

*Brauung*

Zurück an

Hochdruckversuche  
Lu 558

Vorzimmer Dr. Dr. Pfei

10. Januar 1942 Fr/EB.

13

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 Jahrzehnte lang von dieser Zufallserfindung technischen Gebrauch zu machen, weil niemand für Benzin Verwendung hatte und der größte Teil des bei der destillativen Erdölverarbeitung entfallenden Naturbenzins durch Abbrennen vernichtet wurde.

Aus diesem Grunde ging ein vollkommen neues Verfahren nicht einmal in die Patentliteratur ein. Erst etwa 30 Jahren später findet sich ein russisches Patent von Schukoff und Gavriloff, 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 längere Zeit ausschließlich, heute noch teilweise unter dem Namen Pintschgas, zur Beleuchtung der Eisenbahnabteile sowie zum Karburieren von Leuchtgas. Ähnlich wird das, eine Zeitlang als Treibgas für die Zeppelin benutzte Elaugas hergestellt. Diese Art der Spaltung erfordert aber so hohe Temperaturen, (man tropft das Öl in glühende Kammern 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 Benzingquellen hinaus nach neuen zu suchen. Man entsann sich der anfangs erwähnten Zufallserfindung wieder und überhitzte Erölfractionen 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 ebenfalls unter Druck arbeitender Kolonne und wurde bei 4-5at betrieben. Neben einem benzinerichen 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 Stunden schon unterbrochen werden mußte, weil eine Reinigung der Blase notwendig wurde.

### 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 Koksensatz verzögert und die Betriebszeit verlängert werden. (Isom und Clark; Röhrenbündel unter der Destillierblase mit Propeller bzw. Umlaufpumpe).

Bereits 2 Jahre nach dieser ersten technischen Anwendung der Erdölpaltung zu Benzin taucht der Apparatetyp auf, der sich bis heute siegreich behauptet hat.

23

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

Diese, sowie die Mehrzahl der anderen thermischen Spaltverfahren benutzen für die Druckdestillation eine Kombination von pipe still und Reaktionskammer (coff and drum oder tube and tank). Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß die Koksbildung in der eigentlichen Beheizungszone fast vollständig aufhört, weil die Oldämpfe diese Zone so schnell passieren, daß sie zwar auf die nötige Zerfalls 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, soaker) 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 Verschwelung der Kohle verglichen werden kann, die Chemie war an ihrer Entwicklung nur als Hilfswissenschaft beteiligt. Man hat durch physikalische Methoden

einige Varianten in die alte Arbeitsweise, die nur Benzin, Gas und Koks erzeugte, (non residuum Prozeß) gebracht. So kann man heute, vor allem nach dem Dubbs-Verfahren auf Benzin, Gasöl und Teer, der als Heizöl verkauft wird, oder auf Benzin und Teer hinarbeiten (residuum Prozeß). Der Gasölanfall kann durch Hinzufügen einer "flashing-Kammer", die sich an die eigentliche unter Druck stehende Reaktionskammer anschließt und in die man den flüssigen Teeranteil aus der Reaktionskammer unter plötzlicher Entspannung einströmen läßt, auf Kosten des Heizöls, vermehrt werden.

Das Ausmaß der erreichbaren Umsetzung eines Öls wird durch 3 Faktoren bestimmt, durch:

Temperatur

Verweilzeit und

Druck

Tab. I

Im Temperaturgebiet der Spaltung verdoppelt eine Erhöhung der Spalttemperatur um  $10^{\circ}$  den Umsatz oder bei gleichem Umsatz wird die Verweilzeit in der Spaltzone auf die Hälfte der Zeit herabgesetzt bei  $10^{\circ}$  Temperatur-Erhöhung. (Tab. 1) Man kann also, je nach Schärfe der Fahrbedingungen mehr oder weniger stark aufspalten. Daüber bei verschärfter Fahrweise schließlich nicht nur das Aus-

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

Tabelle 2 zeigt, daß unter Bedingungen bei denen mehr als etwa 20 % Benzin pro Durchgang gebildet werden, schon viel Spaltbenzin in Gas verwandelt wird. Aus diesem Grund spaltet man nicht über 20-30 % Benzin pro Durchgang und führt das nicht aufgespaltene Restöl entweder als ganzes oder nur den Mittelölan teil daraus zusammen mit Frischöl bis zur völligen

Tabelle 2

Aufspaltung erneut durch die Apparatur (Recykling). Da das Öl von Durchgang zu Durchgang an Wasserstoff verarmt und immer aromatischer wird, sinkt die Benzinproduktion auch mit jedem Durchgang weiter, bis schließlich ein unter normalen Bedingungen nicht mehr weiter aufspaltbares Teer zurückbleibt, den man nur durch langes Verweilenlassen in der Reaktionskammer oder durch Erhöhung der Temperatur in Koks, Gas und zusätzliches Benzin verwandeln kann. (Tab. 3 u. 4)

Tabelle 3

Findet diese Verkokung in zusätzlichen Kokskammern statt, so hat man das als "external coking" bezeichnete Verfahren

eine Abart des Dubbs-Verfahrens.

