

TITLE PAGE

5. Tätigkeitsberichte über katalytische Crack-  
versuche - Oktober 1937 bis 22 Januar 1938.  
Activity reports on catalytic cracking  
experiments - October 1937 until 22  
January 1938.

Frame Nos. 23 - 40

*f. J. J. J.*

Tätigkeitsbericht

über

Katalytische Erprobungen - Oktober 1937 bis Januar 1938.

In einzelnen werden folgende Gebiete bearbeitet:

- 1) Katalysatorprüfungen,
- 2) Verhalten verschiedener Ausgangsöle,
- 3) Anwendbarkeit der katalytischen Krackung auf H-reiche Produkte ( Fischer-Ole, Hydrierungsprodukte )
- 4) Verlaufs der Krackreaktion.

Zu 1)

Es kamen natürliche und synthetische Katalysatoren zur Anwendung. Die Wirksamkeit wurde nach der Menge des aus Elwerather Gasöl gebildeten Benzins ( bis 190° C siedend ) beurteilt; Durchsatz 0,5 (Vol./Vol./Stunde); Temperatur = 460° C . Die Katalysatoren sind nach ihrer Wirksamkeit geordnet.

72318

Natürliche Katalysatoren.

Katalysator	Vol.-% Benzol (bez. a. Einlauf)	Jod-Zahl Benzol	A. Z. Benzol
Terrana (470°)	28,4	62,6	32,5°
Franconit (450°)	27,5	39,6	39°
Tonsil (450°)	27,5	40,6	40°
Regenerationserde (450°)	27,0	32,1	47°
Superfiltral (Standard) GCC 12x	26,9	45,5	53°
HZ 1 ( Nobel )	26,4	-	31°
Superfiltral ( I. S. ) ( 470° )	23,9	55,8	33,5°
K 6434	23,6	33,7	32°
HZ 2 ( Nobel )	23,4	-	30°
Terrana HF beh. (470°)	22,6	65,7	31°
Attapulgas (Standard) GCC 13x	22,5	66,1	35°
HU 2	21,4	73,5	31°
Superfiltral HF beh. ( 470° )	21,0	69,4	33,5°
K 6590	16,5	30,1	48°
Weldonit	9,6	49,0	39°
Brazil. Bauxit	9,4	64,7	40°
Labasit HCl beh.	7,8	45,8	39,5°
Labasit ( nat. )	7,0	40,0	41°
Ungar. Bauxit	6,4	30,9	42°

Synthetische Katalysatoren.

Der  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  - Katalysator K 379 ( Dr. Michael ) gab unter gleichen Bedingungen :

Vol.-% Benzol (bez. auf Einlauf)	Jad-Zahl Benzol	A. P. Benzol
29,0	49,7	35°

Bei den übrigen bisher hergestellten und geprüften synthetischen Katalysatoren lag die Benzinausbeute stets unter 20 %.

Der K 379 kommt den besten erden in der Wirkung gleich. Mit diesem Katalysator wurde ein Dauerversuch ( im 200 cc - Ofen ) gefahren, der 52 Crackcyclen umfasste ( 260 Stunden ). Ein gleicher Versuch ( 44 Crackcyclen = 220 Stunden ) wurde mit dem Superfiltral-Katalysator GGG 12x der Standard gefahren. Die Ergebnisse sind, soweit Elverather Gasöl als Einlauföl verwendet wurde, in Kurvenblatt 1 aufgetragen.

Der K 379 gibt nach kurzer Spitzenleistung gleichmäßige Benzinausbeuten, die nach etwa 40zelliger Regeneration langsam abfallen. Beim Katalysator GGG 12x der Standard schwanken die Benzinausbeuten, sie liegen aber etwa in gleicher Höhe, dagegen fällt die Benzinausbeute mit fortschreitender Betriebszeit stärker ab, auch tritt der Leistungsabfall eher ein als beim synthetischen Katalysator. Die Benzinausbeuten gelten für stabilisierte Benzine. Es sei bemerkt, daß die aus Elverather Gasöl gewonnenen Benzine nur etwa 15 bis 20 % bis 100° siedende Anteile enthalten. Die Menge dieser Anteile liegt beim K 379 höher als bei GGG 12x, bei ersterem anfänglich ( bei frischem Katalysator ) sogar bei 35 %. Sie fällt aber nach

der ersten Regeneration bereits stark ab.

