

TITLE PAGE

5. Über die Entwicklung der Crackverfahren. (Nach  
Literatur und eigenen Arbeiten.)  
The Development of the Cracking Process,  
Lecture by Dr. Free.

Frame Nos. 557 - 578

10. Januar 1942 Fr/Eb.

Über die Entwicklung der Krackverfahren.  
(Nach Literatur und eigenen Arbeiten.)

(Referat im Kolloquium am 10.1.1942.)

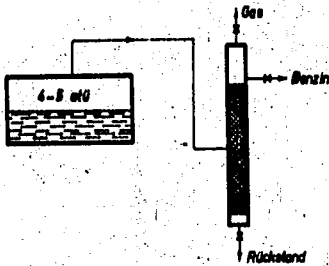
Als im Jahre 1861 ein Arbeiter einer Raffinerie in New Jersey eine Destillierblase für Spindelöl so unaufmerksam bediente, daß er stundenlang mit Rückfluß fuhr, bekam er ein sehr leichtes Destillat, das kein Spindelöl, sondern das damals in allen Raffinerien gefürchtete Benzin war! Damit soll die thermische Spaltung der Erdöle erfunden worden sein. Man hütete sich aber jahrzehntelang, von dieser Zufallserfindung technischen Gebrauch zu machen, weil niemand für Benzin Verwendung hatte und der größte Teil des bei der destillativen Erdölverarbeitung anfallenden Naturbenzins durch Abbrennen vernichtet wurde.

Aus diesem Grunde ging ein vollkommen neues Verfahren nicht einmal in die Patentliteratur ein. Erst etwa 30 Jahre später findet sich ein russisches Patent von Schukoff und Gavrilloff, über die Erdölspaltung und fast gleichzeitig damit 2 amerikanische Anmeldungen, die eine von Dewar und Clark, die andere von Benton über denselben Gegenstand. Aber auch diese Anmeldungen erlangten noch keine technische Bedeutung.

Längere Zeit vor der eigentlichen technischen Einführung der Erdölspaltung zu Benzin hat ein etwas modifiziertes Spaltverfahren größere Bedeutung erlangen können, nämlich die drucklos ausgeführte thermische Zersetzung bestimmter Erdölfraktionen, der von etwa 190 bis 370° siedenden Gasöle zu Ölgas, Teer und Koks. Das an Kohlenwasserstoffen reiche Ölgas diente länger Zeit hauptsächlich, heute noch teilweise unter dem Namen Pintschgaz, zur Beleuchtung der Eisenbahnabteile sowie zum Karburieren von Leuchtgas. Ähnlich wird das, eine Zeitlang als Treibgas für die Zeppe-line benutzte Blaugas hergestellt. Diese Art der Spaltung erfordert aber so hohe Temperaturen, (man tropft das Öl in glühende Kammer ein), daß zu den Spaltverfahren auf Benzin, von denen hier gesprochen werden soll, kaum noch Beziehungen bestehen.

Als mit der Entwicklung des Automobils ein immer größerer Benzinbedarf sich einstellte, wurde es bald nötig, über die natürlichen Benzinquellen hinaus nach neuen zu suchen. Man entsann sich der anfangs erwähnten Zufallserfindung wieder und überhitzte Erölfraktionen durch Destillation unter Druck bei Temperaturen, die zu bevorzugter Benzinbildung führten.

Der Amerikaner Burton schuf im Jahre 1913 die erste technische Krackapparatur. Sie bestand aus einer Druckblase mit anschließender



Burton-Verfahren (1913)

ebenfalls unter Druck arbeitender Kolonne und wurde bei 4-5 at betrieben. Neben einem benzinreichen flüssigen Produkt und Gas bildeten sich größere Mengen Koks, die an den Wandungen der Blase abgesetzt wurden und den Wärmeübergang bald so stark beeinträchtigten, daß der Prozeß nach einigen Minuten schon unterbrochen werden mußte, weil eine Reinigung der Blase notwendig wurde.

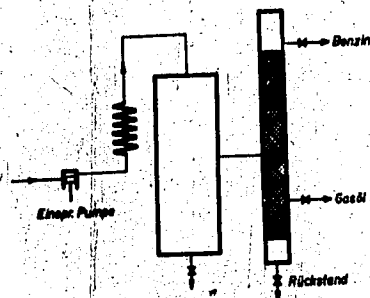
352

Bild 1.

Dieses reichlich unvollkommene Verfahren wurde bald dadurch verbessert, daß man für eine Zirkulation des in der Blase befindlichen Öls während der Druckdestillation sorgte. Dadurch konnte der Koksansatz verzögert und die Betriebszeit verlängert werden. (Isom und Clark; Röhrenbündel unter der Destillierblase mit Propeller bzw. Laufradpumpe).

Bereits 2 Jahre nach dieser ersten technischen Anwendung der Erölspaltung zu Benzin taucht der Apparatyp auf, der sich bis heute erfolgreich behauptet hat.

1915 führte Carlton Ellis das "tube and tank-Verfahren" und fast gleichzeitig Debbe das nach ihm benannte Krackverfahren ein.



Tube and tank-Verfahren

*Abb 2*

temperatur gebracht werden, diese aber erst bei Verlassen der pipe still erreicht haben. Die eigentliche Spaltung findet dann in der nicht mehr beheizten, sondern nur stark isolierten Reaktionskammer (drum, tank, soaken) statt. Durch diese Anordnung wurde die Betriebszeit gegenüber der alten Arbeitsweise ganz erheblich verlängert und das Verfahren erst technisch reif. Mit diesem Apparatetyp beginnt, zusammen mit der wachsenden Automobilproduktion, eine derart stürmische Weiterentwicklung auf diesem Gebiet, daß sie kaum ein Gegenstück hat. Die praktische Bedeutung der Erdölspaltung geht schon daraus allein hervor, daß bereits 1930 fast 40% der gesamten Welt-Benzinproduktion Krackbenzin war. Moderne thermische Krackanlagen haben heute eine Betriebszeit von 3 Monaten, ehe die nicht ganz zu vermeidende Koksbildung in den Destillierröhren einen Ausbau zwecks Reinigung erforderlich macht.

