

TITLE PAGE

16. Status and future of catalytic cracking judged from the impressions won in the United States by Mr. G. Free - June 7, 1940.

Frame Nos. 539 - 545

7. Juni 1940. Fr./Fr.

Katalysatorversuche

La 558

A III 1.

Kat. Kracken.

Stand und Aussichten des katalytischen Krackens,
beurteilt nach den in U.S.A. gewonnenen Eindrücken.

Bei unserem Besuch der Standard Oil Comp. und der M.W. Kellogg Comp. in Juli und August vorigen Jahr, wurde das katalytische Kracken in den Besprechungen am eingehendsten behandelt. Der Grund hierfür liegt in dem vordringlichen Interesse, das diesen Verfahren für die USA sowie diejenigen anderen Länder hat, die über geeignete Ausgangöle, d. s. im wesentlichen H₂-reiche Mittelölfraktionen, verfügen. Die für katalytisches Kracken einzusetzenden Ausgangöle umfassen also einen großen Teil der Öle, die man bisher thermisch zu Motorbenzin aufspaltet.

Unterschied gegen thermisches Kracken:

Es sei kurz erwähnt, daß der Vorteil des katalytischen Krackens gegenüber dem thermischen darin besteht, daß man bei druckloser Arbeitsweise ein Benzin besserer O.Z. (78-80 gegenüber 68-70 nach M.-Methode) und Reinheit erhält. Ein weiterer Vorteil ist der, daß kein schlecht verkäufliches Heizöl (fuel oil) und Teer, sondern ein verhältnismäßig gutes Gasöl (kerosene oil) als Rückstand anfällt, wenn man den Krackrückstand nicht bis zur vollständigen Umwandlung in Benzin, Gas und Koko zurückführt. Für Krackölrückstand der katalytischen Krackung ist der Markt in USA beinahe besser als für Benzin, weil diese Öle in großen Mengen für Hausbrandzwecke verbraucht werden. Bei geeigneten Ausgangölen - vorzugsweise naphthenbasischen in niedrigem Siedebereich - und Kracken bei niedrigen Temperaturen (400-420°C) und kurzen Zyklen (15 Min.) lassen sich gute Mischbenzine für L-Benzin gewinnen.

Den genannten Vorteilen stehen gewisse Nachteile, hauptsächlich apparativer Natur, gegenüber, auf die in diesem Rahmen nicht näher eingegangen werden soll. Es ist aber als sicher anzusehen, daß die Vorteile des katalytischen Krackens (den thermischen gegenüber) größer sind als die Nachteile.

N. T. G.

Technische Verfahren:

Die Entwicklung des Verfahrens hat bereits zu Großanlagen geführt, die, soweit man darüber orientiert ist, zum Teil durchaus zufriedenstellend arbeiten.

1.) In erster Linie ist hier die Houdry-Gruppe zu nennen (Sun Oil Comp., Socony Vacuum und Standard Oil of California). Diese Anlagen arbeiten mit fest angeordneten Bleicherdekatalysatoren, die durch Salzbäder beheizt werden. Die normale Zyklusdauer ist:

10 Min.	Kracken	
5 "	Spülen	< 10 Min. Regenerieren
5 "	Spülen.	

2.) Die M.W. Kellogg Comp. bietet ein Verfahren an, das bei Verwendung synthetischer Si-Al-Katalysatoren ein kontinuierliches Cracken ermöglicht. Der Katalysator wird durch die Crackzone geschleust und in einem besonderen Ofen regeneriert. Eine derartige Anlage wurde in Llandarcy (England) gebaut und betrieben. Diese Anlage hat sich nicht bewährt. Nach Angabe der Kellogg war auf Grund unwichtiger Annahmen der Crackofen kompliziert gebaut worden. Bei Neubauten hofft man zu einwandfrei arbeitenden Anlagen zu kommen. Ein großer Nachteil dieser Arbeitsweise ist der durch das Durchschleusen entstehende Katalysatorverlust. Die Kellogg gab als Verlust 1 % pro Durchgang an, doch beruht diese Angabe auf Labor-Versuchen. Für die Llandarcy-Anlage wurden keine Angaben gemacht, die Verluste scheinen hier noch höher zu sein (2 bis 3 %). Man beabsichtigt, die in Leuna entwickelte Kontakt-Schleuse einzuführen.