Es wurde schon einmal gesagt, daß man neben der Fahrweise auf Benzin, Gas und Koks, die unter dem Namen "non residuum" bekannt ist, auch auf Benzin, Gas und Teer fahren kann (residuum). Man zieht den Teer dann in bestimmten Zeitabständen aus der Reaktionskammer oder der Flash-Kammer ab. Läßt man den Teer bis zu einer bestimmten Höhe in der Kammer ansteigen, ehe man

abzieht, so spricht man vom "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 scharfer 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 beträchtlichen Teil in Mittelölkanteile, d.h. Gasöl und Kerosin umwandeln. Bei einer solchen Fahrweise, die als Viskositätsbrechung bezeichnet wird, bildet sich naturnäßig auch nur wenig Gas. Dieses Verfahren hat u.a. als Vorstufe für Rennierungsverfahren erhebliche Bedeutung. Es spielt z.B. bei der Herstellung von Fliegerbenzin durch katalytisches Kracken eine nicht unerhebliche Rolle.

In die Reihe dieser unter milden Bedingungen arbeitenden Verfahren gehört auch das "delayed coking". Hierbei fährt man das aufgeheizte Schwarzöl in niedrig beheizte Kokskammern und läßt es

durch tagelangen Aufenthalt darin unter möglichster Vermeidung einer Benzin- und Gasbildung in Mittelölanteile und Koks 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 Krackung arbeitet man im Temperaturbereich zwischen etwa 450 und 480°, da höhere Temperaturen zu unwirtschaftlicher Aufspaltung in Gase 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 Spaltröhren 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 Aromatenerzeugung gelangt. Es stellt also eine Kombination von thermischer Krackung und "gas reversion" dar.

Krackapparaturen, die ohne "Sosker", also nur mit Krackschlägen arbeiten, sind die "Winkler-Koch" und "Carburanlagen". 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 Gasphaseverfahren auf Autobenzin krackte. Die Arbeitsweise scheint heute verlassen zu sein.

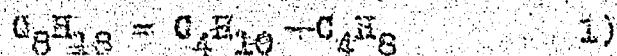
Damit ist das Gebiet der thermischen Ölspaltung, soweit die technische Seite in Betracht kommt, in großen Zügen gekennzeichnet. In ähnlicher Weise wie die Druck-Wärmespaltung von Mittelölen wird auch das Reforming (Umwandlung) von wenig klopfesten Schwerbenzinen in leichter siedende und klopfeste Benzine 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 Ölspaltanlagen und Reformieranlagen 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 Spalschlängen, die alle bei verschiedener Temperatur fahren. Nach steigender Temperatur gestaffelt hat man 1 Schlange für Viskositätsbrechung, 1 für die Spaltung von schwerem Gasöl zu Benzin, 1 für die Leichtölspaltung 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 sie ihren einfachsten formelmäßigen Ausdruck im Zerfall eines

-9-

Paraffin- oder Olefinmoleküle 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. Daßer 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 vom Wasserstoff bis zum freien Kohlenstoff fast alle Zwischenglieder umfassen.

Thermodynamisch am wahrscheinlichsten ist die Aufspaltung eines Paraffinmoleküls in das größtmögliche Olefin - kleinstes Paraffin und hieraus erklärt sich das Vorherrschen von Methan in den Spaltgasen. Am ungünstigsten erscheint die Bildung eines Olefins von gleicher Kettenlänge des zu spaltenden Paraffins und von Wasserstoff, selbst die Bildung eines kleinen Olefins neben großem Paraffin hat mehr Wahrscheinlichkeit. Für die Viskositätsbrechung, die von großmolekularen Kohlenwasserstoffen ausgeht, ist es von Wichtigkeit, daß die Möglichkeit eines zentralen Bruches mit der Länge der paraffinischen Kette zunimmt. Wenn auch bei den großmolekularen Kohlenwasserstoffen die Abspaltung endständiger Gruppen thermodynamisch begünstigter ist als der zentrale Bruch, so ändert sich dies sofort bei Anwendung von Druck, der auf Grund des Gesetzes von Le Chatelier die Spaltung zugunsten der Reaktionsprodukte verschiebt, die den geringsten Dampfdruck besitzen und das sind die Produkte, die bei zentralem Bruch entstehen. Das neben den Spaltungen auch Polymerisationen und Konkondensations 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 Naturbenzin en im allgemeinen klopfester, besitzen aber ungesättigten Charakter. Außer Monoolefinen mit vorzugsweise endständiger Doppelbindung enthalten sie auch Diolefins. 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 Benzins veranlaßt. Ein besonderes Problem bildet die Entfernung des Schwefels bei manchen Spaltbenzin en. 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.