Die thermische Spaltung ist und bleibt aber trotz aller Verbesserungen der technischen Seite ein brutaler Verarbeitungsprozess, der etwa mit der Verkokung oder Verschmelzung der Kohle verglichen werden kann, die Chemie war in ihrer Entwicklung nur als Hilfswissenschaft beteiligt. Man hat durch physikalische Methoden



000561

Gasöl sondern auch das Spaltbenzin (von einem gewissen Punkt an) weiter zu Gas aufgespalten wird, ist es unvorteilhaft, in einem Durchgang die größtmögliche Gasausbeute zu erreichen.

### Benzinausbeute beim thermischen Kracken in Abhängigkeit vom Umsatz

Ertragshöhe Benzinausbeute % a. Einspr.	Menge des zersetzten Benzins % a. Einspr.	Wirkliche Benzinausbeute % a. Einspr.
10%	0,1%	9,9%
20%	0,3%	19,7%
30%	1,0%	29,0%
40%	3,0%	37,0%
50%	9,0%	41,0%

Tabelle 2 zeigt, daß unter bestimmten Umständen mehr als 40% Benzol aus dem Gasöl durch thermisches Kracken gewonnen werden können, wenn die Gasausbeute auf 50% erhöht wird. Diese Gasausbeute ist aber nur durch ein mehrstufiges Kracken zu erreichen, das nicht aufgespaltenes Restöl entweder als Ganzes oder nur den Mittelschmelzteil daraus zusammen mit Leichtöl einer weiteren Aufspaltung zugeführt wird.

### Benzinausbeute vor beginnender Koksbildung bei wiederholtem Kracken von Gasöl

Gasöl (200–350°C)	Spez. Gew. bei 15°	Benzinausbeute vor der Koksbildung
a Produkt	0,830	30%
b "	0,850	24%
c "	0,869	21%
d "	0,898	18%
e "	0,924	12%
f "	0,957	10%
g "	1,029	4%

Die Tabelle zeigt, daß die Benzinausbeute vor der Koksbildung bei wiederholtem Kracken von Gasöl mit zunehmender Spezifischer Gewicht (d. h. mit zunehmender Kohlenstoffzahl) abnimmt. Bei einem Spezifischen Gewicht von 1,029 beträgt die Benzinausbeute nur noch 4%.

(Tab. 2 a.)

### Benzinausbeuten bei verschiedenen Crackverfahren

	Kracken mit minimalem Kokabildung	wie vorher mit niedriger Krackung des Rückstandes	Kracken auf Koks (non residuum)
	1. Masse von Gravity, Spez. Gew. 0,908		
Gas + Verlust	11%	19%	21%
Benzin	35%	50%	53%
Krackrückstand	54%	22%	0%
Koks	0%	9%	26%
	2. Paraffindefinit von Gravity, Spez. Gew. 0,870		
Gas + Verlust	15%	21%	23%
Benzin	50%	56%	57%
Krackrückstand	35%	16%	0%
Koks	0%	7%	20%

Tabelle 4

eine Abart des Labbe-Verfahrens.

Es wurde schon einmal gesagt, daß man neben der Fraktionierung auf Benzin, Gas und Koks, die unter dem Namen "non residuum" bezeichnet, auch ein Paraffin, Gas und Teer (non residuum) erhält. den Teer dann in bestimmten Zeitabständen (unter Vakuumfraktionierung oder Perflash-Verfahren) 1931

man den Teer bis zu einer bestimmten Höhe in der Kammer anstehen, die man

abzieht, so spricht man von "low level"-Verfahren; zieht man dagegen so schnell ab, daß sich keine Teermengen in der Kammer ansammeln, so arbeitet man nach dem "no level"-Verfahren. Die zweckmäßige Wahl des einen oder des anderen Verfahrens hängt ganz davon ab, welche Produkte man vorzugsweise erzeugen will. Je schärfer gefahren wird, um so mehr Gas und Koks wird gebildet, um so besser und aromatischer werden aber auch die Benzine.

Wählt man nun andererseits die Spaltbedingungen so milde, daß eine Benzinbildung möglichst unterbleibt, so kann man die schweren Ölanteile, also die großen Moleküle, die verhältnismäßig leicht spaltbar sind, zu einem beträchtlichem Teil in Mittelölanteile, d.h. Gasöl und Kerosin umwandeln. Bei einer solchen Fahrweise, die als Viskositätsbrechung bezeichnet wird, bildet sich naturgemäß auch nur wenig Gas. Dieses Verfahren hat u.a. als Vorstufe für Benzinierungsverfahren erhebliche Bedeutung. Es spielt z.B. bei der Herstellung von Fliegerbenzin durch katalytisches Cracken eine nicht unerhebliche Rolle.

In die Reihe dieser unter milden Bedingungen arbeitenden Verfahren gehört auch das "delayed coking". Hierbei führt man die aufgeschwemmte Schweröl in niedrig beheizte Fokskammern und läßt es

durch tagelangen Aufenthalt darin unter möglichster Vermeidung einer Benzin- und Gasbildung die Mittelstücke und Rohre übergehen.

In neuerer Zeit ist in den USA ein thermisches Spaltverfahren zu großer Bedeutung gelangt, das mit erhöhten Spalttemperaturen gegenüber den normalen Verfahren arbeitet. Bei der normalen Fraktionierung arbeitet man im Temperaturbereich zwischen etwa 420 und 400°, da höhere Temperaturen zu unwirtschaftlicher Aufspaltung in Gas führen. Die bei hoher Temperatur unter Druck erzeugten Benzine werden allerdings aromatenreich. Man kann nun die Gasbildung bei erhöhter Temperatur beträchtlich senken und aromatisches Benzin erzeugen, wenn man bei Kracktemperaturen von über 500° in Gegenwart großer Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe krackt. Durch den gasförmigen Anteil der Charge wird die Turbulenz der Strömung bedeutend vergrößert und gleichzeitig der Taupunkt der Charge so weit heraufgesetzt, daß sich kein Wandkondensat in den Spaltrohren bilden kann, welches sonst sofort verkoken würde. Die hohe Temperatur bewirkt weiter eine Aufspaltung des zugesetzten Propan- und Butans und der gleichzeitig vorhandene Druck eine anschließende Polymerisation der Spaltstücke zu Benzin, wodurch die Ausbeute weiter verbessert wird. Dieses Verfahren, das als "Polyform-Verfahren" neuerdings in die Technik eingeführt wurde, ist in USA bereits zu beachtenswerter Bedeutung für die Aromatenherstellung gelangt. Es stellt also eine Kombination von thermischer Krackung und "gas reversion" dar.