Die Oktanzahlen der mit K 379 erhaltenen Benzine liegen um 2 bis 4 Einheiten höher ( 68 - 70 H ), als die der mit GOC 12x erhaltenen ( 64 - 66 H ).

K 379 bildet erhebliche Mengen Gasbenzin (  $C_3 C_4$  ), das aber zu etwa 50 % ungesättigt ist, gibt dafür aber weniger  $C_1, C_2$ -Vergasung als GOC 12x.

Die Anilinpunkte der mit beiden Katalysatoren erhaltenen Benzine zeigen bei Vergleich des Dauerversuches deutliche Unterschiede. Während die mit GOC 12x erhaltenen Benzine bis zum Ende des Dauerversuches durchschnittlich fast gleichen Anilinpunkt haben, fällt der Anilinpunkt der Benzine bei K 379 stufenweise deutlich ab.

Es kann gesagt werden, das der synthetische Katalysator K 379 dem Superfiltralkatalysator GOC 12x mindestens gleichwertig ist, soweit Ausgangsöle von Gasöltypus zur Krackung gelangen. Für Silverather Gasöl ist K 379 besser als Superfiltral.

Die Jod-Zahlen der mit verschiedenen natürlichen Katalysatoren erhaltenen Benzine ( Tabelle 1 ) schwanken zwischen 30,1 und 73,5, entsprechend einem Gehalt an ungesättigten Anteilen von etwa 12 - 29 %.

### Zu 2)

Da die Katalysatorprüfungen ausschließlich mit Silverather Gasöl durchgeführt werden, blieb zu prüfen, ob die Katalysatoren bei verschiedenen Ausgangsölen dasselbe Verhalten zeigen wie bei Silverather Gasöl. Weiter wurden Rückstandsöle der ersten Krackung

nach Abtrennung der Benzolanteile erneut über den Katalysator gefahren. Verglichen wurden wieder die Katalysatoren K 379 und 000 12x.

- a) Elverather Gasöl in zwei Durchgängen.  
(Siedegrenzen: 212 - 327°, spez. Gewicht 0,845 A.P. 59° C)

Ausgangsmenge: 100 kg Gasöl

				<u>Koks+Verfl.</u>
<u>K 379</u>	I. Durchgang	31,2 kg $\text{B1} + \text{C}_3\text{O}_4$ (6,7 kg $\text{C}_3\text{O}_4$ )	1,5 kg Gas	3,9 kg
	II. "	11,6 " $\text{B1} + \text{C}_3\text{O}_4$ (2,9 kg $\text{C}_3\text{O}_4$ )	2,0 kg Gas	2,6 kg
In 2 Cyclen:		42,8 kg $\text{B1} + \text{C}_3\text{O}_4$ (9,6 kg $\text{C}_3\text{O}_4$ )	3,5 kg Gas	6,5 kg

$$V/\text{B1} + V. = 7,5 \%$$

				<u>Koks+Verfl.</u>
<u>00012x</u>	I. Durchgang	26,6 kg $\text{B1} + \text{C}_3\text{O}_4$ (2,8 kg $\text{C}_3\text{O}_4$ )	3,1 kg Gas	2,0 kg
	II. "	11,2 kg $\text{B1} + \text{C}_3\text{O}_4$ (2,0 kg $\text{C}_3\text{O}_4$ )	2,2 kg Gas	1,3 kg
In 2 Cyclen:		37,8 kg $\text{B1} + \text{C}_3\text{O}_4$ (4,8 kg $\text{C}_3\text{O}_4$ )	5,3 kg Gas	3,3 kg

$$V/\text{B1} + V. = 12,2 \%$$

Im ersten Durchgang wurde das Original - Gasöl gefahren, im zweiten Durchgang der über 190° C siedende Krackrückstand des ersten Durchgangs. Als Vergesung wurde nur die  $\text{C}_1\text{C}_2$  - Vergesung in Rechnung gestellt, bezogen auf  $\text{B1} + \text{C}_3\text{O}_4$ . Der ungesättigte  $\text{C}_3\text{O}_4$  - Anteil ist in Klammern angegeben. Die Einbeziehung der  $\text{C}_3\text{O}_4$ -Anteile in das Benzin ist insofern berechtigt, als diese Anteile zu etwa 50 % ungesättigt sind und zu einem großen Teil in Polymerbenzin umgewandelt werden können.

