

TITLE PAGE

15. Katalytisches Kracken 20. Juni u. 13. Juli
1938.
Catalytic cracking, 20 June 1938 and
13 July 1938.

Frame Nos. 91 - 97

*J. Müller*Katalytisches Cracken.1.) Einfluss von N-Verbindungen auf Crack-Katalysatoren.

Verschiedene Crack-Katalysatoren wurden auf Stickstoff-Empfindlichkeit hin geprüft, nachdem sie vorher mit N-freiem Gasöl in 2 Zyklen von je 4 Stunden Dauer gefahren waren. Alle Katalysatoren wurden mehr oder weniger in der Spaltwirkung beeinträchtigt. Am stärksten war der N-Einfluss bei HF-behandelter Zermann (K 6109). Bei erneuter Umstellen auf N-freies Gasöl ließen sich die Anfangs-Spaltleistungen durchweg nicht wieder erreichen.

Gekrackt wurde einerseits Elverather Gasöl (P 169) andererseits eine Mischung des gleichen Elverather Gasöls mit 0,1% Anilin.

Bei folgenden Bedingungen wurden die umstehenden Ergebnisse erhalten:

Temperatur	: 450° C	
Durchsatz	: 1 Volumen-%	Ltr. Katalysator und Stunde
Zyklus-Dauer	: 4 Stunden	
Katalysator-Volumen	: 30 cc	

730811

Katalysator Einleitföhl	Benzin- Leistung	Benzin- Konzentra- tion %	Vergasung/ Benzin + Vergasung %	(ohne Gasbenzin) % - 100%
<u>Al-Si-Katalysator aus Sol (K 6752):</u>				
P 189 Gasöl	0,205	30,5	25,5	36
P 189 Gasöl+0,1% Anilin	0,139	20,0	23,5	32,5
P 189 Gasöl	0,096	13,0	12,1	23
P 189 Gasöl	0,096	13,0	14,1	27
<u>Granosil:</u>				
P 189 Gasöl	0,122	17	25,9	26,5
dto. + 0,1% Anilin	0,104	14	17,2	20,5
P 189 Gasöl	0,149	20,5	13,5	31,5
P 189 Gasöl	0,093	13,5	16,2	29,5
<u>Superfiltrol 60C 12 H:</u>				
P 189 Gasöl	0,153	21	19,3	31
dto. + 0,1% Anilin	0,125	17	17,2	26,5
P 189 Gasöl	0,134	16	18,4	28
<u>Al-Si-Katalysator + Fe + Mg:</u>				
P 189 Gasöl	0,182	25,5	28,7	33,5
dto. + 0,1% Anilin	0,150	22	22	32
P 189 Gasöl	0,112	15	15,7	30
P 189 Gasöl	0,110	15	12,6	30
<u>Terrana unbehandelt (K 6103):</u>				
P 189 Gasöl	0,130	17,5	16,3	31,5
dto. + 0,1% Anilin	0,112	16	15,6	25
P 189 Gasöl	0,146	20	15,4	30
P 189 Gasöl	0,116	16	20,0	28
<u>Terrana HF-beh. (K 6109):</u>				
P 189 Gasöl	0,087	12,5	45	12
dto. + 0,1% Anilin	0,049	6,5	24,4	-
P 189 Gasöl	0,046	6	22,5	-
P 189 Gasöl	0,044	6	21,2	-
<u>Superfiltrol:</u>				
P 189 Gasöl	0,110	14,5	22,4	20,5
dto. + 0,1% Anilin	0,092	13	19,2	25,5
P 189 Gasöl	0,116	15,5	16,8	26
P 189 Gasöl	0,114	16	19,1	25
<u>Superfiltrol, HF-beh.:</u>				
P 189 Gasöl	0,106	14,5	20,0	24
P 189 " + 0,1% Anilin	0,090	12,5	24,5	20,0
P 189 Gasöl	0,101	14	19,2	25
P 189 Gasöl	0,090	13	23,5	27

Katalysator: Einlauföl	Benzin- Leistung	Benzin- Konzentra- tion %	Vergasung/ Benzin + Vergasung %	(ohne Gasbenzin) % - 100° C
Si-Al-Katalysator: (aus AlCl ₃)				
P 189 Gasöl	0,175	26	30,5	36,5
dto. + 0,1% Anilin	0,148	20	24	32,5
P 189 Gasöl	0,181	25	20,9	38
Si-Al-Katalysator: (aus Al ₂ (SO ₄))				
P 189 Gasöl	0,190	27	27,8	35
dto. + 0,1% Anilin	0,158	23	22,5	32,5
P 189 Gasöl	0,184	25,5	10,9	41
P 189 Gasöl	0,131	19	17,8	31,5

