

TITLE PAGE

Contr : Vortrag Dr. Pier 25.11.1951. (Abschnitt:
Katalytisches Kreieren).

Concerning Dr. Pier's Lecture.

Frankfurt, 24.11.55

Betr.: Vortrag Dr. P i e r 21.11.1941.

(Abschnitt: Katalytisches Kracken)

Das katalytische Kracken setzt Rohstoffe voraus, die einerseits genügend wasserstoffreich sind, um bei befriedigender Benzinausbeute relativ geringe Koke- und Gasverluste zu geben. Andererseits muß der Siedebereich der Ausgangsöle so gewählt werden, daß unter den Bedingungen der katalytischen Krackung eine völlige Verdampfung gewährleistet ist, da die katalytische Krackung ein Gasphasenprozess ist. Höher siedende Öle erfordern daher eine Vorbehandlung, die den Endsiedepunkt der Krackcharge so weit herabsetzt, daß der zum Katalysator gelangende Ölanteil bei Kracktemperatur gasförmig ist.

Für die Herstellung von L-Benzin sind besonders wertvolle Eigenschaften des Ausgangsöls wünschenswert.

Es liegt in der Natur der Sache, daß bei Krackprozessen ein Teil der Reaktionsprodukte an Wasserstoff verarmen muß. So bildet sich beim thermischen Kracken neben Benzin Teer oder Koks. Beim katalytischen Kracken fällt kein Teer an, sondern man erhält neben Benzin und Gas einen nur wenig olefinischen Krackrückstand (Dieselöl) der keinen höheren Endsiedepunkt hat als das Ausgangsöl. Der sich bildende sogenannte Koka (Hochpolymeres) bleibt auf dem Katalysator haften. Die katalytischen Krackbenzine unterscheiden sich von den thermischen vor allem dadurch, daß sie frei von Diolefinen und daher sehr beständig sind. Immerhin ist ihr Mono-Olefingehalt so hoch, daß sie den Ansprüchen, die an L-Benzine zu stellen sind, nicht genügen. Je nach Höhe des Olefingehaltes muß eine mehr oder weniger starke raffinierende Nachbehandlung erfolgen. Bei der L-Benzinherstellung erstrebt man daher von vornherein ein möglichst olefinarmes Krackrohbenzin.

1941

Die Höhe des Olefingehaltes der Krackbenzine wird nun außer durch die Krackbedingungen auch durch die Zusammensetzung des Ausgangsöls beeinflusst. So geben z.B. naphthenische Ausgangsöle olefinärmere Krackbenzine als paraffinische vom gleichen Siedebereich. Von Bedeutung für den Olefingehalt des Krackbenzins ist weiter der Endsiedepunkt des Ausgangsöls. Erwünscht sind Öle mit nicht zu hohem Siedeende. Bei geeigneter Auswahl der Ausgangsöle sind Benzine mit nur etwa 6% Monoolefinen durch druckloses katalytisches Kracken zu erhalten.

Eine Möglichkeit, auch aus paraffinischen Ausgangsölen olefinarme hochklopffeste L-Benzine zu erhalten, bieten die bei uns ausgearbeiteten Verfahren der katalytischen Krackung unter Druck. Bei diesen Verfahren wird mit oder ohne H_2 -Zusatz, im ersteren Falle aber ohne H_2 -Verbrauch gearbeitet. Sie setzen in der Mehrzahl der Fälle Spezialkatalysatoren voraus und sind, wie das drucklose katalytische Kracken intermittierendes Verfahren.

Die durchschnittlich Ausbeute an L-Benzin beträgt beim katalytischen Kracken von Erdölmittelölen etwa 25 bis 30 Gew.%. Daneben erhält man etwa 5 Gew.% Flüssiggas, 1-2 % un-kondensierbares Gas mit etwa 15 - 20 Vol.% Äthylen, 3 % koksartige Ablagerungen auf dem Katalysator, 10 % Schwebbenzin und 50 bis 55 % gutes Dieselöl.