Krackapparaturen, die ohne "Säcker", also nur mit Krackschlangen arbeiten, sind die "Winkler-Koch"- und "Carburenlager". In diesen Anlagen wird die Krackung in besonderen Röhren der Anlage bis zum Ende durchgeführt. Ein zu weitgehendes Aufkracken vermeidet man durch Zusatz von kaltem Frischöl. Winkler-Koch-Anlagen sind in Rußland ziemlich verbreitet.

Die besprochenen Spaltverfahren werden fälschlicherweise oft als Flüssigphaseverfahren bezeichnet, in Wirklichkeit arbeiten sie in Mischphase. Um ein Absetzen der flüssigen Anteile an den Rohrwänden zu vermeiden, ist die Aufrechterhaltung turbulenter Strömung in den beheizten Schlangen von größter Wichtigkeit für die



Einhaltung einer möglichst langen, ununterbrochenen Betriebszeit der Anlagen.

Der Vollständigkeit halber wäre noch etwas über die thermischen Spaltverfahren in reiner Gasphase zu sagen, die nicht die Bedeutung erlangt haben wie die Verfahren, die in Mischphase arbeiten. Immerhin werden sie technisch ausgeführt. Sie sind unter dem Namen TVP-Verfahren (true vapor phase) bekannt. Sie arbeiten in der Hauptsache drucklos bei Temperaturen von über  $600^{\circ}$  und liefern stark olefinische Benzine. Ihre Entwicklung ging ebenfalls von den USA aus. Die als Gyro-Verfahren bezeichnete Gasphasenspaltung benutzt übrigens zusätzlich einen Katalysator und zwar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

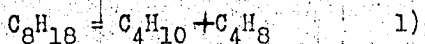
Es mag von Interesse sein, daß die Ruhrchemie eine zeitlang die Produkte der Fischer-Synthese nach einem Gasphasenverfahren auf Autobenzin krackte. Die Arbeitsweise scheint heute verlassen zu sein.

Damit ist das Gebiet der thermischen Ölsplattung, soweit die technische Seite in Betracht kommt, in großen Zügen gekennzeichnet. In ähnlicher Weise wie die Druck-Wärmespaltung von Mittelölen wird auch das Reforming (Umwandlung) von wenig klopfesten Schwerbenzinen in leichter siedende und klopfeste Benzine durchgeführt. Wegen der schweren Spaltbarkeit dieser Fraktionen arbeitet man hier mit relativ hohen Temperaturen von über  $500^{\circ}$  und nur in geradem Durchgang. (ohne recycling).

Neuere große Spaltanlagen stellen meist Kombinationen von Ölsplattanlagen und Reforminganlagen dar. In vielen Fällen wird als dritte Arbeitsweise auch noch die Viskositätsbrechung durchgeführt. Da alle diese verschiedenen Verfahren bestimmte optimale Temperaturbereiche haben, enthalten solche kombinierten Anlagen bis zu 4 Spaltschlangen, die alle bei verschiedener Temperatur fahren. Nach steigender Temperatur gestaffelt hat man 1 Schlange für Viskositätsbrechung, 1 für die Spaltung von schwerem Gas-Öl zu Benzin 1 für die Leichtölsplattung zu Benzin und 1 für das Reforming. Diese sogenannten "multicoil Anlagen" stellen das modernste dar, was es heute auf dem thermischen Spaltgebiet gibt.

Was die chemische Seite des Spaltprozesses angeht, so findet die strenge einfachsten formelmäßigen Ausdruck im Zerfall eines

Paraffin- oder Olefinmoleküls in ein niedriger molekulares Paraffin und Olefin bzw. in 2 niedriger molekulare Olefine.



Die Umkehrung der Formel 1 gibt die Bruttoformel der Alkylierung, die der Formel 2 die der Polymerisation. Während der Spaltvorgang endotherm ist, sind Alkylierung und Polymerisation exotherme Reaktionen. Wie die Polymerisation leichter eintritt als die Alkylierung, so ist auch die Olefinspaltung leichter als die des entsprechenden Paraffins. Daß der Spaltprozeß indessen nicht nur in der angedeuteten Weise vor sich geht, läßt sich bereits aus der großen Zahl verschiedener Spaltprodukte schließen, die schon bei der Spaltung reiner Kohlenwasserstoffe auftreten, und die von Wasserstoff bis zum freien Kohlenstoff fast alle Zwischenglieder umfassen.

Thermodynamisch am wahrscheinlichsten ist die Aufspaltung eines Paraffinmoleküls in das größtmögliche Olefin + kleinsten Paraffin und hieraus erklärt sich das Vorherrschen von Methan in den Spaltgasen. Am ungünstigsten erscheint die Bildung kleiner Olefine von gleicher Kettenlänge der zu spaltenden Paraffins und von Wasserstoff, selbst die Bildung eines kleinen Olefins neben großem Paraffin hat sehr Wahrscheinlichkeit. Für die Viskositätsberechnung, die von großmolekularen Kohlenwasserstoffen abhängt, ist es von Wichtigkeit, daß die Viskosität eines Moleküls mit der Länge der paraffinischen Kette zunimmt. Wenn auch bei den großmolekularen Kohlenwasserstoffen die Abspaltung endothermer Gruppen thermodynamisch begünstigter ist als der Kettenbruch, so ändert sich dies sofort bei Anwendung von Druck, der auf Grund des Gesetzes von Le Chatelier die Spaltung zu Gunsten der Spaltungsprodukte verschiebt, die den geringsten Dampfdruck besitzen und das sind die Produkte, die bei zentralen Bruch entstehen. Daß neben den Spaltungen auch Polymerisationen und Kondensationen sowie wahrscheinlich auch Alkylierungen eintreten, ist erwiesen, allerdings handelt es sich hierbei um Sekundärreaktionen, die eine vorangegangene Aufspaltung zu Olefinen zur Voraussetzung haben.