3.) Über das von der Universal Oil Products Comp. propagierte Verfahren war nichts Näheres zu erfahren. Aus Veröffentlichungen in Zeitschriften und den bekannt gewordenen Patenten geht hervor, daß synthetische Si-Al-Katalysatoren zur Anwendung kommen. Die Anmeldungen der U.O.P. sind inhaltsgleich mit unseren Katalysatoranmeldungen, aber sämtlich nachgängig.

4.) Die Standard Oil Comp. beabsichtigt ein technisches Verfahren einzuführen, das bei Verwendung pulverförmigen Katalysators eine kontinuierliche Arbeitsweise ermöglicht. Dieses Verfahren unterscheidet sich auch hinsichtlich der eintretenden Reaktionen grundsätzlich von den bisher erwähnten.

Bei fest angeordnetem und durchgeschleustem Katalysator hat man beim Spaltvorgang mindestens 2 Reaktionen zu unterscheiden, die sich nacheinander abspielen, nämlich:

- a) Spaltung von Paraffin in Olefin und Paraffin niedrigeren Mol-Gewichts.
- b) Polymerisation primär entstandener Olefine zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen.

Die Reaktionen verlaufen zeitlich nacheinander und es ist möglich, sie zu trennen (s. Bericht 12 967 I vom 24.5.38). Die Polymerisation tritt besonders leicht am frischen, noch koksreichen Katalysator, d.h. zu Beginn des Crack-Zyklus auf. Bei dem Verfahren von Houdry und Kellog treten beide Reaktionen auf, d.h. man spaltet einen Teil des Ausgangsöls zu Paraffinen und Olefinen im Benzinsiedebereich auf (Primärreaktion) und polymerisiert, besonders zu Anfang des Crack-Zyklus, einen Teil der Olefine zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen (Mittelöl und Koks; Sekundärreaktion). Bei dieser Arbeitsweise hat man es in der Hand, Crackbenzine mit mehr oder weniger hohem Olefingehalt zu erhalten, was besonders im Hinblick auf L-Benzinherstellung wichtig ist.

Das Verfahren der Standard mit pulverförmigem Katalysator arbeitet dagegen so, daß nur die primäre Spaltreaktion eintritt. Infolgedessen erhält man sehr stark ungesättigte Benzine in hoher Ausbeute pro Durchgang bei nur geringer Koksbildung. Für L-Benzingewinnung ist das Verfahren daher ungeeignet.

Auf Einzelheiten der Apparatur kann nicht eingegangen werden, die Versuchberichte enthalten ausführliche Daten.

Die Standard hat für die Entwicklung des Crackverfahrens mit pulverförmigen Katalysatoren, das nebenbei gesagt, eine sehr komplizierte und keinesfalls ideale Apparatur bedingt, zahlreiche Vorarbeiten mit Katalysator-Umlaufschaltungen ausgeführt, die im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen führten wie Cracken mit pulverförmigem Katalysator. Ein Verfahren wird aber auf dieser

Das nicht entwickelt. Immerhin besteht die Möglichkeit vorhandene thermische Krackanlagen mit einer Zusatzeinrichtung für Kontaktaufschlammung zu versehen und dadurch zu Benzinen mit O.Z. 78 - 80 zu kommen.

Ähnlich ist das Leuna-Sumpffase-Verfahren, über das Herr Dr. Kaufmann berichtete. Es arbeitet mit Durchsätzen von etwa 20 bis 30 Vol Öl/Vol Krackschlange/Stunde bei 100 at.

