

TITLE PAGE

8 Entwicklung und gegenwärtiger Stand der
katalytischen Crackverfahren.
Development and Present Status of the Cracking
Process October 17, 1948

Frame Nos. 598 - 605

000598

M. F. ...
S. S. A.

17.10.1942 Schu/90

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Piez

Entwicklung und gegenwärtiger Stand der
katalytischen Crackverfahren

I Das Verfahren nach Mondry.

Prinzip der häufigen Kontaktregeneration - Abbrennen -

- Wärmeregulierung, Wärmeausnutzung - spezielle Ofeneinbauten
- Ablauf eines wärmeübertragenden Mediums.

II Die Entwicklung bei der Standard und bei der I.G.

1. Verfahrensmäßig:

- a) Verfahren mit fest eingetauchten Kontakt. Regulierung des Abbrennens durch Verdünnen der Luft mit Inertgas - Umwälzung von Inertgas zur Wärmeabfuhr.
- b) Verfahren mit bewegtem Kontakt.
Körniger bewegter Kontakt - Staubförmiger Kontakt - Crackschlangen als Reaktionsraum.

2. Katalysator-Entwicklung:

Synthetische Katalysatoren auf Aluminiumsilikat und Magnesiumsilikat-Basis, Kontaktformung und Festigkeit.

III Anwendungsbereiche der gegenwärtig vorhandenen katalytischen Crackverfahren.

Ausgangsmaterial - Wasserstoffgehalt - Siedekurve

Produkte des Verfahrens - Anpassungsfähigkeit - Vergleich mit thermischem Cracken - Vergleich mit Hydrierung.

ges. Schneider

3. Das Verfahren nach Houtry

Die früheren Versuche, die Kackung durch Katalysatoren zu lenken, waren so lange ohne Erfolg, bis Houtry mit alten katalytischen Grundkatalysatoren begann, indem er die periodische Regeneration des Kontaktes schon nach kurzen Laufzeiten einführte und zugleich im Abtrennen mit Luft ein einfach auszuführendes Regenerationsverfahren fand. Wichtig war dabei, daß der Kontakt auch nach hundert- bis tausendmaliger Regeneration eine genügende Aktivität hat und dadurch monatelang brauchbar bleibt.

Die Probleme des katalytischen Kackens liegen in der häufigen Umstellung des Katalysators von Kackbedingungen auf Regenerationsbedingungen. Die von Houtry zusammen mit der amerikanischen Sun Oil Co. entwickelte Arbeitsweise ist folgendes:

- 1) Der Katalysator wird fest eingebaut.
- 2) Es wird eine automatische Ventilumstellung eingerichtet, die in der Krackphase den Ofen mit Öldampf beschickt, dann spült, und in der Regenerationsphase den Ofen mit vorgeheizter Luft beschickt und dann wieder spült.
- 3) Der Ofen wird mit einem komplizierten Kühlsystem ausgerüstet, das aus gerippten Rohren besteht, in denen ein wärmeübertragendes Medium zirkuliert.

Der schwierigste Punkt des Verfahrens ist die Wärmebeherrschung während der Regenerationphase, da im Ofen wegen des dauernden Wechsels von der schwach endothermen Krackphase zur sehr stark exothermen Regenerationphase sich kein stationärer Zustand einstellt. Außerdem tritt die Verbrennungswärme während der Regeneration nicht gleichmäßig im ganzen Ofen auf, sondern es bildet sich eine verhältnismäßig schmale Verbrennungzone, die deswegen neigt, örtlich durchzugehen, wodurch der Kontakt geschädigt würde. Im Laufe der Regeneration durchschreitet die Verbrennungzone den ganzen Kontaktraum.

Zur Houtry'schen Lösung sei noch erwähnt: Das Rippenrohrsystem ist so dicht, daß kein Kontaktteilchen weiter als ca. 1 cm von der Wand entfernt ist, und so angeordnet, daß tote Ecken vermieden werden. Als Wärmeüberträger dient eine entkalkte Salzsäure (Alkalinität), die so schnell umgepumpt wird, daß die Erwärmung in den Ofen maximal 10° beträgt. Diese Anordnung ermöglicht, den Kontakt direkt mit vorerhitzter Luft zu regenerieren. Wichtig ist auch die Ausnutzung der Regenerationswärme, da ca. 55 % der errechenbaren Wärme zur Dampferzeugung und weitere 20 % zur Ulaufheizung dienen.

II Die Entwicklung bei der Standard und bei der I.G.

1. Verfahrensmäßig.

a. Verfahren mit fest eingebautem Katalysator.