Die stärkste Beeinträchtigung durch Anilin-Zusatz erfährt die HF-behandelte Ferrana (K 6109), die nach Umstellung auf anilin-freies Gasöl ausserdem keinerlei Zunahme der Spaltwirkung mehr zeigt. Am wenigsten schadet das Anilin den unbehandelten natürlichen Katalysatoren (Granosil, Ferrana, Superfiltral) und den künstlichen Al-Si-Katalysatoren, die aus H-freien Ausgangsalzen (Chloride, Sulfate) erhalten sind. Der Rückgang der Benzin-Leistung ist fast immer mit einer Verminderung der bis 100° C siedenden Anteile verbunden.

2.) Verhalten der Einzelfraktionen von West-Texas-Gasöl (P 1315) beim katalytischen Cracken.

Nach Angabe von Mr. Sweeney soll die Oktanzahl von Crackbenzin höher werden, wenn zwischen Siedepunkt des Benzins und Siedebeginn des Ausgangsöls eine grössere Siedelücke liegt.

West-Texas-Gasöl (Siedegrenzen: 235-390° C) wurde in 5 Einzelfraktionen zerlegt und jede Fraktion für sich gekrackt. Die Benzine wurden bei 200° C abgeschnitten, das Benzin der 1. Fraktion ausserdem noch bei 180° C. Ferner wurde die 1. Fraktion noch

bei 480° C gekrackt, um in dem erhaltenen Benzin (bis 200° C) die bis 100° C siedenden Anteile zu erhöhen. Bei einer Kracktemperatur von 460° C war das bei 200° C abgeschnittene Benzin mit 30% bis 100° C untersiedegericht.

Einlauföl: West-Texas-Gasöl (P. 1315); Durchsatz: 0,5 Ltr. Öl/Ltr. Kat. und Stunde.

Zyklus-Dauer: 1 Stunde; Katalysator: Superfiltral 600 12 x;

Katalysator-Volumen: 2 Liter.

H.P.	59,5°	60,5°	65°	67°			
Fraktion	235-260	235-260	235-260	260-300	300-330	330-360	> 360° C
Temperatur °C	460	480	460	460	460	460	460
Gew. % Benzin	28,6	25,6	20,7	25,6	29,8	24,8	21,5
Gew. % Mittelöl	63,8	64,7	65,6	62,5	57,0	59,3	59,1
Gew. % C ₃ O ₄	3,3	3,7	3,5	4,9	4,8	5,5	3,4
Gew. % Gas	0,7	1,1	1,1	1,1	1,9	1,3	1,6
Gew. % Koks + Verlust	3,6	5,0	5,2	6,0	6,5	9,3	14,2
Benzin-Leistg.	0,12	0,11	0,08	0,11	0,12	0,11	0,10
Benzin-Konzentration	35%	31,5%	22%	29%	31%	31%	27%
Vergasung/Benzin + Vergasung	12,7%	15,8%	18,4%	19,0%	18,7%	21,5%	19,0%
Benzin:							
Anilinpunkt °C	38	36	36,5	28	36	36	37,5
spez. Gewicht	0,738	0,746	0,710	0,742	0,734	0,736	0,724
% bis 100° C	30	36	42	41	36	34,5	34
Endpunkt °C	200	200	180	200	200	200	200
O. Z. (H)	71,5	73,5	77,0	75	74	73	72
Jod-Zahl	63,9	60,3	76,9	84,9	74,7	94,7	112,7
Mittelöl:							
Anilinpunkt °C	64	58,5	49,5	56	53	58,5	71,5
spez. Gewicht	0,826	0,828	0,830	0,854	0,878	0,886	0,890
Jodzahl	17,2	14,5	10,6	19,5	24,1	29,9	37,4
Zyklus Nr.	56	88	43/44	45	41/42	46	47

Aus den Versuchen ergibt sich, dass bei einer Kracktemperatur von 460°C die aus den Einzelfraktionen von West-Texas-Gasöl erhaltenen Benzine gleichen Endpunktes (200°C) zwar unterschiedliche Oktanzahlen, aber auch verschiedene Gehalte an unter 100°C siedenden Anteilen haben.

Der Vergleich zeigt, dass die O.Z. direkt von der Menge an unter 100°C siedenden Anteilen abhängig ist, derart, dass die O.Z. mit der Menge an leichtsiedenden Anteilen (bis 100°C) steigt oder fällt.