Die thermischen Spaltbenzine sind gegenüber den Naturbenzinen im allgemeinen klopffester, besitzen aber ungesättigten Charakter. Außer Monoolefinen mit vorzugsweise endständiger Doppelbindung enthalten sie auch Diolefine. Die Krackbenzine erfordern in allen Fällen eine gründliche Raffination, die insofern nicht ganz einfach ist, als mit den für Naturbenzin üblichen Raffinationsmitteln große Substanzverluste entstehen können. Man hat deswegen für die Spaltbenzine eine eigene Raffinationstechnik schaffen müssen. Auch die Einführung der Inhibitoren wurde durch diese Benzine veranlaßt. Ein besonderes Problem bildet die Entfernung des Schwefels bei manchen Spaltbenzinen. Infolge der bei ihrer Entstehung vorherrschenden hohen Temperatur können manche Schwefelverbindungen, die in den Ausgangsölen vorhanden sind, in thiophenartige Körper übergehen, deren Entfernung aus den Benzinen oft sehr schwierig und manchmal fast unmöglich ist. Als Fliegerbenzine kommen thermische Krackbenzine nicht in Betracht.

Nachstehende tabellarische Zusammenstellung gibt zusammenfassend die einzelnen thermischen Spaltverfahren in ihren Hauptunterscheidungsmerkmalen und Ausbeuten wieder.

Tabelle 5.

E=200°

Verfahren:	Temp.	Druck	(b. Rohöl- 0% verabt)	Material
Delayed coking	420-435° (Kokskammer)	0,25° (Kokskammer)	60	Rückstände
Visk. Brechen (Therm).	425-480°	15 at.	ca. 60	"
Therm. Kracken	460-500°	15-85	68	get. Rohöl, Gas
Reforming	480-530°	75	85 <sup>x)</sup>	Schweröl bin
Polyforming	480-550°	40-75 at.	72-74	" ble. Schwer- öl + Gas
TVI	600°	0	62-64	Syntheseprod. Fischer.

x) Schwerbenzin Verarbeitung.

Ausbeuten ( für reduced crude) <sup>1)</sup>

Verfahren	% Benzin	% Restöl	% Koks	% Gas
Delayed coking	18	65	13	4
Visk.-Brechen	3	93	3	1
Therm. Kracken				
a) residuum	50	32	--	18
b) non residuum	60	--	21	19
Reforming (x)	65	8	--	27
Polyforming	56	31	--	13
TVP xx)	75 <sup>xxx)</sup>	keine Angaben.		

Katalytische Verfahren.

Die Entwicklung und Durchbildung der thermischen Ölspaltung erfolgte nahezu 100%ig in den USA. Es wirkt etwas befremdend, daß in einem Lande, das über fast sämtliche Typen von Ölen, vom wasserstoffreichen bis zum wasserstoffärmsten verfügt, nur ein Verarbeitungsgang, der für alle Ölartern im Grunde derselbe ist, gefunden und durchentwickelt wurde, der aber, trotz aller technischen Weiterentwicklung reichlich primitiv ist und unabhängig vom Ausgangsmaterial immer das gleiche, nicht sehr hochwertige Benzin erzeugt. In den USA wurde bis vor kurzer Zeit nur Erdöltechnologie aber keine Erdölchemie betrieben. Der Übergang zur wissenschaftlichen Erdölchemie ging von Deutschland aus und soweit er die Spaltung betrifft, 100%ig von hier, vom Hochdruck aus. Dabei wurde das Problem der Ölspaltung so total gelöst, daß auf diesem Gebiet grössere Überraschungen kaum noch zu erwarten sind. Die katalytische Hochdruckhydrierung in der Gasphase stellt chemisch gesehen die vollkommenste Art der Umwandlung der Öle in Benzin dar, denn kein anderes Verfahren kann so schonend und verlustlos arbeiten.

x) Schwerbenzin Verarbeitung

xx) Verarbeitung von Fischer-Syntheseprodukt

xxx) Übersiedegerichtetes Benzin, spez. Gew. = 0,710 bei  $t = 197^{\circ}$

1) Rohöl ohne Benzin und Kerosinanteile;  
Siedebeginn etwa  $325^{\circ}$

und ist so unabhängig von der Art der zur Verfügung stehenden Öle wie dieses. Es gestattete erstmalig die nahezu völlig Umwandlung jedes beliebigen Mittelöls in hochwertigste Benzine. Die Hoch-

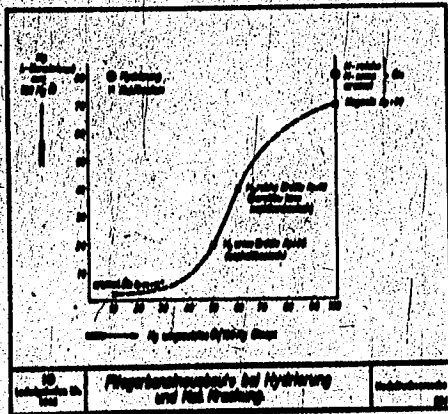


Bild 3

vorbeugte. Angesichts dieser Erfolge war nichts anderes zu erwarten, als daß ein derartiges Verfahren die Blicke der ganzen Welt auf andere katalytische Spaltmöglichkeiten lenken mußte.

Der Franzose Houdry griff ein Verfahren wieder auf, das patentiert war, aber nie zu technischer Anwendung gelangen konnte, nämlich die Spaltung von Ölen durch Wärmebehandlung in Gegenwart von Bleicherden. Es wurde von ihm so abgeändert, daß die Spaltung nicht wie früher vorgesehen in einer Destillierblase, sondern in einer Apparatur, die den thermischen Spaltanlagen ähnlich ist, zur Durchführung kam. Statt der leeren Reaktionskammer benutzt Houdry eine Katalysatorkammer, die mit Bleicherdeformalinen gefüllt ist. Das Verfahren hat bekanntlich die unangenehme Eigenschaft, daß sich die Bleicherde nach kurzer Zeit mit koksartigen Ablagerungen bedeckt und für die Weiterverwendung zu unwirksam wird. Houdry umgeht diese Schwierigkeit dadurch, daß er die Krackung unterbricht, wenn die Bleicherde unwirksam wird. Die koksartigen Ablagerungen beseitigt er dann durch Abbrennen.