Beurteilung der zukünftigen Entwicklung:

Die bisherige Entwicklung zeigt, daß der Konkurrenzkampf auf dem Gebiet des katalytischen Crackens bereits sehr groß ist und wahrscheinlich in Zukunft noch schärfer wird. Das Verfahren findet in der ganzen Welt stärkstes Interesse und zwar nicht nur bei erdölfördernden Ländern, sondern überall dort, wo Krackanlagen in Betrieb sind. Beszeichnend ist, daß die Regierung der USA (aus politischen Gründen) die Einführung des Verfahrens in Japan zu verhindern scheint. Ich wurde kurz vor meiner Abreise von Japan durch Herrn Bosch gebeten, mit einem leitenden Herrn des Mitsubishi-Konzerns in Tokio (Herr Ino) in den Räumen der Fa. Ahrens u. Co. zusammenszukommen. Am 22. Februar 1940 fand eine kurze Besprechung statt, an der Herr Ino, Herr Bosch, Herr Dr. Münsing und ich teilnahmen. Es ergab sich, daß die Japaner sowohl mit Houdry wie mit der Kellogg Comp. über den Erwerb von Cracklizenzen und den Bau einer Anlage verhandelt hatten. In beiden Fällen war man zu keinem Ergebnis gekommen. Bei Houdry sollte angeblich die Höhe der Lizenzgebühren (genannt wurden \$ 5 000 000) zum Abbruch der Verhandlungen geführt haben. Die Gründe für das Scheitern der Verhandlungen mit der Kellogg wurden nicht genannt, doch hatten wir den Eindruck, daß es den amerikanischen Firmen von ihrer Regierung verboten ist, das Verfahren in Japan auszuführen. Aus diesem Grunde versuchte Herr Ino, mit der I.G. in Fühlung zu kommen und bat darum, Herrn Dr. Pier zu informieren, daß sein Konzern an dem Verfahren interessiert ist. Irrendwelche Angaben habe ich bei dieser Sachlage nicht gemacht und Herrn Ino nur versprochen, seinen Wunsch an Herrn Dr. Pier weiter zu geben. Dies geschah bei meiner Rückkehr nach Lu.

Gegenwärtiger Stand der Arbeiten in USA, Louisa und La.

Die gemeinsamen Besprechungen waren, wie dies Herr Dr. Kaufmann in seinem allgemeinen Bericht bereits erwähnte, mehr anregend und lohnend. Man hatte den bestimmten Eindruck, daß die Standard alles rückhaltlos mitteilte, was sie an Erfahrungen besaß. Die Kellogg ist schwer zu beurteilen; sie drehen, was die chemische Seite angeht, etwas zurückhaltend. Es ist möglich, daß dies nur daran lag, weil sie gegenüber der Standard nur sehr wenig Material hatte. Eigenartig berührte es, daß nur bei der Kellogg nichts gezeigt wurde, während die Standard uns ihre sämtlichen Anlagen zugänglich machte. Herr Mansfeld hat uns allerdings einen Besuch der Panamerican Crackanlage in Texas-City, die von der Kellogg gebaut ist, vermittelt. Die Kellogg gab vor, Heeresaufträge zu haben und keine Besucher in ihre Betriebe führen zu dürfen.

Auf sämtlichen besichtigten Anlagen lief zur Zeit unseres Besuches keine größere Apparatur für katalytisches Cracken oder Hydroforming. In Bayway wurde eine kleine Anlage mit pulverförmigem Katalysator (Superfiltrol) gefahren. Alle anderen Anlagen waren außer Betrieb und teilweise im Umbau.

Die täglich stattfindenden Besprechungen waren für alle Vertragspartner aufschlußreich und lohnend und wickelten sich trotz der anfangs vorhandenen Verständigungsschwierigkeiten dank der einzigartigen Vermittlung von Herrn Dr. Beller (Chemnyco Inc.) glatt ab. Herr Dr. Beller war mit der Materie so gut vertraut, daß er nicht nur Übersetzte, sondern jede Einzelheit, auf die es gerade ankam, dem Sinne nach deutlich und wirkungsvoll zur Geltung brachte.

