

TITLE PAGE

15. Hydrierungsergebnisse von Reitorock- b-Mittelöl
der katalytischen Krackung bei niedrigem Druck
(t).

Results of Hydrogenation at 50 Atmospheres at
Reitorock. b-Middle Oil Obtained from
Catalytic Cracking.

Pages Nos. 655 - 660

(15)
Hydrierungsergebnisse von Reifbrook-b-Mittelöl der
katalytischen Krackung bei niedrigem Druck (30 at).
(1. Bericht)

Zusammenfassung.

Bröl-b-Mittelöle der katalyt. Krackung lassen sich mit gleichem
guten Umsatz wie a-Mittelöle durch katalytische Krackung weiter ver-
arbeiten, wenn man durch Hydrierung wieder so viel Wasserstoff in
die Öle einfügt, dass der Anilinpunkt von a-Mittelöl annähernd er-
reicht wird.

Eine derartige Hydrierung lässt sich bei 200 at über Ni-W-
Katalysator bzw. Tonerde-Ni-W-Katalysator ohne merkbare Aufspaltung
glatt durchführen, und die mit den aufhydrierten b-Mittelölen erhal-
tenen Krackergebnisse sind nicht schlechter als die mit a-Mittelölen
erhaltenen.*)

Bei Kombination beider Arbeitsweisen ist man in der Lage, ein
gegebenes Mittelöl durch katalytisches Cracken völlig in Benzin, Gas
und Koks aufzuspalten, wobei man gegenüber der hydrierenden Spaltung
den Vorteil einer besseren Benzinqualität, aber auch den Nachteil
einer niedrigeren Ausbeute an Benzin hat.

Es wurde versucht, den bisher bei der Aufhydrierung benutzten
Druck von 200 at auf 30 at zu senken, wodurch die Möglichkeit gegeben
wäre, das ganze Verfahren in einer Niederdruckanlage (Krackanlage)
durchzuführen.

Wie die bisher von Dr. Eueren ausgeführten Hydrierversuche
zeigen, ist es im Prinzip möglich, mit sulfidischen Katalysatoren bei
30 at eine genügende Aufhydrierung zu erreichen, wenn die Kontaktbe-
lastung nicht zu gross gewählt wird.

Ein guter Effekt (von AP. 39,5° auf AP. 54,6°), wurde mit
Ni-W-Sulfid (K 6718) erzielt, bei Durchsatz 0,14 kg/l/Std., 148 at
30 at Gesamtdruck und 2,5 m³ Gas/kg Öl.
Etwas bessere Ergebnisse (von AP. 39,5 auf AP. 54,6 - 64,8°) liefert
bei gleichen Fahrbedingungen möglicherweise K 5058 (WS₂),
K 8776 (Ni-W auf a-Tonerde sulfidisch) hydrierte von AP. 39,5° auf
AP. 54,8° auf, klingt aber anscheinend etwas ab. Da dieser Kontakt
seitweise sehr hoch belastet wurde, berteilt allerdings die Möglichkeit
einer dadurch verursachten Schädigung.

Bei den bisher geprüften oxydischen Katalysatoren wurden De-
hydrierungseffekte beobachtet, was aber vielleicht auf unrichtige Fahr-
weise zurückzuführen ist.

Die mit den bei 30 at aufhydrierten Crack-b Mittelölen erhal-

x) 0 Bericht Fr/208781 v. 2. Dez. 1942.

000056

tenen Ergebnisse der katalyt. Krackung zeigen einwandfrei den Erfolg der Anhydrierung.

Während das nicht anhydrierte Crack-b-Mittelöl mit AP. 39,9° (aus Reitbrook Gasöl P 1338) bei der katalyt. Krackung eine Benzinausbeute von nur 18,0 % (Z = 180°) gab, wurden bei den anhydrierten b-Mittelölen, die AP. 30,0°, 30,8° und 40,6° hatten

36,4 %	31,8 %	26,7 %	Benzin (Z = 180°)
--------	--------	--------	-------------------

erhalten.

Die Koks- + Gasverluste / Koks + Gas + Benzol konnten entsprechend von 40,0 % auf

24,8 %	24,3 %	26,7 %
--------	--------	--------

vermindert werden.

Es ist bemerkenswert, dass die schwache Anhydrierung von AP. 39,9° auf 40,6° schon ein verhältnismäßig gut krackbares Öl lieferte.

Die Versuche wurden fortgesetzt.