Erhöht man durch Änderung der Arbeitsbedingungen (Kracktemperatur 480°C) den Anteil der Leichtsiedenden im Benzin, so steigt damit gleichzeitig die O.Z. an. Den gleichen Effekt erreicht man, wenn man das bei 460° erhaltene Benzin tiefer abschneidet.

Die Versuche zeigen ferner, dass die Fraktion $300-330^{\circ}\text{C}$ die beste Benzinausbeute liefert. Die auf dem Katalysator zurückbleibende Kohlenmenge wächst mit steigenden Siedepunkten der Ausgangsfraktion an, während die O.Z. des Krackbensins abfällt.

Der günstige Einfluss der grösseren Siedelücke auf die O.Z. ist demnach überwiegend auf die Anreicherung an leichtsiedenden Benzinteilen zurückzuführen.

Es kann dagegen vorteilhaft sein, das West-Texas-Gasöl in 2 Fraktionen, und zwar $235-330^{\circ}$ und $330-390^{\circ}$ zu zerlegen und für die zweite Fraktion andere Arbeitsbedingungen (höhere Temperatur) anzuwenden als für die erste.

f. Jahnke

Katalytisches Cracken.

Aus Erdölfraktionen bzw. Kogacin II lassen sich durch katalytisches Cracken mit Rückführung folgende Mengen an Umsetzungsprodukten gewinnen:

- ca. 55 Gew.-% Benzol (stabilisiert)
 - ca. 7 " Flüssiggas (C_3, C_4)
 - ca. 3 " Permanentgas (C_1, C_2 und H_2)
 - ca. 28 " Knochmittellöl
 - ca. 7 " Zoks
- (in 4 bis 5 Durchgängen)

Die bisher höchste Benzolleistung, die im Dauer Versuch und im 3 Ltr.-Ofen bei einmaligem Durchgang erreicht wurde, ist 0,18 bei einem 10. Min. Cyclus mit Durchsatz 0,85 und synth. Al-Si-Kontakt. Bei diesem Versuch war aber der Verlust durch Koksbildung (23,5%) bei 23,5% Vorgasung/Benzol+Vorgasung sehr hoch.

Gewichtsmässig lässt sich bei einmaligem Durchgang in 30 Minuten Cyclus etwa 35 Gew.-% Benzol als Höchstausbeute erzielen. (Aus West-Texas-Gasöl)

Die von der Standard vorgeschlagene Fahrweise mit bewegtem Kontakt stellt nach unseren Versuchsergebnissen keinen Fortschritt dar, weil die Verluste ausserordentlich hoch werden. Das Anfallprodukt hat zwar hohe Benzolkonzentration (bis 70 Vol.-%), die Benzol ausbeute ist aber schlecht. Das Optimum der Benzol ausbeute liegt bei einer Cyclusdauer von etwa 20 bis 40 Minuten.

731821

Ein neuer aussichtsreicherer Weg ist das katalytische Kracken unter Druck.

Bei Durchsatz = 1 und einer Cyclusdauer von 1 Std. sind hier mit Kogasin II bereits Benzineleistungen von 0,25 bei 24 % Vergasung/Benzin+Vergasung über einem Superfiltralkontakt, der bereits mehr als 100 Fahrzyklen hat, erreicht worden. Bei einer Benzinkonzentration von 41,5% betrug die Benzinausbeute 32,3 Gew.%. Der Koksverlust ist beim Fahren unter Druck zwar grösser als beim drucklosen Fahren (10-15% gegen 5%) dafür sind die Benzine aber weitgehend gesättigt, stark isomerisiert, lagerbeständig und von ausgezeichneter Bleiemfälligkeit. Unter Druck wurden aus Kogasin II Benzine mit O.2. (Motor)=64, mit 0,09% Pb=82 erhalten. Ebenso liess sich bei einem Versuch 5 Gew.% Isopentan (O.2.=96) aus Kogasin II erhalten. Das katalytische Kracken unter Druck erscheint nach den bisher vorliegenden Ergebnissen erfolgversprechend.

Auf dem Katalysatorgebiet wurde festgestellt, dass der aus dem Sol gefällte Al-Si-Kontakt im Gegensatz zu den Bleicherden beim Erhitzen bis auf 800° seine Aktivität nicht verliert; erst oberhalb 800° tritt Schädigung der Kontaktaktivität ein. Im Vergleich zu Naturkontakten (Bleicherden) sind synthetische Al-Si-Kontakte weniger stickstoffempfindlich.