

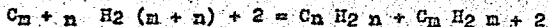
TITLE PAGE

16. Unterschied zwischen thermischen und katalytischen Kracken.  
Difference between thermal and catalytic cracking.

Frame Nos. 99 - 104

Unterschied zwischen thermischem und katalytischem Cracken.

Die Spaltung eines gesättigten paraffinischen Kohlenwasserstoffs in Olefin und Paraffin gemäss der Gleichung



würde bei glattem Verlauf der Reaktion von links nach rechts Olefine und Paraffine liefern. Es müsste demnach ein Benzin hoher Jod-Zahl und kein Koks anfallen. Diese Verhältnisse hat man in weitem Umfang primär bei der thermischen Crackung paraffinischer Ausgangsöle.

Beim Cracken der gleichen Ausgangsöle über Katalysatoren ist die Beschaffenheit der Benzine weitgehend von den Fahrbedingungen abhängig. Beim normalen katalytischen Cracken nach dem Houdry-Verfahren (Cyklusdauer 0,5 Stunden, Temperatur 460° C, Durchsatz etwa 1) besteht der Hauptunterschied des so erhaltenen Benzins gegenüber dem durch thermische Crackung gewonnenen in der höheren Oktanzahl. Weiterhin ist die O.Z. der Benzine beim katalytischen Cracken von der Cyklusdauer und der Herkunft des Ausgangsöles weitgehend unabhängig. Dagegen hat die Dauer des Crackcyklus einen erheblichen Einfluss sowohl auf die Ausbeute an Crackprodukten (wobei nicht nur das Benzin gemeint ist) und auf die Zusammensetzung der Benzine.

Das Kurvenblatt I zeigt die Ergebnisse eines Crackversuches mit West-Texas-Gasöl, das bei 470° C über 3 Liter eines synthetischen Si-Al-Katalysators (K 379) mit einer Geschwindigkeit von 3 Liter Öl/Std. gefahren wurde. Die Dauer des ganzen Cyklus betrug 2 Stunden.

Nach Austritt des ersten Produktes aus dem Ofen wurde im Verlauf der ersten Stunde alle 10 Minuten der Produkthanfall getrennt aufgefangen und untersucht, in der zweiten Stunde nur alle 30 Minuten.

Der Anfall der ersten 10 Minuten zeigt sehr hohe Benzinkonzentration (41,5% ohne Gasbenzin), aber auch starke Koksabscheidung (50% bezogen auf Einlauföl). Demgemäss ist die Benzinausbeute in Gew.% bezogen auf Einlauföl mit 17% nur gering. Das Benzin des ersten 10 Minuten-Anfalls hat Jod-Zahl 54.

Mit Verlängerung der Fahrdauer sinkt die Benzinkonzentration im Anfall, ebenso aber die auf dem Kontakt festgehaltene Koks menge, dafür steigt dann die Benzinausbeute. Es steigt aber gleichzeitig die Jod-Zahl des Benzins stark an. Die O.Z. der Benzine bleibt über den ganzen Cyklus fast konstant (74,5 - 75,5).

Nach 1 1/2 Std. Fahrdauer sinkt die Koks menge auf 0 ab und am Schluss des Cyklus wird pro Zeiteinheit mehr Produkt aus dem Ofen abgezogen als hereingefahren wurde.

Erhalten wurden folgende Benzin- und Mittelölmengen (in Gew.% auf Einlauföl bezogen):

Fahrzeit	% Benzin	spez. Gew./A. P.		Tabelle 2		
				% Mittelöl	spez. Gew./A. P.	
0-10 Min.	17,1	0,736	35,0	28,0	0,862	53,0
10-20 "	20,9	0,742	33,5	52,0	0,864	56
20-30 "	19,8	0,738	33,5	66,1	0,866	59,5
30-40 "	21,4	0,748	33	64,9	0,866	57
40-50 "	17,2	0,742	28	65,9	0,866	57
50-60 "	17,2	0,740	27,5	62,2	0,860	58,5
60-90 "	12,3	0,744	26,5	71,7	0,854	59,5
90-120 "	16,5	0,750	28,5	95,5	0,852	61,5

Die Tatsache, dass die Menge der in den beiden letzten halben Stunden erhaltenen Reaktionsprodukte, auf den Gleitlauf bezogen, höher als 100% ist, erklärt sich daraus, dass in der ersten Stunde der Katalysator mehr Öl festgehalten hat als am Schluss des Zyklus. Ausserdem wurde am Schluss des Zyklus Wasser nachgeföhren.

Ein ganz gleicher Versuch, aber mit nur halben Durchsatz (1,5 Ltr.Öl/Stunde) ergab die in Tabelle II und Kurvenblatt II eingetragenen Resultate.