Gen. Free
Gen. Bureau

Ausführung

Reitbrook-a-Mittelöl (P 1998) mit AP = 56° (Tab. 1, Spalte 1) wurde über Al-Silikat (K 6732) katalytisch gekrackt, wobei ein Crack-b-Mittelöl mit A.P. 30,9° (Tab. 1, Spalte 2) anfiel.

Dieses Crack-b-Mittelöl wurde durch Destillation in Schwerbenzin B = 200° (Spalte 3), b-Mittelöl 200-310° (Spalte 4) und Rückstand (nicht untersucht) zerlegt.

Produkt	Reitbrook a-Mittelöl	Reitbrook Crack-b-Mittelöl	Reitbrook Crack-Schwerben- zin B = 200°	Reitbrook Crack-b-Mittelöl 200-310°
Spalte	1	2	3	4
Spez. Gew.	0,878	0,878	0,816	0,864
AP	36,0°	30,5°	17,0°	39,0°
Beginn	195,0°	187,0°	140,0°	200,0°
150°				
160°			1,5	
200°	1,0	10,0	85,5	
225°	11,0	38,0	96,0	22,5
250°	33,0	57,0		36,0
275°	54,0	75,0		81,5
300°	74,0	86,0		96,0
325°	87,0	94,0		
350°	96,0	96,0		
B	350	360	220°	310°
% vom Öl		100	12	83

Tabelle 1.

Die Fraktion 200-310° des Crack-b-Mittelöls (Spalte 4) wurde von Dr. Baeren in 300 cc-Ofen unter Benutzung verschiedener Katalysatoren aufhydriert.

Ergebnisse der Hydrierung1) Na-Si-Katalysator vom Anal. Labor. Op.

Dieser oxydische Katalysator, der gegen S ziemlich unempfindlich sein soll, wurde in stückiger Form eingebaut. Verformung an Pillen war nicht möglich. Er wurde mit Durchsatz 0,14 kg/l/Std., 30 at Druck, einem Gas:Ölverhältnis von 1,75 : 2,6 m³/kg Öl bei 12 N (Besugtemperatur = 0) gefahren.

Im Beginn des Versuchs stieg der AP auf 60° an und hielt sich einige Stunden auf dieser Höhe. Dann trat rasch Abfall des AP auf 40° ein. Temperaturerhöhung brachte keine Erhöhung des AP. Bei längerer Versuchsdauer trat Dehydrierung ein. Der Versuch wurde abgebrochen. Der Ausbau zeigte erheblichen Kontaktverfall. Das Hydrierungsprodukt wurde nicht gekrackt.

2) Ni-W-Katalysator (K 6718).

Bei 15,0 mV, 30 at Gesamtdruck, einem Gasölverhältnis von 2,6 m³/kg Öl und Durchsatz 0,14 kg/l/Std. wurde 9 Stunden lang AP. 54,6 erzielt.

Bei Verringerung der Temperatur von 15,2 bis 16,8 mV fiel ein Produkt mit AP. 46 an.

Ein Versuch bei 16,9 mV drückte den AP. auf 28,2° (Dehydrierung). Weitere Temperaturerhöhungen auf 17,8 mV und 18,2 mV gaben Produkte mit AP. 24,2 bzw. 3.

Bei Zurücknahme der Temperatur auf 14,1 mV und 15,8 mV wurden AP. 42,6 und 48,4 erzielt.

Bei längerem Fahren scheint der Katalysator abzuklingen. Ein Reaktionsprodukt mit AP. 50,6° wurde katalytisch gekrackt (Vers. I).

3) Ni-W auf α-Zonorde (K 8376 sulfidisch)

Bei 15,9 mV, 30 at, Gas:Öl = 2,6 m³ : 1 kg und Durchsatz 0,14 kg/l/Std. stieg der AP. auf 54,8.

Durch falsches Fahren trat Durchsatzerniedrigung ein, wobei der AP. auf 47 abrutschte. Eine Durchschnittsprüfung mit AP. 50,8° wurde katalytisch gekrackt (Vers. II), ebenso eine weitere Probe, die bei hohem Durchsatz mit AP. 40,6 anfiel (Vers. III).

4) Mo-Ni auf α-Zonorde (K 7846 oxydisch).

Dieser Katalysator zeigte nur Dehydrierwirkung.

5) W₂ (K 5058).