Waren für die thermische Spaltung 3 Faktoren maßgebend, nämlich Temperatur, Druck und Verweilzeit, so konnte durch Einführung dieser katalytischen Krackung der Druck wegfallen und die

druckhydrierung führte nicht nur erstmalig erfolgreich Katalysatoren für die Spaltung in die Technik ein, sie lieferte überdies das erste und bis heute einzige kontinuierliche katalytische Spaltverfahren, indem sie durch Zugabe von Wasserstoff bei der Spaltung das Auftreten reaktionshemmender Stoffe beseitigte und einer Verarmung des nicht gespaltenen Restöls an Wasserstoff

alte Krackapparatur wesentlich verbessert werden.

Ein weiterer Vorteil des Houdry-Verfahrens besteht darin, daß der Umsatz zu Benzin in ~~geradem~~ Durchgang gegenüber der thermischen Krackung bedeutend vergrößert wird. Wie bei der thermischen Spaltung gezeigt wurde, geht man hier nicht über Umsätze von 20 bis 30 % hinaus, um kein Spaltbenzin nachträglich in Gas umzuwandeln. Bei der katalytischen Spaltung über Bleicherden erreicht man in geradem Durchgang bei Temperaturen von nur  $450^{\circ}$  Umsätze bis zu 40%. Von ganz anderer Art wie beim thermischen Cracken ist auch der Rückstand der katalytischen Krackung. Sowohl der thermische wie der katalytische Spaltprozess bewirken eine Auseinanderziehung der Siedekurve des Ausgangsöls. Während aber der flüssige Anfall der thermischen Krackung eine Verschiebung der Siedekurve nach unten und nach oben erfährt, indem vom Trockengas bis zum kokeartigen Asphalt alle Arten von Umsetzungsprodukten in kontinuierlicher Folge darin vorkommen, hat der flüssige Anfall der katalytischen Krackung einen Endsiedepunkt, der meist sogar etwas tiefer liegt als der des Ausgangsöls. Bei Verarbeitung wasserstoffreicher Mittelöle durch katalytische Spaltung erhält man demnach neben dem Benzin nur noch eine einzige Ölfraction im Siedebereich und in der Qualität der Dieselöle, also 2 Produkte, von denen das eine, der Rückstand, nahezu den gleichen Wert hat wie das Ausgangsöl, das andere aber, das Benzin, bedeutend wertvoller geworden ist. Würde man aus dem bei gleichem Umsatz zu Benzin anfallenden Rückstand der thermischen Krackung die Mittelölfraction heraus schneiden, so wäre sie qualitätsmäßig so schlecht, daß sie als Dieselöl nicht zu verkaufen ist.

Ein erheblich großer Vorteil der katalytischen Krackung besteht hinsichtlich der Benzinqualität. Katalytische Spaltbenzine bilden vorzügliche Grundbenzine für Fliegerkraftstoffe, sind also ganz anders zu bewerten als thermische Spaltbenzine. Sie sind frei von Diolefinen und ohne Rücksicht auf das Ausgangsöl immer schwefelarm. Sie machen dadurch eine raffinierende Nachbehandlung, bei der größere Verluste eintreten können, überflüssig. Ihr Klopffwert liegt, selbst nach Entfernung oder Aufhydrierung der darin vorhandenen unschädlichen und beständigen Monoollefine 10-12 Punkte höher als bei thermischen Spaltbenzinen. Ihre Bleiempfindlichkeit

ist unter Berücksichtigung der vorhandenen Aromaten als gut zu bezeichnen. Im Überlademotor zeigen sie besseres Verhalten als die entsprechenden Hydrierbenzine. Hervorzuheben ist der oft nur ganz geringe Abfall der OZ in den Fraktionen  $> 150^\circ$  der katalytischen Krackbenzine, hauptsächlich eine Folge des in diesen Fraktionen vorhandenen hohen Aromatengehalts. Dieses Verhalten zeigen ausgeprägt allerdings nur die katalytischen Krackbenzine, die aus naphthenischen Ölen gewonnen sind. Paraffinbasische Eröle liefern Krackbenzine, die in den oberen Fraktionen merkbar in der OZ abfallen und das rein paraffinische Kogasin liefert Benzine, deren obere Fraktionen ausgesprochen schlecht sind. Hieraus geht hervor, daß für den Aromatengehalt der katalytischen Krackbenzine die Zusammensetzung des Ausgangsöls von wesentlicher Bedeutung ist.

Alles über die Produkte der katalytischen Krackung gesagte gilt bereits für Bleicherdekatalysatoren. Die erstmalig hier im Hochdruck entwickelten und dann von den Amerikanern überhommenen synthetischen Katalysatoren bedeuteten einen großen Fortschritt. Der erste, von Dr. Michael herausgebrachte, technisch brauchbare synthetische Katalysator für die drucklose Spaltung war bereits bedeutend spaltaktiver als die besten Bleicherden. In seiner Herstellung war er einfach und billig. Er enthielt Kieselsäure und Aluminiumoxyd im Gewichtsverhältnis 2:1 und hatte damit schon die Zusammensetzung, die sich bis heute, nach unseren Erfahrungen mit eigenen und fremden Katalysatoren des gleichen Typs, als die beste und zweckmäßigste erwiesen hat. Sein Spaltoptimum lag mit  $450$  bis  $460^\circ$  im Temperaturbereich der Bleicherde. Die mit ihm erhaltenen Benzine waren in der OZ um etwa 2 Punkte besser als die mit besten Bleicherden erhältlichen. Auch lieferte er Benzine niedriger Jodzahl als Bleicherde.

Durch Aufsuchen der günstigsten Füllungs- und Weiterverarbeitungsmethoden konnte dann in Zusammenarbeit mit Dr. v. Pünier der Si-Al-Katalysator im Laufe der Zeit noch spaltaktiver gemacht werden, wobei sein Temperaturoptimum von  $450-460$  auf  $300-420^\circ$  gesenkt werden konnte. Gleichzeitig damit wurde eine Temperaturunempfindlichkeit bei der Regeneration erreicht, die die Anwendung von Regenerationstemperaturen in Höhe von  $650^\circ$  gestattete, eine Eigenschaft, die für schnelle Durchführung der Regeneration von

von größter Wichtigkeit ist. Bleicherden vertragen höchstens 550° ohne erhebliche Dauerschäden. Um einen möglichst ungehinderten Gasdurchgang durch den Ofen zu gewährleisten, wurde darauf geachtet, daß der Katalysator bei unvermindert hoher Aktivität formbar und fest blieb, eine Forderung, die wegen der schlechten Backeigenschaft der aktiven  $\text{SiO}_2$  nicht leicht erfüllbar war. Alle anderen uns bisher bekannt gewordenen Si-Al-Katalysatoren können nur in stückiger Form und meist nur in kleiner Korngröße hergestellt werden.