Als die Standard Versuchsarbeiten über kat. Kackungen begann, folgte die Houtry in der periodischen Umschaltung von Krackphase auf Regenerationsphase, wählte aber einen anderen Weg in der Wärmeregulierung. Man schickt Ofen Inertgasstrom durch den Kontakt und verallert die Vorbrennung durch allmählich zugegebene Luft. Dabei setzt man komplizierte Ofeneinbauten. Das durchgesetzte Inertgas wird wieder aufgeführt. Läßt man eine maximale Erwärmung von Ofeneingang bis Ofenausgang von 200° zu, so benötigt man eine Gasgeschwindigkeit von 8000 l Gas/l. Kontakt. und Stunde, um die Regenera-

nion in der verfügbaren Zeit durchzuführen, bei einer Krackzeit von 15 Minuten auch in Ludwigöfen konnte im 10 Ltr.-Ofen eine Regeneration t von 15 Minuten erreicht werden, es zeigte sich, daß diese kurze tige Regeneration im größeren Ofen leichter durchzuführen war als in den 8 Ltr.-Ofen.

b) Vorfahre mit bewegtem Kontakt.

Grundsätzlich kann man, anstatt den Ofen nach kurzer Zeit abzuschalten, den Kontakt kontinuierlich durch den Reaktionsraum laufen lassen. Dieser Weg ist von Houdry unabhängig. Dabei haben sich zwei Verfahren herausgebildet: Das Verfahren mit stückigem Kontakt und das Verfahren mit staubförmigem Kontakt.

Das Verfahren mit stückigem Kontakt ist in chemischer Hinsicht dem Verfahren mit festangeordnetem Kontakt gleich. Zwischen den charakteristischen Daten bestehen folgende Beziehungen:

Verfahren mit stückigem bewegtem Kontakt	Fest angeordneter Kontakt	Beziehung
Kontaktdurchsatz KDS	Dauer der Krackphase	$KDS = \frac{1}{t}$
Verhältnis $\frac{O_2}{Kontakt} = V$	$\left. \begin{array}{l} \text{Öldurchsatz} = DS \\ \text{Öldurchsatz} \end{array} \right\}$	$V = DS \times t$
Öldurchsatz		Öldurchsatz

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Frage der Wärmebeherrschung während der Regeneration leichter zu lösen ist. Beispielsweise kann der Kontakt in einem Stegenofen regeneriert werden. Anlagemäßig treten an die Stelle der Gas-Luft-Umschaltungen Kontaktschleusen. Die Schwierigkeit des Verfahrens liegt im Kontaktverbrauch durch Abrieb, wozu eine von der Kellogg Co. in Llandarcy (England) gebaute Anlage geschleiert ist. Der Abrieb betrug dort ca. 3 % pro Durchgang. Dazu ist zu sagen, daß unsere jetzigen Kontakte weitaus frochter und noch aktiver sind als der Kontakt, der in Llandarcy eingesetzt wurde.

Das Verfahren mit staubförmigem Kontakt ist grundsätzlich andere als die beiden bisher genannten. Da der Kontakt vom Olden mitgenommen wird, ist die Verweilzeit des Kontaktes gleich oder nahezu gleich der Verweilzeit des Öls, nämlich 5-10 sec., meist 15 sec. Sie ist damit gegen eine Kontakt-Verweilzeit von 15 Min. 60-mal kleiner. Entsprechend vereinbart ist der Kontaktfällungsgrad im Reaktionsraum. Dieser katalytisch ungünstige Umstand wird kompensiert durch eine um ca. 30°C höhere Temperatur. Eine solche Temperatur würde bei stückigem Kontakt die Koksbildung stark erhöhen. Bei staubförmigem Kontakt ist aber, offenbar infolge Fehlens langer Diffusionswege im Kontaktkern, die Koksbildung sogar geringer als bei stückigem Kontakt bezogen auf gleichen Umsatz.

	Staubförmiger Kontakt	Stückiger Kontakt fest angeordnet oder gleichgeschleust
Füllungsgrad im Reaktionsraum	ca. 0,01 - 0,02	0,70
Kontaktverweilzeit	5 - 40 sec.	15 Min.
Temperatur	480°	450°

Das Verfahren mit staubförmigem Kontakt verläuft also chemisch anders als die Verfahren mit stückigem Kontakt. Insbesondere hat das Bensen wesentlich mehr Ungesättigte bei ungefähr gleicher Oktonzahl.

Das Verfahren wurde von der Standard intensiv bearbeitet. Von Vorteil ist, daß als Reaktionsraum Krackschlangen benutzt werden können. Die apparativen Schwierigkeiten liegen in der Verstopfungsgefahr der Schlangen. Doch scheinen diese jetzt überwunden zu sein, da die Standard vor einiger Zeit das Verfahren öffentlich als technisch reif bekanntgegeben hat.

Katalysator Entwicklung.

Sowohl Houdry wie auch die Standard benutzten ursprünglich Bleicherde-Katalysatoren. Die Entwicklung synthetischer Katalysatoren ging von der F.G. Ludwigshafen aus. Obgleich die Standard dann auch dieses Gebiet bearbeitet hat, ist die F.G. darin führend geblieben.