## x) Schwerbenzin Verarbeitung.

Ausbeuten ( für reduced crude) 1)

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 xxx)	—	keine Angaben.	

Katalytische Verfahren.

Die Entwicklung und Durchbildung der thermischen Ölspaltung erfolgte nahezu 100%ig in den USA. Es wirkt etwas befreimend, daß in einem Lande, das über fast sämtliche Typen von Ölern, vom wasserstoffreichen bis zum wasserstoffärmsten verfügt, nur ein Verarbeitungsgang, der für alle Ölarten 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) übersiedegerechtes Benzin, spez. Gew.= 0,710 bei L=197°

1) Rohöl ohne Benzin und Kerosinanteile;  
Siedebeginn etwa 325° C

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 Hochdruckhydrierung 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 gespalteten Restöls an Wasserstoff

Bild 3

vorausgeht. Angesichts dieser Erfolge war nichts anders 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 patentierte 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 Bleicherdeformlingen 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

alte Krackapparatur wesentlich verbessert werden.

Ein weiterer Vorteil des Houdry-Verfahrens besteht darin, daß der Umsatz zu Benzin in jedem 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 Kracken 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 koksartigen 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 Ölfraktion 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 Mittelölfaktion herauschneiden, so wäre sie qualitätsmäßig so schlecht, daß sie als Dieselöl nicht zu verkaufen ist.

Ein erheblich größeres 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 schwefelfarm. Sie machen dadurch eine raffinierende Nachbehandlung bei der größeren Verluste eintreten können, überflüssig. Ihr Klopfwert liegt selbst nach Entfernung oder Aufhydrierung der darin vorhandenen unschädlichen und beständigen Monoolefine 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  $\geq 150^\circ$  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 Erdöle 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 Kracking gesagte gilt bereits für Bleicherdekatalysatoren. Die erstmalig hier im Hochdruck entwickelten und dann von den Amerikanern übernommenen 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 Fällungs- und Weiterverarbeitungsmethoden konnte dann in Zusammenarbeit mit Dr. v. Füner der Si-Al-Katalysator im Laufe der Zeit noch spaltaktiver gemacht werden, wobei sein Temperaturoptimum von 450-460 auf  $380-420^\circ$  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  $550^{\circ}$  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. Schnei-  
der ebenfalls in Weiterführung der Arbeiten von Dr. Michael ein  
äußerst aktiver Si-Mg-Katalysator entwickelt, der bei hoher Spal-  
tung sehr geringe Vergasung zeigt und wenig temperaturempfindlich  
ist.

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

Tabelle 6

Während die HF-Behandlung aktiver Tonerden stark spaltektive-

5

Katalysatoren für druckloses Kracken liefert, sind die Mr.-genau-  
deten Bleicherden für die drucklose Spaltung bedeutend schlech-  
ter geeignet als die nicht mit HF angesetzten. Bei der hydrierten  
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 her-  
aus, daß die Spaltaktivität angezäster Bleicherden, die im druck-  
losen Gebiet selektiv schlecht ist und bei Zugabe von Wasserstoff  
hier noch weiter verschlechtert wird, bei Steigerung des Wasser-  
stoffdrucks über 30 at hinaus stark verbessert wird. So erhält  
man bei 50 at und H<sub>2</sub>-Partialdrucken von etwa 95 % Spaltleistungen,  
die fast höher sind als die, die drucklos mit den besten Spezial-  
katalysatoren erzielt werden. Gleichzeitig geht die Vergasung  
erheblich zurück. Unter diesen Bedingungen macht sich auch die  
günstige Wirkung eines H<sub>2</sub>S-Zusatzes bemerkbar, der bei Drucken  
unter 30 at sonst spaltungshemmend wirkt, also ausgesprochen  
als Katalysatorgift in Erscheinung tritt. Bei einer solchen Fahr-  
weise wird noch kein Wasserstoff verbraucht, das Spaltbenzin ist  
ziemlich olernhaltig und die b-Mittelöle haben tiefere Anilin-  
punkte 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 ver-  
loren geht. Steigert man den H<sub>2</sub>-Druck weiter bis auf einige 100 at  
kommt man wie bekannt, in das eigentliche Hydriergebiet, in  
dem man mit nicht mehr abklingendem Katalysator hydrierend spal-  
tet. 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 ziem-  
lich schnell an Wirksamkeit verliert. Dadurch wird man gezwungen  
entweder intermittierend zu arbeiten oder aber den kokshaltigen  
Katalysator laufend durch frischen zu ersetzen. Durch diese Eigen-  
art ist das katalytische Kracken auch scharf von der Hydrierung

unterschieden. Während man die Güte einer Hydrierung katalysators neben seiner praktisch unveränderlichen Spalt- und Hydrieraktivität nach seiner Gesamtlebensdauer eindeutig beurteile 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 Ausgangsöl monate- lang 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 bleibt die 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 jewils verwendeten Katalysator bestimmte Cyklusdauer 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 <sup>(Bild 4)</sup> hat. Die absolute Höhe des Olefin-