Die Benzinausbeute ist beim synthetischen Katalysator K 379 höher als beim Superfiltröl - GOC 12x. Der Vergleich der  $C_3O_4$  - Mengen beider Katalysatoren zeigt im 1. Durchgang das Verhältnis 2,4 : 1, im zweiten 1,45 : 1. Das deutet einmal auf größere Spaltwirkung des synthetischen Katalysators hin, zeigt aber andererseits, daß die unterschiedliche Katalysatorwirkung nur beim 1. Durchgang deutlich in Erscheinung tritt. Das geht auch aus einem Vergleich der übrigen Zahlen (Benzin und Gas) deutlich hervor. Die  $C_1O_2$  - Vergasung und damit die Vergasung bezogen auf Benzin + Vergasung ist beim synthetischen Katalysator günstiger als bei GOC 12x.

b) Kogasin II ( P 1295 ) in 2 Durchgängen  
(Siedegrenzen: 197 - 326°, spez. Gewicht 0,760  
Anilinpunkt 88°)

Ausgangsmenge 100 kg Kogasin

K 379

I. Durchgang 29,2 kg  $Bi + C_3O_4$  (11,7 kg  $C_3O_4$ ) 2,2 kg Gas 5,8kg Koks+Verl.  
II. " 11,9 kg  $Bi + C_3O_4$  ( 4,8 kg  $C_3O_4$ ) 0,6 kg Gas 3,5 kg " + "

In 2 Cyclen 41,0 kg  $Bi + C_3O_4$  (16,5 kg  $C_3O_4$ ) 2,8 kg Gas 7,3kg Koks+Verl.

$$V/Bi + V = 6,4 \%$$

GOC 12x

I. Durchgang 26,1 kg  $Bi + C_3O_4$  (7,0 kg  $C_3O_4$ ) 1,5 kg Gas 3,8kg Koks+Verl.  
II. " 8,3 kg  $Bi + C_3O_4$  (2,6 kg  $C_3O_4$ ) 1,6 kg Gas 1,7kg " + "

In 2 Cyclen 34,4 kg  $Bi + C_3O_4$  (9,6 kg  $C_3O_4$ ) 3,1 kg Gas 5,5kg Koks+Verl.

$$V/Bi + V = 8,3 \%$$

Auch hier spaltet der synthetische Katalysator besser. Infolge der besonderen Eigenart des Kogasins ist der  $C_3H_4$  - Anfall besonders groß. Das Kogasin hat die Neigung, beim Spalten vorzugsweise Gasbenzin zu bilden, infolgedessen siedeten die Benzine größtenteils unter  $100^\circ$  und haben sehr niedrige spezifische Gewichte ( 0,700 - 0,730 ). Die  $C_1C_2$  - Vergasung hält sich in normalen Grenzen. Die Polymerisation ( Koks ) ist etwas größer als bei Alkyrather Gasöl.

Die Neigung des Kogasins, vorzugsweise die Enden der paraffinischen Ketten abzuspalten, geht auch aus Versuchen hervor, die gelegentlich der Äthylengewinnung aus diesem Produkt gefahren wurden. Durch thermische Cracking im Quarzrohr bei  $750^\circ$ , wobei das Rohr nur an zwei Punkten erhitzt war, sodass also zwischen den erhitzten Stellen ein längerer unbeheizter Rohrabschnitt lag, wurden vorzugsweise gasförmige Reaktionsprodukte erhalten, die zu ca. 55 Vol.-% aus Äthylben bestehen.

o) Schwarbenzin aus Ka 501.

(Siedegrenzen:  $100 - 160^\circ C$ , spezifisches Gewicht 0,778, Anilinpunkt =  $49^\circ C$ , Oktanzahl = 62,8 M.H.)

Ausgangsmenge : 100 kg.

<u>K 379</u>	86,6 g $B1+C_3O_4$ ( 3,5 g $C_3O_4$ )	2,2 g Gas	0.2. 64,0 H	} $480^\circ C$
<u>GGG12x</u>	92,3 g $B1+C_3O_4$ ( 1,0 g $C_3O_4$ )	1,9 g Gas	" " 69,0 H	

(4) Schwarbenzin von Ofen 316

(Siedegrenzen:  $100-135^\circ$ , spez. Gewicht 0,772, Anilinpunkt: Oktanzahl: 59,0 Nos.)