Eine Rückführung des Krackdieselöls in die Krackanlage ist bei Verarbeitung von Erdölprodukten zu L-Benzin nicht wirtschaftlich, da sowohl die Benzinausbeute wie auch die Qualität erheblich nachläßt. Es ist aber möglich und sogar vorteilhaft, die Krack-Dieselöle schwach aufzuhydrieren und dann erneut katalytisch zu kracken oder die durch spaltende Gasphasenhydrierung in L-Benzin umzuwandeln. Auch kann eine Zerlegung des Krackdieselöls durch selektive Lösungsmittel in paraffinisches Raffinat, das erneut katalytisch gekrackt werden kann und aromatischen Extrakt, der einer Gasphasenhydrierung zugeführt wird, erfolgen.

Das Schwerbenzin ist in vielen Fällen ein hervorragender Sicherheitstreibstoff. Bestimmten Ölen kann die 0% des Schwerbenzinanteils 80 betragen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, das Schwerbenzin einer DHD-Anlage zur Herstellung von Hochleistungskraftstoff zuzuführen.

Die L-Benzine der katalytischen Krackung sind in der Hauptsache isoparaffinisch und als solche nicht zur Herstellung von Hochleistungskraftstoff brauchbar. Dagegen würden sie für Hochleistungskraftstoffe ein hervorragendes Restbenzin abgeben. Als paraffinisches L-Benzin haben sie nach Entfernung der Olefine durch Raffination oder Hydrierung OZ von 75 bis 80, die durch Zusatz von 0,12 % Pb auf 90 bis 92 erhöht wird. Der Gehalt an Aromaten beträgt etwa 15 bis 20 Gew.-%.

Die katalytische Krackung liefert also im Gegensatz zur thermischen Krackung ein gutes, in der Hauptsache isoparaffinisches L-Benzin. Daneben erhält man aber auch nennenswerte Mengen an Krackgasen, die zur i-Oktan- bzw. i-Oktanersatzherstellung wertvoll sind. Die Vergasung besteht in der Hauptsache aus Flüssiggas, das je nach Art des Ausgangsöls 35 bis 80% Olefine enthält und zu etwa 60 % aus C_2 -Kohlenwasserstoffen besteht. Die Butan-Fraktion enthält rund 90 % i-Butan.

Durch Polymerisations- oder Alkylierungsmethoden sind hieraus, unter Einschaltung einer Gasserlegung und gegebenenfalls einer Butan-Dehydrierung, weitere Mengen hochklopfester i-paraffinischer Kohlenwasserstoffe zu erhalten.

Die Gemischpolymerisation (non-selektive Polymerisation von $C_3 + C_4$ -Olefinen) scheidet für die L-Benzinherstellung aus. Man erhält hierbei zwar ein Polymerbenzin mit OZ = 83, doch sinkt dieser Wert nach der Aushydrierung auf 64 ab.

Durch selektive Polymerisation der C_4 -Olefine über H_3PO_4 erhält man dagegen ein Polymerisat, von dem 80 % im L-Benzinsiedebereich liegt (15 % ist dimeres und 5 % polymeres Produkt), das vor der Aushydrierung OZ = 97 und nachher noch OZ = 95 hat.

Ersetzt man die selektive Polymerisation über H_3PO_4 durch die Ca-Polymerisation, bei der n-Butylen und i-Butylen im Molverhältnis mit heißer H_2SO_4 polymerisiert wird, so erhält man ein Produkt mit OZ = 86, die nach Aufhydrierung auf 98 bis 98 ansteigt.

Endlich liefert die Alkylierung von n-Butylen und i-Butan direkt ein gesättigtes Produkt der OZ 90 bis 92, die durch Zusatz von nur 0,04 % Pb auf 100 erhöht wird.

gez. Free