

TITLE PAGE

4. Minutes of meeting with American representatives -  
April 4, 1938.

Frame Nos. 371 - 380

4. April 1938 Gtzs/rs

Zurück an

Werkzimmer Dir. Dr. Pier

Besprechungsbericht über

Katalytisches Kracken mit Mr. Sweeney.

Anwesend waren die Herren:

Mr. Sweeney

STANDARD

Dr. Pier,

" Free,

" v. Föner,

" Schneider,

" Michael,

" Simon,

Dipl. Ing. Goetze

I. G. Ludwigshafen,  
Hochdruckversuche.

Sweeney meint, beim katalytischen Kracken und darauffolgenden Hydrieren erhalte man mehr Aromaten und Isoparaffin als beim Arbeiten über 6434. Oktanzahl beim ersten Verfahren 77, beim zweiten 68.

Dr. Pier meint, er könne so ohne weiteres nicht folgen, man müsse darauf achten, daß der Anilinpunkt der b-Produkte richtig liege. Die maximale Oktanzahl werde erhalten, wenn Temperaturen und Konzentration so hoch gewählt würden, daß der Anilinpunkt der b-Produkte gerade an der Grenze liege. Dann gibt Dr. Pier in einer Skizze die Abhängigkeit zwischen Molekulargewicht und Wasserstoffgehalt beim Arbeiten mit 5058, 6434 und beim Kracken im Vergleich zum Ausgangsmaterial an und gibt weiterhin an, daß über 5058 die Aromaten hydriert werden, über 6434 dagegen nicht. Er fragt Mr. Sweeney, ob die STANDARD mit säurebehandelten Tonerden höhere Klopfwerte erhalten hätten.

Sweeney glaubt ja.

136321

Dr. Donath gibt Zahlen für Hydrieren von Steinkohle-Mittelöl bei 600 Atm. und 525°C.

Steinkohle - Hydrier - Mittelöl.

Bedingungen 6134: 600 Atm. und hohe Temperatur

Betriebsbedingungen: 600 Atm. Wasserstoffdruck

Temperatur 525° C

Durchsatz 2,5 kg/Ltr./h

Gas 1,5 cbm/kg total feed

entsprechend 8 Gew.-% on fresh feed

Gasoline ca. 92 %

spezifisches Gewicht 0,788

Initial-boiling-point 53°

29 % - 100°

Final-boiling-point 182 - 360°

Ausgangs-Mittelöl:

Spezifisches Gewicht 0,970

Phenole: 19 %

IBP 192°

FBP 322°

Anilinpunkt -20°

Benzin:

Oktanzahl 82 Research.Methode

23 % Paraffine

44 % Naphtene

31,5% Aromaten

1,5% Ungesättigte KW

Sweeney fragt nach 50%-Punkt des Abtreifers.

Antwort: 203° C, Endpunkt 300° C, 90% bei 280° C.

Diskussion zwischen Dr. Pier und Mr. Sweeney über den Charakter der Produkte beim katalytischen Cracken und beim Hydrieren

Dr. Pier bezweifelt, daß die Produkte beim Hydrieren anders sind als beim katalytischen Cracken. Er möchte annehmen, daß sich die Produkte nur durch den Gehalt an Ungesättigten unterscheiden,

und daß die Reaktion im wesentlichen die gleiche sei.

Sweeney gibt dann in Abhängigkeit von der Siedetemperatur den Refraktionsindex für Normalparaffin, Iso-Paraffin, Olefin und die erhaltenen Gesamtprodukte an a) beim katalytischen Kracken, b) beim thermischen Kracken. Es ist darauf ersichtlich, daß der Gehalt an Aromaten beim thermischen Kracken niedriger ist.

Dr. Pier glaubt aber nicht, daß beim katalytischen Kracken mehr Iso-Paraffine entstehen, als beim Hydrieren. Er möchte sagen, daß beim katalytischen Kracken mit dem gleichen Katalysator (einer variierten Terrana) die gleichen Produkte : Isoparaffine und Aromaten, entstehen wie beim Hydrieren bei 600 Atm. Der einzige Unterschied sei die Ausbeute.