Der Katalysator wurde bei 14,8 - 15,2 mV mit Durchsatz 0,14 kg/l/Std., 2,6 m³ Gas/kg Öl und 30 at gefahren. In einem 5 Tage-Versuch wurden Produkte mit AP. 54,6, 64,8° und 55,2° erhalten.

Bei Erhöhung des Durchsatzes auf 0,22 kg und weiter auf 0,29 kg/l/Std. hatte der Anfall AP. 52,4.

Weitere Durchsatzerniedrigung auf 0,44 kg liess den AP. nur wenig absinken, auf 50,2°. Durchsatz 0,58 kg lieferte noch ein Produkt mit AP. 48.

Zurücknahme des Durchsatzes auf 0,22 kg/l/Std. ergab wieder AP. 52.

Der Anfall dieser Versuche wird n. Zt. gekrackt. Krackergebnisse liegen noch nicht vor.

Üblichste Hydrierversuche verliefen praktisch verlustlos ohne nachweisbare Spaltung.

Krackergebnisse der b-Mittelöle.

Das Reifbrook-Krack-b-Mittelöl 200-310° (Tab. 2, Spalte 4) sowie die Gase aus durch Hydrierung gewonnenen Produkte wurden über Al-Silikat (K 6792) in 200-cc-Ofen bei 420° Durchsatz 1 1/1 Std. in 1 Stunden-Zyklus katalytisch gekrackt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Katalyt. Krackung des Crack-b-Mittelöls (200-310°)

Kat: K 6792 Temp. 420° (21,7 mV) Durchs.: 1 1/1 Std. 1 Std.-Zyklus.

Vorbehandlung des Crack-b-Mittelöls	Hydr. über K 6718 AP = 30° Vers. I	Hydr. über K 6776 AP = 50,0° Vers. II	Hydr. über K 6776 AP = 40,6° Vers. III	unbehandelt
Ergebnisse:				
1 Öl (N = 100°)	96,4	91,8	26,7	18,0
2 Mittelöl	49,8	59,9	39,4	68,9
3 Dest.-Verlust	2,0	2,1	4,2	1,2
4 G. + K	9,2	7,2	6,7	4,9
5 Kohl + Crackengas	2,7	3,0	3,0	7,0
Kohl + Gas (G-S) / Öl + Kohl + Gas	24,0 %	24,3 %	26,7 %	40,0 %
Benzin = 100°				
AP	74°	52°	25°	30°
Oct-Sahl	13,1	16,9	18,2	..
OS (N)	74,5	76,5	76,7	..
(b-Mittelöl)				
AP	26°	29°	25°	27,5°

Tabelle 2.

Ähnliche anhydrierten Öle zeigen gegenüber dem nicht hydrierten Crack-b-Mittelöl bedeutend bessere Spalteignung und vor allem einen erheblich geringeren Gas- und Koksanfall. Auffallend ist, dass bereits Gas auf nur AP. 40,6° anhydrierte Crack-b-Mittelöl (Tabelle 2, Vers. III) sich viel günstiger spalten lässt als das unbehandelte Öl mit AP. 79,5°.

Die Vers. II lassen den Schluss zu, dass durch katalytisches Cracken in Verbindung mit einer Niederdruck Hydrierung die vollständige Aufarbeitung eines Mittelöls zu etwa 7% Gew. Benzol, 20% Gas und 9% Kohl im Prinzip möglich ist.

Die Benzine der aufhydrierten Crack-Mittelöle haben (mit Jodzahl 13,1 - 18,1) 5 bis 7 % Olefine und OZ (N) 74,5 bis 76,7.

Die Vergasung besteht (nach früheren Versuchen) zu etwa 95 % aus 1-Butan und kann weitgehend in einer Alkylierungsanlage mit Olefinen, die ebenfalls durch kat. Cracken leicht herzustellen sind, zu hoch kloppfestem Benzin umgewandelt werden. Bei Einschaltung einer Alkylierung entsprechen 11 % 1-Butan etwa 18 % Alkylatbenzin (N = 180) mit OZ = 78 (geschätzt) und Jodzahl 1. Die Benzinausbeute würde sich in diesem Fall auf 97 % erhöhen.

Der für die Hydrierung der Crack-Mittelöle nötige H₂ könnte wahrscheinlich durch Verarbeitung des Crack-Schwerbenzins nach dem HED- oder HF-Verfahren aus dem eingesetzten Mittelöl selbst gewonnen werden.

Die Versuche werden in der beschriebenen Richtung fortgesetzt.