Diesel 51
	v. 23/24.7.41 (M'01 aus F1450 Dr. D. >350° K79*5)	v. 23/24.7.41 v. 3/ 4.8.41 Schwerölrückstand F1450 aus Dr. D. 350° K 7935	v. 3/ 4.8.41 v. 5.8.41 (M'01-RH-Stb. (22mV-Raff. aus Dr. D. -350°, M-E'01)	v. 5.8.41 20mV-Raff. aus Crack- B-M'01	v. 18.8.41 20mV-Raff. aus Crack- B-M'01	v. 18.8.41 (20mV-Raff. aus Crack- B-M'01)	(zum 1.)
Temperatur	420°	430°	420°	430°	420°	430°	420°
Pa (Vol/Vol/Std)	1	1	1,2	1	1,2	1	1,2
Dauer (Min)	60	45	60	60	60	45	60
Benzin -170°	36,0	34,5	16,9	16,8	25,0	21,6	19,6
" 170-190°	4,5	5,3	1,2	4,3	2,9	2,5	2,7
Fraktion >190°	44,9	45,6	60,8	70,8	59,3	62,9	63,9
CO ₂	3,3	4,2	3,5	3,8	3,9	4,5	4,5
Gas + Foks 1)	11,3	10,0	17,4	3,9	8,4	8,0	9,0
Hi-Konz (190°)	47,3 %	46,8 %	23,1 %	23,1 %	32,2 %	23,1 %	26,0 %
α-K ¹ /HI-α+K(190°)	26,5 %	26,2 %	53,5 %	26,8 %	30,2 %	33,6 %	37,6 %
α-K ¹ /Std+K(190°) (20,5 %)	(18,1 %)	(18,1 %)	(44,4 %)	(13,4 %)	(20,6 %)	(21,6 %)	(25,0 %)
Hi-Lautg (190°)	0,325	0,35	0,20	0,18	0,285	0,21	0,17
Hi -190°							
Spez Gew	0,733	0,736	0,712	0,712	0,721	0,721	0,712
Artillerie	45	41	31	31	37	37	41
Berlin	24	18,5	29	29	33	33	29
- 70°	21	15,5	23	23	27	27	23
- 100°	11	8,5	13	13	16	16	13
- 150°	7	5,5	9	9	11	11	9
- 200°	4	3,5	5	5	6	6	5
- 250°	2	2,5	3	3	4	4	3
- 300°	1	1,5	2	2	3	3	2

000243

	0,12	0,285	0,21	0,285	0,21	0,285	0,21
B1 -190°							
spez. Gew.	0,732	0,73	0,712	0,729	0,725	0,722	0,714
Anilinpunkt °C	46	42	48	38,2	42,5	39	42
Beginn °C	35	41	38	31	33	29	37
- 70°	21	13,5	29,5	26,5	22,0	31,0	22,5
- 100°	41	33,5	52,5	42,5	39,5	51,0	44,0
- 150°	79	73,5	84,5	58,5	77,5	81,0	77,0
- 180°	97,5	95,5	95,5	90,5	93,5	96,0	95,5
Endpunkt °C	190	194	190	197	195	195	196
Rückst. °C							
spez. Gew.	0,880	0,884	0,903	0,850	0,853	0,850	0,852
Anilinpunkt °C	38	40	61,5	59	55,5	55,5	53,5
Beginn °C	212	213	229	208	222	219	218
- 225°	7,5	8,0	-	14,0	3,5	3,0	2,5
- 250°	29,0	36,0	2,5	44,0	20,5	24,0	22,0
- 300°	74,0	75,0	16,0	85,0	76,5	80,0	79,0
- 325°	87,0	87,0	27,5	92,5	94,5	93,0	93,5
- 350°	94,5	96,0	45,0	96,0	-	-	-
Endpunkt °C	360	360	360/57%	360	340	344	345
spez. Gew. (20°)	0,803	0,805	0,854	0,815	0,807	0,815	0,815
(Anfall)							
B1 -170°							
spez. Gew.	0,725	0,728	0,715	0,720	0,720	0,710	0,725
Anilinpunkt °C	45,5	43,5	44,5	45,5	45,5	42,0	42,0
Beginn °C	64,5	64,5	59,0	66,5	65,0	65,0	64,5
- 70°	37	40	46	30	32	32	39
- 100°	15,5	16,5	23,8	27,5	21,5	32	24
- 120°	40,0	40,0	50,0	53,0	44,0	55	47
- 150°	56,0	58,5	65,5	68,5	61,5	69	63,5
- 170°	86,0	85,0	89,5	90,5	89,0	89	87,5
Endpunkt °C	174	173	170	176	171	173,5	174
Jsd-Zahl	7,9	73,7	8,5	3,0	10,6	35,6	20,4
OS (M)	68	69,7	67,4	78	73	78	75,9
+ 0,12 Pb	85,8	83,87	90,5	-	88,4	-	-
Vers. Nr.	4352	4355	4353	4354	2519	4357	4356

000243

1) C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe, Koks und Manipulations-Verluste während des Versuchs
 2) C₁-C₂ + Koks + Manipulationsverluste.

000243

Tabelle 3.

Raffination von Krack-B-Mittelöl >190° aus P 189 Dieselöl.

Ofen Datum Kontakt		308/II 5.8.12-24 ^h 7360	7.8.8-19 ^h	8.8.16-3 ^h	308/III 6.8.11-24 ^h 7846	7.8.17-4 ^h	9.8.12-21 ^h	10.8.18-1 ^h
Druck atm	Ausgangs-	50	-	75	50	-	-	-
Temp. mV	öl P189	22	20	-	22	20	-	-
Durchsatz kg/ltr./Std.	Diesel-Krack	0,5	-	-	-	-	-	-
chs. Gas/kg Öl	-B-H-Öl	2	-	-	-	-	-	-
Zyklusdauer Std.	>190°	12	-	-	-	-	10	8
Zahl der Regenerationen	v. 5.8.41	36	37	38	0	1	2	3
% Ausbeute an C ₄ -freien Prod.		98,7	99,2	99,8	97,7	99,2	-	-
C ₁ -C ₄		1,0	0,4	0,2	2,3	0,55	-	-
Krs		(0,3)	(0,42)	0	-	(0,25)	0,05	-
Anfall spez. Gew. 20°C		0,847	0,826	0,842	0,836	0,842	0,842	0,846
P. I		+66,5	+62	+66,5	+68,5	+66,5	+62	+61
P. II		-	-	-	+87,7	-	-	-
Beginn °C		242	181	220	200	78	116	204
100°		-	4	-	3	5,5	0,5	-
150°		-	5,5	-	7,5	1,5	-	-
200°		-	10,5	-	8,5	-	-	-
225°		-	17,5	2	13	18	2,5	3
250°		2	24	7,5	6	28	8,5	14
275°		23,5	38	26	28	46	27,5	38
300°		56	64	60	61	70	66	69,5
325°		88	91	85	89	91	90	91,5
Endpunkt °C		353/99	350/98,5	350/98,2	350/98,5	345/97,5	352/98,5	356/99
Zahl		21,9	1,0	1,8	-	-	4,5	-
% C		86,66	86,85	86,65	86,73	87,37	86,66	86,81
% H		13,08	13,00	13,14	13,12	12,80	13,18	12,97
Bemerkungen								Nach Schwefelung d. Kontaktes d. 6- std. Fahren v. P1472 190+10, P471 b. 20mV mit Durchsatz 0,2

000244