<u>K 379</u>	81,5 g $B1+C_3O_4$ ( 1,5 g $C_3O_4$ )	1,8 g Gas	0.2. = 60,0 (Nos.)	} $480^\circ C$
<u>GGG12x</u>	89,6 g $B1+C_3O_4$ ( 0,6 g $C_3O_4$ )	1,3 g Gas	" " = 59,5 ( " )	



<u>K 379</u>	91,7 g $\text{Bi} + \text{C}_3\text{O}_4$ ( 6,2 g $\text{C}_3\text{O}_4$ )	5,2 g Gas	0.2. = 63,5 (Res.)	} 500°
<u>G0012x</u>	94,2 g $\text{Bi} + \text{C}_3\text{O}_4$ ( 1,4 g $\text{C}_3\text{O}_4$ )	2,0 g Gas	" = 60,5 ( " )	
<u>K 379</u>	89,3 g $\text{Bi} + \text{C}_3\text{O}_4$ ( 1,8 g $\text{C}_3\text{O}_4$ )	3,9 g Gas	0.2. = 65,3 (Res.)	} 520°
<u>G0012x</u>	89,1 g $\text{Bi} + \text{C}_3\text{O}_4$ ( 1,1 g $\text{C}_3\text{O}_4$ )	2,2 g Gas	" = 62,0 ( " )	

Der synthetische Katalysator vergast beim Fahren mit Schwerbenzinen mehr Produkt als das Superfiltröl, ebenso ist die Benzinausbeute bei Verwendung von Superfiltröl hier durchweg besser. Die Oktanzahlen der Benzine steigen mit Erhöhung der Versuchs temperatur an. Die höchste Benzinausbeute wird bei 500° erhalten.

Zu 3)

Um mit Kogasin zu besseren Ergebnissen zu kommen, wurden Mischungen mit verschiedenen anderen Ölen gekrackt.

a) Kogasin + Krackprodukt von Silverather Gasöl  
( 1 Vol. : 1 Vol. )  
spezifisches Gewicht: 0,803 Anilinpunkt: 70°

Ausgangsmenge: 100 kg

K 379 22,0 g  $\text{Bi} + \text{C}_3\text{O}_4$  ( 6,0 g  $\text{C}_3\text{O}_4$  ) 2,1 g Gas 3,8 g Koks + Verlust  
v/Bi + v = 8,7 % Oktanzahl: 66,0 (H)

errechnet:

23,8 g  $\text{Bi} + \text{C}_3\text{O}_4$  ( 8,2 g  $\text{C}_3\text{O}_4$  ) 2,7 g Gas 5,0 g Koks + Verlust  
v/Bi + v = 10,2 %

-9-

GOC12x 13,8 kg  $\text{B}_1 + \text{C}_3\text{C}_4$  ( 2,4 g  $\text{C}_3\text{C}_4$  ) 2,2 g Gas 4,3 g Koks + Verlust  
 $V/\text{B}_1 + V = 13,7 \%$  Oktanzahl = 60,3 (17)

errechnet:

21,6 kg  $\text{B}_1 + \text{C}_3\text{C}_4$  ( 5,0 g  $\text{C}_3\text{C}_4$  ) 2,4 g Gas 3,9 g Koks + Verlust  
 $V/\text{B}_1 + V = 10,0 \%$

b) Kovazin + 6058-vorhydriertes Scholvenar Mittelöl, 200°  
 ( 1 Vol. : 1 Vol. )

spezifisches Gewicht: 0,812 Anilinpunkt: 69°

K 379 19,4 kg  $\text{B}_1 + \text{C}_3\text{C}_4$  ( 4,9 kg  $\text{C}_3\text{C}_4$  ) 1,2 kg Gas 1,7 kg Koks + Verl.  
 $V/\text{B}_1 + V = 5,8 \%$  Oktanzahl : 76,0 (17)

errechnet:

23,1 kg  $\text{B}_1 + \text{C}_3\text{C}_4$  ( 7,8 g  $\text{C}_3\text{C}_4$  ) 2,5 kg Gas 4,3 kg Koks + Verl.  
 $V/\text{B}_1 + V = 9,8 \%$

GOC12x 15,1 kg  $\text{B}_1 + \text{C}_3\text{C}_4$  ( 2,1 kg  $\text{C}_3\text{C}_4$  ) 2,4 kg Gas 2,0 kg Koks + Verl.  
 $V/\text{B}_1 + V = 13,7 \%$  Oktanzahl : 74,5 (17)

errechnet:

• 21,9 kg  $\text{B}_1 + \text{C}_3\text{C}_4$  ( 4,6 kg  $\text{C}_3\text{C}_4$  ) 2,4 kg Gas 3,1 kg Koks + Verl.  
 $V/\text{B}_1 + V = 9,9 \%$

Der Vergleich mit den durch Rechnung aus den Einzelanteilen ermittelten Ausbeuten zeigt in allen Fällen eine Minderausbeute, die bei Superfiltröl ( GOC 12x ) besonders groß ist. Bei Superfiltröl fällt weiter auf, daß die durch Rechnung ermittelte Gasmenge ( in kg ) mit der beim Fahren der Mischung erhaltenen fast völlig übereinstimmt.