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

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

Bild 4

Beim katalytischen Kracken mit Fliegerbenzin arbeitet man mit Cyklen von minimal etwa 15-20 Minuten Dauer, bei Krackung auf Autobenzin erhöht sich die Cyklusdauer 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 Regenerationszyklen stehen.

Der Olefingehalt des Krackbenzins wird durch die Polymerisationsfähigkeit der Krackkatalysatoren bestimmt. Bei der Krackung von Erdölten findet primär ein Zerfall im 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 des Krackbenzins ist aber nicht nur von der Cykluslänge abhängig, wie wird von der Kracktemperatur ebenfalls beeinflußt und zwar sinkt der Olefingehalt mit der Kracktemperatur. Auch die Beschaffenheit des Ausgangsöls nach Zusammensetzung und Siedeverhalten beeinflußt den Olefingehalt des Krackbenzins. Naphthenische Mittelöle liefern olefinarmer Benzine als paraffinische, das rein paraffinische Kogasin gibt Benzine mit 50 % Olefinen, die olefinische Zwischenprodukte der Schmierölsynthese, (Dr. Christmann, Euren) die hervorragende Spaltbarkeit besitzen, sogar 100%ig olefinische Benzine, während naphthenbasische Öle solche mit nur 8 % liefern. Öle niedriger Siedekennziffer liefern gesättigteres Benzin als die mit hoher Kennziffer. Für die Krackung von Erdölmittelölen gilt als allgemeine Regel, daß je höher der Umsatz bei einer gegebenen Temperatur um so niedriger ist der Olefingehalt des Benzins. 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 Siedepunktes, kurze Krackzyklen, niedriger Durchsatz und möglichst niedrige Temperaturen. Alle diese Angaben gelten für eine Arbeitweise 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 Gasphasehydrierung günstigste Endpunkt von  $325^{\circ}$  hat also für das katalytische Kracken keine Gültigkeit. Hier geht man, wenn auf den Olefingehalt keine Rücksicht genommen werden braucht auf Endpunkte bis zu etwa  $400^{\circ}$  herauf. Voraussetzung ist nur, daß das Öl bei der Kracktemperatur völlig verdampft ist.

Fast wichtiger noch als das Siedeende der Ausgangsöle ist der Siedebeginn derselben. Da man beim katalytischen Kracken im allgemeinen nur in geraden Durchgang fährt oder selbst bei wiederholten Durchgängen das Öl nicht restlos auffahren kann, muß man dar auf 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 klopfesten 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° nur geringen Abfall in der OZ zeigen. Die hier gezeigte Kurve (Bild 6) zeigt die OZ von Krackbenzinen verschiedenster Endpunkts, die aus Reitbrook 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 paraffinbasischen Mittelölen fallen die OZZ in den oberen Fraktionen stärker ab wie (Bild 7) im Falle eines Krackbenzins aus Bruchsaler Öl zeigt. Die zu den einzelnen Fraktionen gehörende AP-Kurve fällt nach hinten zu auch ab, liegt aber im ganzen höher als die entsprechende Kurve bei dem Benzir aus Reitbrooköl. Bei solchen paraffinbasischen Ölen kann man die oberen Fraktionen da-

dadurch verbessern, daß man mit der Kracktemperatur höher geht, wie es (Bild 8) für den Temperaturbereich zwischen 420 und 480° 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 Krackbenzine sinken, geht man wohl nicht fehl in der Annahme, daß die Aromatenbildung über die Olefine vor sich geht.

Bild 8

Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über modifizierte Verfahren der katalytischen Krackung gemacht, die neueren Ursprungs sind und z.T., wenigstens in Amerika, großtechnische 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 Übelstand 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 variiieren konnte, dann aber auch im stande 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, schlimm-

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 Spalschlange 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 480 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 olefinisch sind und deshalb für Fliegerbenzinherstellungen nicht ohne weiteres Verwendung finden können. Es wäre allerdings möglich, durch richtiges Aufhydrieren dieser Benzine dennoch Fliegerbenzinqualität zu erreichen.