Sweeney meint dazu, das gäbe grosse Aussicht für die Hydrierung.

Dr. Pier meint, er nehme den Kampf mit dem katalytischen Kracken auf.

Es sei noch nicht klar, ob nicht bei 250 Atm. noch mehr erreichbar sei als bei 600 Atm.. Vorläufig noch werden Temperaturen und Partialdruck so gewählt, aus Angst, daß die Katalysatoren abklingen möchten.

#### Katalytisches Kracken.

Sweeney meint, die geschickten I.G.-Kontakte sähen vielversprechend aus.

Dr. Pier: Wir arbeiten jetzt mit einer Kombination Aluminium-Silizium-Tonerde-Silizium.

Sweeney erwähnt verschiedene synthetische Erden, die sie versucht haben, erwähnt aber, dass alle wasserempfindlich, dagegen nicht stickstoffempfindlich sind.

S. fragt, ob Mischen der Trockenkomponente versucht sei.

Dr. Michael: Ja, anfänglich.

Dr. Pier: Jedenfalls sei ausserhalb der Houdry-Patente gearbeitet worden.

Sweeney skizziert den Umfang des Houdry-Patents. In Bezug auf Kosten gibt er an, synthetische Kontakte: 20 c/lb, natürliche Kontakte: 2 - 3 c/lb.

Dr. Free: erwähnt, dass der natürliche Katalysator bei 50 Perioden abklingt. Es werden erzeugt ca. 200 Volumen Benzin pro Volumen Bleicherde und 450 Ltr. pro kg synthetischen Kontakt.

Dr. Pier sagte, die Oktanzahl beim synthetischen Kontakt sei besser.

Sweeney äussert, sie hätten ähnliches gefunden, glauben aber, dass synthetische Bleicherden mehr Butan-Überschuss geben und 50-80% des Kokes der natürlichen Bleicherde. Wenn ein Kontakt gefunden würde, der nur 1/5 des Kokes bildete, der bei natürlichen Kontakten anfällt, könnte viel mehr für diese Katalysatoren bezahlt werden.

Auf Frage Dr. Pier meint Sweeney, die Kosten des katalytischen Krackens im Vergleich zum Hydrieren seien wesentlich günstiger und sogar nach Ansicht der STANDARD niedriger als beim thermischen Kracken. Der Grund sei, dass kein Fuel-Öl gebildet wird, sondern nur Gasöl und Benzin.

Dr. Free gibt im folgenden Vergleichszahlen mit West Texas Öl, synthetischen Kontakt gegen Superfiltrol:

<u>Synthetischer Kontakt</u>	<u>West Texas Gasöl</u>	<u>Superfiltrol</u>
42 Gew.-% Benzin + C <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Durchsatz 0,5 kg/l/h		0,5
Cyclus 1 Stunden-Betrieb		
Regeneration 1 1/2 Stunden		
Temperatur 470°C (gegen 455°C b/Standard)		

Synthetischer Kontakt (Fortsetzung) Superfiltrol

Konzentration an Benzin:

34,3 Gewichts-% + C<sub>3</sub>C<sub>4</sub> 33,5 Gew.-%

(C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>) ca. 5,9 Gew.-%

Oktanzahl: 75 Motor-Meth. 72,5

(7 - 8 Oktanzahlen tiefer, als Standard bekommt)

Wenn der Cyclus 1/4 Stunde bei gleichem Durchsatz bei 1,25 Vol./Cyclus, dann 42 Gewichts-%, Oktanzahl 79.

hierzu Destillationskurven für lange Perioden:

Einspritz-Öl

- 230°

Endpunkt 390° C

50 % 288° C

Anilinpunkt 68,2° C

spezifisches Gewicht 0,862

Siedegrenze 35% - 100° C

B e n z i n

G a s ö l

Superfiltr. u. Synth.