Die Bleicherden sind der Tongruppe angehörende Aluminiumsilikate, die in der Ölindustrie bisher zur Schmierölraffination geübt hatten. Als synthetische Katalysatoren bewährten sich zunächst vor allem andere synthetische Aluminiumsilikate. Die synthetischen Silikate geben ein Benzol von ca. 20% höherem Klopfwert. Der Umsatz ist bedeutend höher als bei den Bleicherden. Weitere Vorteile sind mehrfach längere Lebensdauer des Kontaktes und eine höhere zulässige Regenerations-temperatur. Mit dem höheren Umsatz brachten die synthetischen Katalysatoren aber auch ein Ansteigen der Vergasung, besonders an C_2 und C_3 . Dieser Nachteil konnte durch Übergang zu synthetischen Magnesiumsilikaten beseitigt werden, welche ebensoviel oder mehr Umsatz ergeben, als die Aluminiumsilikate. Synthetische Krackkatalysatoren werden durch Wasserdampf bei höheren Temperaturen geschädigt. Magnesiumsilikat verträgt diesen jedoch noch bei Kracktemperatur (420 - 450°) während die Anwesenheit von Wasserdampf bei der Regeneration zu vermeiden ist (Temperaturgrenze annähernd 550°).

In weiteren Verbesserungen gelang es besonders den Aluminiumsilikatkontakt in einer sehr feste Pille ergebenden Formherzustellen, was für die Verwendung im Schleusstufen sehr wichtig ist.

Synthetische Katalysatoren werden neuerdings auch von Houdry benutzt.

gez. Schneider

II. Anwendungsbereich der gegenwärtig vorliegenden katalytischen Erackverfahren.

I. Ausgangsmaterial.

Das katalytisch zu erackende Öl muss bei Eracktemperatur verdampft sein, daher soll der Siedepunkt nicht über 150° liegen. Im Grenzfall kann durch besondere Maßnahmen, z. B. spezielle Verdampferbauten oder Verdampferwertz für reine Dampfphase genorgt werden. Siederückstände sind für katalytische Eracken nicht geeignet.

Auch Schwermetalle sind weder allein, sondern, nach der Gemisch mit Mittelöl, beim katalytischen Eracken findet nur zumeist mit Spaltung, Klopferhöhung statt. Um einen Klopferwert zu erhalten ist erforderlich, den Siedepunkt des Ausgangsöls ca. 20° über den Siedepunkt des zu erackenden Rohöls zu legen, damit keine ungenutzten Katalysatorkomponenten in den Nachlauf gelangen. In gewissen Fällen ist Mittelöl, das über 200° siedenden Katalysatorkomponenten enthält, als Nachlaufprodukt zu verwenden als die Siederückstände.

Das katalytisch zu erackende Öl muss einen bestimmten Faktorwertgehalt haben, da dieser für erfolgreiche Erackung maßgebend ist.

2. Produkte des Verfahrens.

Als Produkte werden Benzin und Mittelöl gewonnen. Das Benzin hat eine Oktanzahl von ca. 70-80 (Motor-Methode) und eine Raodsch-Methode mit wenigen Aromaten (u. a. Kogolin) liegt die Oktanzahl innerhalb der obigen Grenzen unabhängig von Art und Menge. Das katalytische Erackbenzin ist für Klopfer als thermisches Erackbenzin von gleicher oder ist es weitaus stabiler, da leicht oxydierbare und leicht polymerisierbare Bestandteile (Diolefine u. a.) fehlen. Monoolefine sind dagegen vorhanden. Ist der Jodzahl nicht in besonderen Maße wie für thermisches Erackbenzin als Maß der Instabilität dienen.

Das Mittelöl ist nur wenig wasserstoffreicher als das Ausgangsprodukt. Sein Siedepunkt ist meist tiefer als der des Ausgangsproduktes.

Ausbeuten.

Das katalytische Eracken steht hinsichtlich seiner Produktarten zwischen dem thermischen Eracken und der Hydrierung.

Verfahren	Produkte		
	Mittelöl	Benzin	Benzin
therm. Eracken	fällt zwangs-lig an	wird gewonnen	wird gewonnen
kat. Eracken	-	wird gewonnen u. fällt zwangs-lig an.	wird gewonnen
Hydrieren	-	-	kann 100%ig gewonnen werden.