Unabhängig von dieser Entwicklungsrichtung wurde von Dr. Schneider, ebenfalls in Weiterführung der Arbeiten von Dr. Michael ein äußerst aktiver Si-Mg-Katalysator entwickelt, der bei hoher Spaltung sehr geringe Vergasung zeigt und wenig temperaturempfindlich ist.

Bis vor kurzer Zeit galt es als Regel, daß ein aktiver Spaltkatalysator  $\text{SiO}_2$ -haltig sein mußte. Zu Anfang des vorigen Jahres konnte aber bei uns, m.W. erstmalig gezeigt werden, daß HF-behandelte  $\alpha$ -Tonerden die gleiche Spaltaktivität besitzen wie beste synthetische  $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren.

**Kat. Kracken von Elwerather Dieselöl**

Katalysator	K 4752	$\alpha$ -Tonerde + 10% HF	$\alpha$ -Tonerde
Temp.	420°	420°	420°
Durchsatz	1	1	1
Dauer (Std.)	1	1	1
% Benzin (E-190°)	32,7	33,6	3,0
% Krack-Nöl	57,1	52,0	96,0
% $\text{C}_3\text{C}_4$	4,3	6,7	1,0
Gas + Koks + Verl.	5,9	7,7	

Tabelle 6

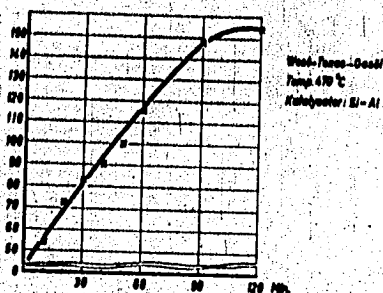
Während die HF-Behandlung aktiver Tonerden stark spaltaktiv



Katalysatoren für druckloses Kracken liefert, sind die HF-behandelten Bleicherden für die drucklose Spaltung bedeutend schlechter geeignet als die nicht mit HF angeätzten. Bei der hydrierenden Spaltung hat bekanntlich die HF-Behandlung von Bleicherden zu noch nicht übertroffenen Katalysatoren geführt. Um diesen scheinbaren Widerspruch aufzuklären wurden Spaltversuche mit HF-behandelter Bleicherde mit und ohne Anwendung von Druck sowie ohne und mit Wasserstoffzugabe gemacht. Hierbei stellte sich heraus, daß die Spaltaktivität angeätzter Bleicherden, die im drucklosen Gebiet selektiv schlecht ist und bei Zugabe von Wasserstoff hier noch weiter verschlechtert wird, bei Steigerung des Wasserstoffdruckes über 30 at hinaus stark verbessert wird. So erhält man bei 50 at und  $H_2$ -Partialdrücken von etwa 95 % Spaltleistungen, die fast höher sind als die, die drucklos mit den besten Spezialkatalysatoren erzielt werden. Gleichzeitig geht die Vergasung erheblich zurück. Unter diesen Bedingungen macht sich auch die günstige Wirkung eines  $H_2S$ -Zusatzes bemerkbar, der bei Drücken unter 30 at sonst spaltungshemmend wirkt, also ausgesprochen als Katalysatorgift in Erscheinung tritt. Bei einer solchen Fahrweise wird noch kein Wasserstoff verorauht, das Spaltbenzin ist ziemlich olefinhaltig und die b-Mittelöle haben tiefere Anilinpunkte als das Ausgangsöl. Die Katalysatoren setzen daher auch bald Koks ab und müssen nach etwa 1 Stunde regeneriert werden. Leider wird durch die wiederholte Regeneration der HF-Gehalt des Katalysators stark vermindert, sodaß seine Wirksamkeit bald verloren geht. Steigert man den  $H_2$ -Druck weiter bis auf einige 100 at so kommt man, wie bekannt, in das eigentliche Hydriergebiet, in dem man mit nicht mehr abklingendem Katalysator hydrierend spaltet. Im Gebiet der katalytischen Krackung haben die HF-behandelten Bleicherden bisher also nur eine geringe Lebensdauer, die ihre technische Anwendung hier z.Z. noch ausschließt.

Für die katalytische Krackung ist es kennzeichnend, daß jeder Katalysator während der Krackperiode infolge Koksablagerung ziemlich schnell an Wirksamkeit verliert. Dadurch wird man gezwungen entweder intermittierend zu arbeiten oder aber den kokshaltigen Katalysator laufend durch frischen zu ersetzen. Durch diese Eigenart ist das katalytische Kracken auch scharf von der Hydrierung

unterschieden. Während man die Güte eines Hydrierungskatalysators neben seiner praktisch unveränderlichen Spalt- und Hydrieraktivität nach seiner Gesamtlebensdauer eindeutig beurteilen kann, kommt bei den Krackkatalysatoren noch ein anderes Moment für die Beurteilung hinzu, nämlich die mit ihm erzielbare Länge der einzelnen Krackperiode. Die Hydrierung liefert mit einem geeigneten Katalysator bei einem bestimmten Ausgangsl monats- selbst jahrelang ununterbrochen eine Benzin unveränderlicher Qualität bei fast gleichbleibender Leistung. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der katalytischen Krackung. Von Beginn des Krackzyklus an ändern sich Menge und Qualität des Benzins infolge der wachsenden Koksablagerungen fortlaufend, bis man schließlich, nach etwa 2 Stunden, eine konstant bleibende Benzinleistung und eine konstant bleibende Benzinqualität erreicht. Der Umsatz ist aber zu diesem Zeitpunkt bereits erheblich zurückgegangen. Will man daher auf eine bestimmte Benzinqualität hinarbeiten, dann muß man sich auf eine ebenfalls für den jeweils verwendeten Katalysator bestimmte Zyklusdauer festlegen. Dies gilt ganz besonders im Hinblick auf den Olefingehalt des katalytischen Krackbenzins, ist also für die Herstellung von Fliegerbenzin von großer Wichtigkeit. Es hat sich gezeigt, daß mit wachsender Länge des Krackzyklus der Olefingehalt des Krackbenzins zunimmt, eine Tatsache, die für alle Krackkatalysatoren Gültigkeit hat. Die absolute Höhe des Olefin-



Abhängigkeit der Jod-Zahl von der Zyklus-Länge.