Synth. Sf

ASP 28° C

A.P. 51° C

FB 200° C

Beginn 205° C

- 100° 3 %

- 250° 36 %

- 150° 70%

- 300° 78 %

- 350° 96 %

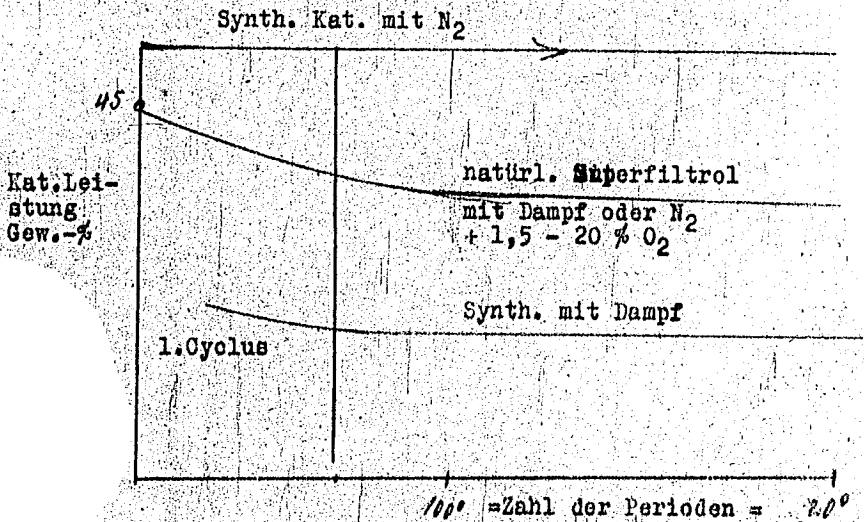
Endpunkt 360°

für Synthet. und Superfiltr.

Sweeney gibt für West Texas Öl an: Durchsatz 1,2 Vol./Vol. bei 1/2-Std.-Periode oder Durchsatz 1 für 0,6 bei 1 Std.-Periode ergibt Oktanzahl 79, Temperatur 850° F. Umwandlung 38-39% stabilisiertes Benzin nach etwa 100 Perioden.

Dr. Pier fragt, ob Vergleiche zwischen den beiden Katalysatoren vorhanden sind.

Sweeney gibt die Kontaktleistung als %-Umwandlung bei natürlichen und synthetischen Katalysatoren bei Regeneration mit Dampf oder  $N_2$ . Beim natürlichen Katalysator fällt die Katalysatorleistung gleichmässig, gleichgültig ob mit Dampf oder Stickstoff regeneriert wird, auf einen konstanten Wert ab. Synthetischer Katalysator, der mit Dampf regeneriert wird, fällt schon beim ersten Cyclus erheblich ab und bleibt dann auf dem niedrigen Wert, dagegen bei einer Regeneration mit Stickstoff bleibt die Leistung über der des natürlichen Kontakts.



Dr. Pier fragt nach Verhalten gepresster Kontakte gegen ungepresste.

Sweeney: In Bezug auf Gewicht seien die gewöhnlichen, ungepressten und in Bezug auf Volumen die gepressten Katalysatoren besser.

Beispiel:

	<u>Stückkatalysator</u>	<u>Pillen</u>
Durchsatz 1,2 Vol./Vol./ Stunde	33 % Benzin	34 % Benzin
Spezifisches Gewicht des Katalysators	ca. 0,6	0,9

Wegen Festigkeit sei es auf jeden Fall empfehlenswert, zu pressen oder zu pillen, praktisch können nur Pillen in Frage. Im Betrieb sei kein Unterschied zwischen stranggepressten Pillen und mit Presse hergestellten. Vielleicht würden die stranggepressten Pillen infolge der Rauhheit (Rasur) nicht so leicht durchoxydiert bei der Regeneration.

Neue Katalysatoren.

Dr. Fior erwähnt Fortschritte bei den synthetischen Kontakten.

Wir haben Wasserglas mit Metallsalzen gefüllt und das Metall mit Säuren herausgelöst, dann hat man mehr Kieselsäure im Kontakt. Beispiel für solche Metallsalze: Fe + Mg. Diese Katalysatoren sind mindestens so gut wie Superfiltrol für Fischerprodukte in Bezug auf die Umwandlung. Oktanzahlen können wir noch nicht angeben.