Die erhaltenen Benzine hatten nur geringes spezifisches Gewicht.  
( 0,730 )

Die Kogasin - Versuche werden mit anderen Zusätzen weitergeführt.

#### Zu 4)

Schon beim Fahren in 200 cc-Ofen, besonders deutlich aber im 3-Liter-Ofen, stellte sich heraus, daß bei manchen Katalysatoren im letzten Drittel der Katalysatorschicht erhebliche Arsenmengen frei wurden. Diese Erscheinung trat am deutlichsten bei dem synthetischen Katalysator K 379 denn auf, wenn mit 8058-vorhydriertem Scholvaner Mitteldöl gefahren wurde (schwerbenzinhalzig). Im 3-LTR.-Ofen, der drei Heizkreise hat, trat diese Erscheinung so stark auf, daß selbst nach Ausschaltung der 2 letzten Heizkreise der Ofen noch Übertemperatur hatte. Bei Verkleinerung der Katalysatorschicht auf ein Drittel (von 3 Liter auf 1 Liter), was mit einer Vergrößerung des Durchsatzes von 1 auf 3 gleichbedeutend ist, ließ sich diese exotherme Reaktion ausschalten. Es wurde nun zwar annähernd die gleiche Menge Leichtprodukt (bis 190° siedend) erhalten, doch trat jetzt fast keine  $C_3C_4$ -Vergasung ein. Ebenso ging die  $C_1C_2$ -Vergasung erheblich zurück. Trotz der erheblichen Verringerung des Katalysatorvolumens brauchte die Fahrdauer pro Cyclus nicht verringert zu werden, was auf geringere Kohlenabscheidung hinweist.

Die Dauer jedes Krackcyclus betrug 5 Stunden. Um einen Anhalt über die fortschreitende Katalysatorverschlechterung zu gewinnen, wurde das von Stunde zu Stunde anfallende Produkt getrennt untersucht.

Es fielen folgende Benzinmengen an :

Ausgangsprodukt P 1271

	I,	II
1. Stunde	41,5 Vol.-%	45,5 Vol.-%
2. "	43,5 Vol.-%	40,0 Vol.-%
3. "	44,0 Vol.-%	49,0 Vol.-%
4. "	38,0 Vol.-%	37,0 Vol.-%
5. "	37,0 Vol.-%	33,5 Vol.-%

Nach dreistündiger Fahrzeit tritt demnach ein merklicher Leistungsabfall ein. Demnach wäre mit kürzerer Fahrzeit eine höhere Benzinausbeute erzielbar.

Was die Qualität des Benzins angeht, wird sie ebenfalls mit fortschreitender Krackdauer schlechter, wie ein Vergleich der Oktanzahlen des Benzins der 1. Stunde mit dem Gesamtbenzin des vollen Fahrzyklus zeigt:

P 129 1. Stunde O.Z. = 68,7 (H) 1.-5. Stunde O.Z. = 65,0 (H)  
 Ebenso wie mit wachsender Krackdauer eine Änderung der Benzinausbeute und -Beschaffenheit eintritt, ist dies mit dem Krackgas ( $C_1C_2$  - Vorgasung) der Fall.

Gaszusammensetzung:

	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	KW	H <sub>2</sub>	mittl. C.
1.-2. Std.	0,0	2,6	0,2	91,0	0,2	4,2	1,6	1,35
3.-5. "	0,0	3,0	0,2	88,0	0,2	7,2	1,4	1,28

Eine eigentümliche Krackeinung tritt in den Anilinpunkten bei den Krackprodukten des Kogasins II auf. Das Kogasin II, das einen Anilin-

punkt von  $87^{\circ}$  C hat, ergibt Krackrückstände, deren Anilinpunkt höher liegt als der des Ausgangsöles ( $90^{\circ}$  und höher). Wie aus den Elementaranalysen des Kogasins und seines Krackrückstandes hervorgeht, liegt dies nicht an einem höheren H - Gehalt des Rückstandes.

gez. Free.

Anlage: 1 Kurvenblatt.