Bild 4

Bleicherden hergestellte Krackbenzine müssen auch in Amerika immer einer Nachraffination unterzogen werden, wenn sie den Fliegerbenzinanforderungen genügen sollen.

gehalts eines Krackbenzins ist von der Art des Katalysators stark abhängig. Hier zeigen sich auch die synthetischen Si-Al-Katalysatoren den Bleicherden überlegen, da sie Benzine liefern, die ohne Raffination z.B. den Anforderungen, die in Amerika an Fliegerbenzine gestellt werden, gerecht werden. Die Jod-Zahlen der mit diesen Katalysatoren hergestellten Fliegerbenzine sind allerdings für deutsche Anforderungen immer noch zu hoch. Über

Beim katalytischen Kracken auf Fliegerbenzin arbeitet man mit Zyklen von maximal etwa 15-20 Minuten Dauer, bei Krackung auf Autobenzin erhöht sich die Zyklusdauer auf 30-60 Minuten. Da die Großanlagen elektro-automatisch gesteuerte Ventile haben, ist die jeweilige Länge der Krackzyklen so lange ohne Bedeutung als sie in keinem zu ungünstigen Verhältnis zur Länge der Regenerationsperiode stehen.

Der Olefingehalt der Krackbenzine wird durch die Polymerisationsfähigkeit der Krackkatalysatoren bestimmt. Bei der Krackung von Erdölen findet primär ein Zerfall in hauptsächlich paraffinische und olefinische Bruchstücke statt. Die Katalysatoren wirken aber außerdem polymerisierend auf die olefinischen Bruchstücke im Benzin und Krackgas, vielleicht oder wahrscheinlich auch alkylierend. Alle Reaktionen finden am frischen Katalysator am leichtesten statt. Mit zunehmender Koksablagerung geht zuerst die Polymerisationsfähigkeit zurück, später erst die Spaltfähigkeit. Infolgedessen erhält man mit frischem Katalysator, also zu Beginn des Krackzyklus olefinarme Benzine.

Die mehr oder weniger olefinische Natur der Krackbenzine ist aber nicht nur von der Zykluslänge abhängig, sie wird von der Kracktemperatur ebenfalls beeinflusst und zwar sinkt der Olefingehalt mit der Kracktemperatur. <sup>(Bild 5)</sup> Auch die Beschaffenheit des Ausgangsöls nach Zusammensetzung und Siedeverhalten beeinflusst den Olefingehalt des Krackbenzins. Naphthenische Mittelöle liefern olefinreichere Benzine als paraffinische, das rein paraffinische Kogasin gibt Benzin mit 50 % Olefinen, die olefinische Zwischenprodukte der Schmierölsynthese, (Dr. Christmann, Bueren) die hervorragende Spaltbarkeit besitzen, sogar 100%ig olefinische Benzine, während naphthenbasische Öle solche mit nur 8 % liefern. Ole niedriger Siedekennziffer liefern gesättigteres Benzin als die mit hoher Kennziffer. <sup>(Bild 5)</sup> Für die Krackung von Erdölmittelölen gilt als allgemeine Regel: ~~je~~ je höher der Umsatz bei einer gegebenen Temperatur <sup>(Bild 5)</sup> ~~ist~~ um so niedriger ist der Olefingehalt des Benzens. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß man den Umsatz einmal durch Verkürzung der Krackzyklen, dann aber durch Herabsetzung des Durchsatzes steigern kann. Beide Massnahmen vergrößern aber die Polymerisationsfähigkeit des Katalysators.

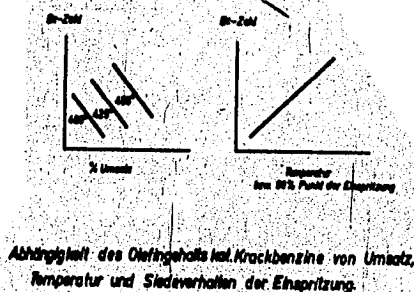


Bild 5

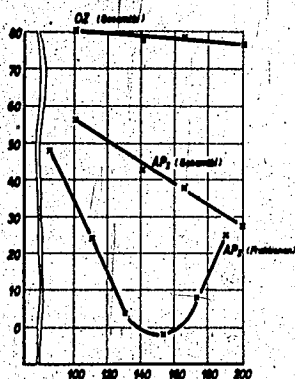
Aus dem Gesagten ergeben sich als günstigste Bedingungen für die Herstellung von Fliegerbenzin: Naphthenische Öle niedrigen **Siedeendpunktes**, kurze Krackzyklen, niedriger Durchsatz und möglichst niedrige Temperaturen. Alle diese Angaben gelten für eine Arbeitsweise mit fest angeordnetem Katalysator.

Das Siedeende der Ausgangsöle hat merkbaren Einfluß auf die Flüchtigkeit und damit auch auf die OZ der Benzine. Je höher es liegt, um so flüchtiger und besser in der OZ wird das Benzin. Der für die Gasphasenhydrierung günstigste Endpunkt von  $325^{\circ}$  hat also für das katalytische Kracken keine Gültigkeit. Hier geht man, wenn auf den Oleringehalt keine Rücksicht genommen werden braucht, auf Endpunkte bis zu etwa  $400^{\circ}$  hinauf. Voraussetzung ist nur, daß das Öl bei der Kracktemperatur völlig verdunstet ist.

Fast wichtiger noch als das Siedeende der Ausgangsöle ist der Siedebeginn derselben. Da man beim katalytischen Kracken im allgemeinen nur in geradem Durchgang fährt oder selbst bei wiederholten Durchgängen des Öl nicht restlos auffahren kann, muß man darauf achten, daß man nur solche Öle verarbeitet, die einen Siedebeginn haben, der über dem Endpunkt des verlangten Benzins liegt d.h. zwischen Benzinpunkt und Siedebeginn des Ausgangsöls muß eine deutliche Siedelücke vorhanden sein. Läßt man dies außer acht, so

gelangen durch Überschneidung der Siedekurven Anteile des wenig klopfreien Ausgangsöls in das Krackbenzin und verschlechtern dessen von Natur aus gute OZ ganz erheblich.