Wie schon aus den uns bekannten Berichten der Standard hervorgeht, wird das katalytische Crackgebiet intensiv bearbeitet. Schätzungsweise hat die Standard etwa 200 Chemiker hierfür eingesetzt. Das ganze Gebiet ist weitgehend aufgeteilt, sodaß der einzelne Chemiker sich nur mit einem ganz kleinen Spezialgebiet befaßt. Wir hatten daher täglich mit neuen Leuten zu tun. Die Leitung der Besprechungen lag auf den einzelnen Raffinerien dagegen in einer Hand. Die Aufteilung des Gebiets geht beispielsweise so weit, daß Versuche mit und ohne Druck oder mit verschiedenen Ausgangsölen von verschiedenen Spezialisten bearbeitet werden. Trotz der intensiven Bearbeitung jedes Einzelversuchs fehlt es aber oft an einer Zusammenfassung der gemachten Beobachtungen. Daher werden sehr-6-

viele Einzelversuche gefahren und ausgewertet, deren Ergebnis sich voraussagen lassen mußte. Zweifellos bietet aber das von der Standard uns zugänglich gemachte Versuchsmaterial eine sehr wertvolle Quelle für die Ausrichtung unserer eigenen Versuche.

In großen Zügen betrachtet, erfolgt die allgemeine Bearbeitung des Gebietes in Amerika, in Leuna und bei uns in gleicher Richtung und es ergab sich in fast allen Punkten gute Übereinstimmung der unabhängig voneinander gemachten Beobachtungen.

Katalysatorforschung wird nur in Baton Rouge betrieben, in Bayway und Whiting arbeitet man auf diesem Gebiet kaum. Es war überraschend zu sehen, mit wie wenig Systematik hier gearbeitet ist. Man hat sich damit begnügt, die von uns bereits früher angegebenen Katalysatorzusammensetzungen nachzumachen und die Herstellungsweisen abzuwandeln. In gleicher Weise bearbeitet man übrigens auch die Hydrierkatalysatoren. Ernst zu nehmende Vorstöße auf dem Katalysatorgebiet werden anscheinend von der Standard nicht gemacht. Auf diesem Gebiet ist die I.G. zweifellos führend und von der Standard wurde offen erklärt, daß ohne die Zusammenarbeit mit der I.G. die bisherigen Erfolge nicht erreicht wären. Mr. Russell bezeichnete bei dem gemeinsamen monatlichen Erfahrungsaustausch in Bayway im September 1939, an dem die Standardgruppen und die Kellogg teilnehmen und zu der Herr Dr. Boller und ich eingeladen waren, die Arbeiten der I.G. an der Schaffung aktiver, von Houdry freier Katalysatoren als grundlegend und sprach offiziell der I.G. seine Anerkennung für die geleistete Arbeit aus.

Die heutigen Erkenntnisse auf dem Katalysatorgebiet lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen: 1)

- 1.) Alle hochaktiven Katalysatoren enthalten SiO_2 .
- 2.) Die beste Aktivität besitzen die Katalysatoren, die über das saure SiO_2 -Sol durch gemeinsame Abscheidung von SiO_2 und Metallkomponente erhalten wurden.
- 3.) Wirksame Metallkomponenten sind Al und Mg.
- 4.) Al- und Mg-Katalysatoren sind bei richtiger Herstellung von gleich guter Aktivität.

1) Die Angaben gelten für Spaltung von paraffinbasischen Gasölen bei gleichem Umsatz.

- 5.) Die beste Selektivität (bezüglich Benzolabildung) hat der Si-Mg-Katalysator.
- 6.) Si-Al-Katalysatoren liefern im Temperaturbereich 400 - 460° C Benzine mit annähernd gleich guter OZ. (77 - 80 N.-Meth.)
- 7.) Die über Si-Mg-Katalysatoren bei niedrigen Cracktemperaturen (420°) erhaltenen Benzine sinken in der OZ. gegenüber den bei 460° erhaltenen stark ab (von 76 auf 68 N.-Meth.).
- 8.) Si-Mg-Katalysatoren geben Benzine mit weniger Olefinen und besserer Pb-Spfindlichkeit als Si-Al-Katalysatoren. Ihre b-Mittelble sind leichter und haben höheren Anilin-Punkt als die mit Si-Al-Katalysatoren erhaltenen.

gez. Free