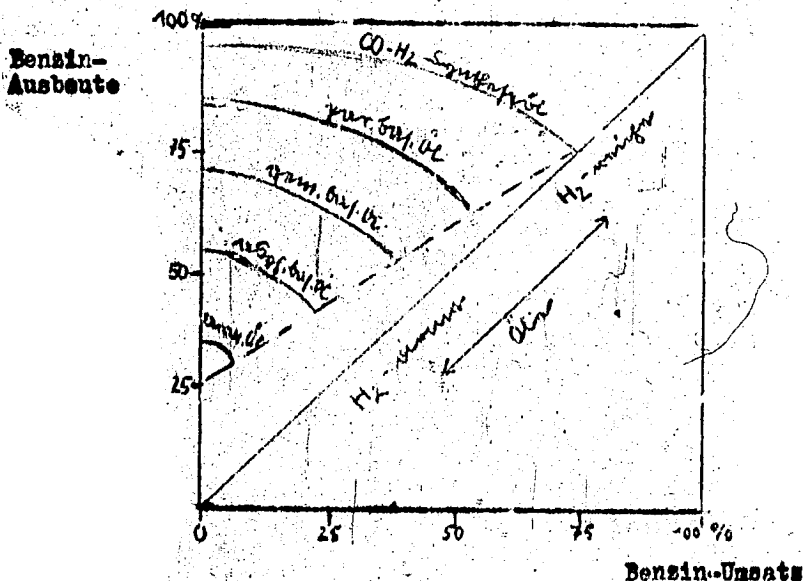
Je nach dem Wasserstoffgehalt des Ausgangsöls kann beim katalytischen Cracken die Umsetzung mehr oder weniger weit getrieben werden. Dabei fällt die Ausbeute mit höherem Umsatz ab. Das katalytische Cracken verläuft nach der Formel

a-Dieselöl \longrightarrow k.kr. Dieselöl + Benzin + Verluste.

Sieht man a-Dieselöl und k.kr. Dieselöl als gleichwertig an, so ist die Ausbeute

$$\text{Benzinausbeute} = \frac{\text{Benzin}}{\text{Benzin} + \text{Verluste.}}$$

Die Abhängigkeit der Benzinausbeute vom Umsetzungsgrad und Wasserstoffgehalt des Ausgangsöls ist in Fig. 1 dargestellt.



Das wasserstoffreiche CO-H₂ Synthesöl (Kogasin) kann bis zu 75 % Umsatz mit 75 % Ausbeute zu Benzin umgesetzt werden, d.h. das Mittelöl wird vollständig umgesetzt. Wasserstoffärmere Öle haben auf jeden Fall geringere Ausbeute als das wasserstoffreiche Öl bei gleichem Umsatz; außerdem wird bei steigendem Umsatz das Mittelöl immer wasserstoffärmer, sodass vollständige Aufspaltung des Mittelöls nicht möglich ist. (Maximaler Umsatz gegeben durch gestrichelte Grenzkurve). Mit mittelguten Ölen hat man einen Spielraum in Anfallverhältnis der Produkte von etwa 1 Teil Benzin auf 2 Teile Dieselöl bis zu 2 Teilen Benzin auf 1 Teil Dieselöl.

4. Kombination des katalytischen Krackens mit thermischem Kracken.

Wegen der Beschränkung im Ausgangsmaterial kann das katalytische Kracken nicht völlig das thermische Kracken verdrängen. Beim thermischen Kracken sind drei Verfahrensgruppen zu unterscheiden:

- 1) Vorarbeitung von Siederdickständen, z.B. Vialbrochen, delayed coking u. dhnl.
- 2) Gasölkracken auf möglichst klopfestem Benzol.
- 3) Benzolreformen.

Die Verfahren der ersten Gruppe, die durch katalytisches Kracken nicht ersetzt werden können, werden insofern beeinflusst, als man bestrebt sein wird, statt schlechtem Benzol mehr Mittelöl für die katalytische Krackung zu machen.

Die Verfahren der zweiten Gruppe sind grundsätzlich durch das katalytische Kracken überholt.

Die Verfahren der dritten Gruppe werden durch das katalytische Kracken nicht berührt. Diese Verfahren werden vielmehr durch die katalytischen Dehydrierverfahren (DHD und HP-Verfahren) ersetzt.

Da das katalytische Kracken keine völlige Erdölverarbeitung ergibt, muss es mit anderen Verfahren kombiniert werden. Dafür kommt das thermische Kracken oder die Hydrierung in Betracht. Die Kombination mit thermischem Kracken, d.h. die Einführung des katalytischen Krackens in Wirtschaftsgebieten, in denen thermisch gekrackt wird, ist günstig, da mit geringem Aufwand eine erhebliche Ausbeute- und Qualitätsverbesserung erreicht wird.

Die Kombination mit der Hydrierung, also die Einführung in einem Wirtschaftsgebiet, in welchem an Öl gespart werden muss, ist kaum vorteilhaft, da die Qualität mit der Hydrierung allein erreicht wird, und die Ersparnis an Hydrierraum nur in Ausnahmefällen den Ölverlust rechtfertigt.

gez. Schneider.