Es wurde schon gesagt, daß Krackbenzine aus naphthenischen Ölen in ihren oberen Fraktionen, also etwa über  $150^{\circ}$  nur geringen Abfall in der OZ zeigen. Die hier gezeigte Kurve (Bild 6) zeigt

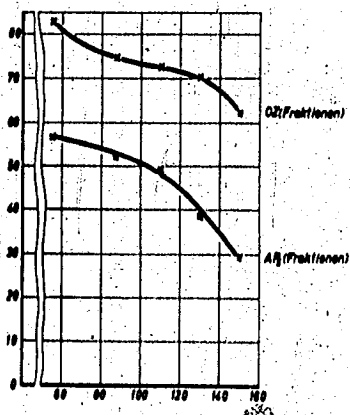


Kat. Krackbenzin aus Reilbrook Mittelöl

die OZ von Krackbenzinen verschiedener Endpunkte, die aus Reilbrook Mittelöl hergestellt wurden. Trotz großer Unterschiede in den Endpunkten sind die Benzine in der OZ nur wenig verschieden. Die darunter eingezeichnete AP-Kurve zeigt die Verteilung der Aromaten in den einzelnen Fraktionen und in den verschiedenen Benzinen an.

Bild 6

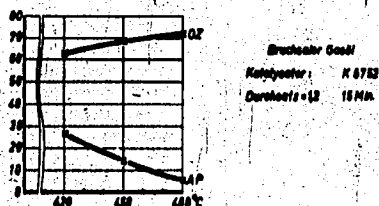
Bei paraffinbasierten Mittelölen fällt die OZ in den oberen Fraktionen stärker ab wie (Bild 7) im Falle eines Krackbenzins aus bruchsafer Öl zeigt. Die



Kat. Krackbenzin aus Bruchsafer Öl

zu den einzelnen Fraktionen gezeichnete AP-Kurve fällt auch niedriger als die OZ, liegt aber in der oberen Fraktion auf einer entsprechenden Kurve mit dem Benzin aus Reilbrooköl. Die OZ-Kurve für paraffinbasiertes Öl fällt in den oberen Fraktionen ab.

dadurch verbessern, daß man mit der Kracktemperatur höher geht,



OZ und AP des Krack-Schwerbensins (150-200°)  
in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bild 3

wie es (Bild 3) für den Temperaturbereich zwischen 420 und 440° zeigt. Daß diese Verbesserung in der Hauptsache wohl auf verstärkter Aromatenbildung beruht, zeigt die mit eingezeichnete AP-Kurve. Da bei dieser Temperaturerhöhung die Jod-Zahlen der Crackbozine sinken, geht man wohl nicht fehl in der Annahme, daß die Aromatenbildung also die Olfine vor sich geht.

Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über modifizierte Verfahren der katalytischen Krackung gemacht, die neueren Ursprungs sind und z.T., wenigstens in Amerika, große technische Bedeutung erlangt haben. Diese Verfahren gehen von dem Gedanken aus, daß die intermittierende Fahrweise, wie sie Houdry anwendet, wenig verlockend ist, da hierbei etwa 2/3 der Katalysatorkammern stets außer Produktion ist. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, hat man auf schon bekannte Verfahren zurückgegriffen, die ein kontinuierliches Durchschleusen des Katalysators durch die Spaltzone ermöglichen. So hatte die Kellogg Co eine Apparatur konstruiert und in Llandarcy in England auch zur Ausführung gebracht, durch welche stückiger Kontakt mittels einer Transportschnecke im Gleichstrom mit dem zu spaltenden Öl durch die Spaltzone gefahren wurde. Hierdurch wurde erreicht, daß man einmal das Katalysator:Öl Verhältnis in gewissen Grenzen variieren konnte, dann aber auch imstande war, stets mit verhältnismässig frischem Katalysator zu arbeiten. Im Laboratoriumsmaßstabe war das Verfahren im Prinzip ausführbar. Die Llandarcy-Anlage, die 500 bbl Öl/Tag = 70 tato verarbeiten sollte, wurde infolge Fehlkonstruktion des Ofens ein Fiasko. Zwar hätte sich dieser Fehler beseitigen lassen, schlimmer

war der hohe Verlust an Katalysator durch Abrieb, der 2 bis 3 % pro Durchgang betrug und das Projekt zum Scheitern brachte.

Eine glücklichere Lösung des Problems der kontinuierlichen Fahrweise erzielte die St. Oil Co of New Jersey. Sie hatte gefunden, daß man durch Einspritzen einer Bleicherde Öl- bzw. Bleicherde-Wassersuspension in die Krackenschlangen thermischer Spaltanlagen ein Benzin erzeugen konnte, das in Qualität dem katalytischen Krackbenzin ebenbürtig war, vor allem hinsichtlich des Klopfwerts. Von dieser Erkenntnis ausgehend, wurde bei ihr eine Apparatur entwickelt, die mit staubförmigem Katalysator arbeitet. Hierbei wird feingemahlener Bleicherdestaub zusammen mit den Öldämpfen und einem Traggas durch eine Spaltschlange geblasen. Die Verweilzeit der Mischung in der Spaltzone beträgt nur etwa 5 bis 40 sek, in der Regel 15 sek. Das Verhältnis Staub:Öl liegt gewichtsmäßig zwischen etwa 2 bis 20 : 1. Je öfter der Katalysator regeneriert ist, um so höher muß das Verhältnis gewählt werden. Die Kracktemperatur liegt mit 450 bis 490° etwa 20° höher als bei der Arbeitsweise mit fest angeordnetem Bleicherde-Katalysator.

Dieses Verfahren hat nach amerikanischen Literaturangaben in den letzten 2 Jahren erhebliche technische Bedeutung erlangt. Es liefert bei gutem Umsatz Benzine mit OZ 75 bis 80, die allerdings sehr öl-fleisch sind und deshalb für Flugbenzinhervorstellungen nicht ohne weiteres verwendbar sind. Es wäre allerdings möglich, durch richtiger Aufbereitung dieser Benzine dennoch eine hohe Qualität zu erreichen.

*See*