Sweeney: Silika-Gel, das mit Säure behandelt ist, gibt diese Aktivität nicht; ob es nur auf die Porosität und das Gefüge ankommt?

Sweeney: fragt weiter Hn. Dr. v. Fünor über Herstellung des Katalysators.



Beispiel:

Natrium-Silikat mit  $MgSO_4$  gefällt, gewaschen, getrocknet, mit Salzsäure behandelt, ebenso;

Natrium-Silikat mit  $FeCl_3$

Sweeney fragt, ob sich die Katalysatoren reaktivieren liessen ?  
und mit Verlust ?

Dr. Free: Ja, und ohne Verlust.

Dr. Pier: Das Magnesium braucht nicht mit Säure ausgewaschen zu werden.

Dr. v. Fünér: weiteres Beispiel:

Silika-Gel und Aluminiumlösung fällen mit  $NH_3$ , waschen, trocknen, behandeln mit  $HCl$ , waschen, trocknen, pillen.

Dr. Pier gibt an, anscheinend seien diese Katalysatoren besser nach den vorhandenen Kleinversuchen. Andererseits schein auch Bleicherde, die mit Flußsäure behandelt ist, sehr aktiv zu sein, besonders bei kurzen Perioden, wenn sie ähnlich hergestellt wird, wie bei 6434, also durch Zugabe von 10 % Flußsäure zur Terrana.

Es wird im weiteren über Fischeröl gesprochen.

<u>Sweeney:</u> Haben von paraffinischen Ölen	78 Oktanzahl,
von East Texas	80 "
normal	77 - 82 "
bekommen.	

Dr. Pier: Wir haben die hohen Klopfwerte von paraffinischen Ölen bekommen, aber nicht bei Fischerölen, bei Fischer hatten wir nur 62.

Dr. Schneider: gibt noch einen Versuch mit Silizium-Magnesium-Katalysator 1 : 1 an.

Temperatur 460° C  
 Durchsatz 0,6 Vol./Vol./h  
 4-Stunden-Cyclus  
Ausgangsöl:  
 Siedekurve 200 - 325° C  
Ergebnis:

33 Volumen-% Benzin  
 13 %  $C_3C_4$  zusätzlich  
 1-2%  $C_1C_2$   
 40 - 60 % Ungesättigte im Benzin  
 45 - 50 % -100° C  
 Anilinpunkt 48° C  
 Endpunkt 195° C

Sweeney weist noch auf den Unterschied im Abschneiden des Ausgangsöls hin. Die STANDARD schneidet bei 230° C Anfangssiedepunkt ab gegen 203° C bei uns. Er meint, es läge Gefahr vor, dass ungecracktes Material ins Benzin geht.

Dr.Pier glaubt, dass das bei Fischerölen wenig ausmachen könnte, da praktisch der gleiche  $H_2$ -Gehalt vorhanden ist.

Es wird dann noch weiter über die Frage der Säurebehandlung der künftlichen Bleicherden gesprochen.

Sweeney fragt, ob uns hierüber etwa bekannt ist.

Dr.Pier: Nein.

Sweeney meint, es werde ein Teil, des Fe-entfernen.

Sweeney fragt weiter, ob das Fe, das als  $FeCl_3$  in den synthetischen Katalysator eingeht, mit Säure ganz ausgewaschen wird.

Antwort: Ja.

Über die Frage des Einflusses von Wasser bei der Reaktivierung wird noch gesagt, dass sich 6434 in gewisser Weise ähnlich verhält und von etwa 500° und 600 Atm. scheint das nicht mehr der Fall zu sein.

Sweeney fragt, ob noch Neues auf dem Gasphase-Hydrier-Gebiet vorhanden sei, ausser mit Flußsäure behandelter Terrana (mit Zusätzen)

Dr. Pier erwähnt, FeS und Mo oder W zu Produkten von Aromaten,

Olefine werden damit hydriert, Aromaten dagegen nicht.

Sweeney fragt, ob synthetische Bleicherden mit Flußsäure behandelt worden sind.

Dr. Pier: Ergebnisse sind noch nicht klar.