Tabelle II

<u>Fahrzeit</u>	<u>Benzin</u>	<u>spez. Gew./A. P.</u>	<u>% Mittelöl</u>	<u>Anilin-Punkt</u>
0-10 Min.	31,2	0,734	55°	26°
10-20 "	35,2	0,738	53	38,5
20-30 "	34,6	0,736	32,5	41
30-40 "	29,2	0,742	31,5	46
40-50 "	27,8	0,734	34,5	46
50-60 "	27,5	0,734	36	53
60-90 "	24,4	0,736	34,5	55,5
90-120 "	20,4	0,738	32,0	58

Auch hier hat man zu Beginn des Zyklus hohe Benzinkonzentration (70%) im Anfall (s. Kurvenblatt II), aber geringe Benzinausbeute, bedingt durch hohen Koksverlust zu Beginn des Zyklus. Das Maximum der Benzinausbeute (Gew.% auf Einlauföl bezogen) liegt in beiden Fällen bei 20 bis etwa 40 Minuten. Fahrdauer vom ersten Produktauftreten am Ofenausgang an gerechnet.

Aus Zahlentafeln und Kurven ergibt sich, dass unter den Versuchsbedingungen mit Fahrcyklen von weniger als 20 bis 30 Minuten

Dauer zwar eine relativ hohe Benzinkonzentration im Anfallprodukt erreicht werden kann, dass aber gleichzeitig die Verluste durch Koksbildung sehr hoch werden. Aus diesen Gründen muss die tatsächliche Benzinausbeute (kg Benzin/100 kg Einlauföl) schlecht werden.

Das Ansteigen der Jod-Zahl der Benzine, die in diesem Fall (die Benzine haben annähernd das gleiche Molekulargewicht) ein direktes Mass für den Gehalt an ungesättigten Anteilen ist, kann nur dadurch erklärt werden, dass der regenerierte Katalysator nicht nur stark spaltet, sondern auch auf die primär entstandenen ungesättigten Benzinteile in so hohem Ausmasse polymerisierend wirkt, dass zu Beginn des Crackzyklus nahezu gesättigte Benzine anfallen, während die durch Spaltung erzeugten ungesättigten Anteile anfangs vollständig, bei längerer Cyklusdauer immer unvollständiger vom Kontakt zu sog. Koks polymerisiert werden.

Da ferner die O.Z. der Benzine im untersuchten Bereich konstant und sehr hoch ist, kann gefolgert werden, dass der Kontakt eine starke Isomerisierung im Benzin bewirkt. Überdies kann je nach Art der verwendeten Ausgangsölle auch Aromatisierung eintreten, jedenfalls kann auf nahezu reine Isomerisierung aus den bei Kogasin II erhaltenen Anilinpunkten der Benzine, von denen noch berichtet wird, mit Sicherheit geschlossen werden.

Der Vorgang der katalytischen Crackung besteht demnach aus wenigstens 3 Reaktionen

1. Spaltung
2. Polymerisation
3. Isomerisation.

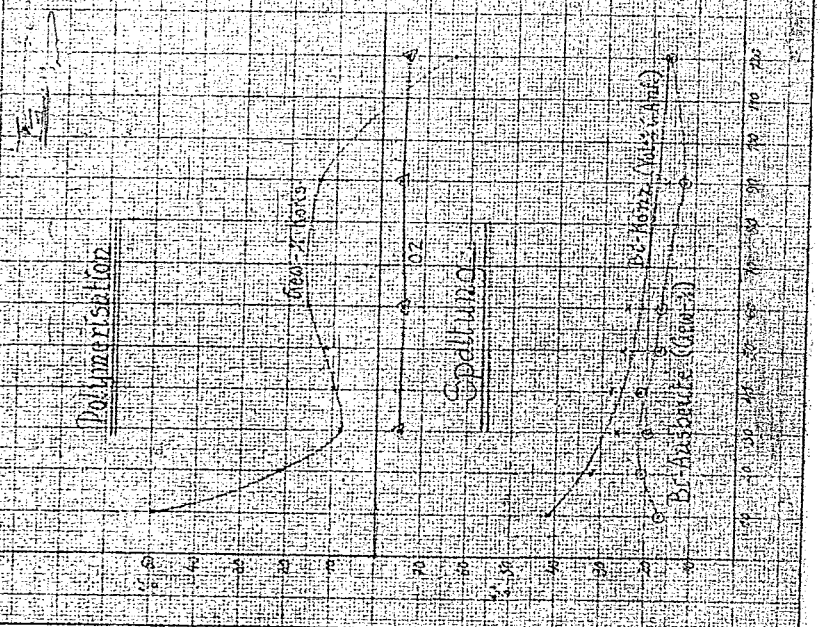
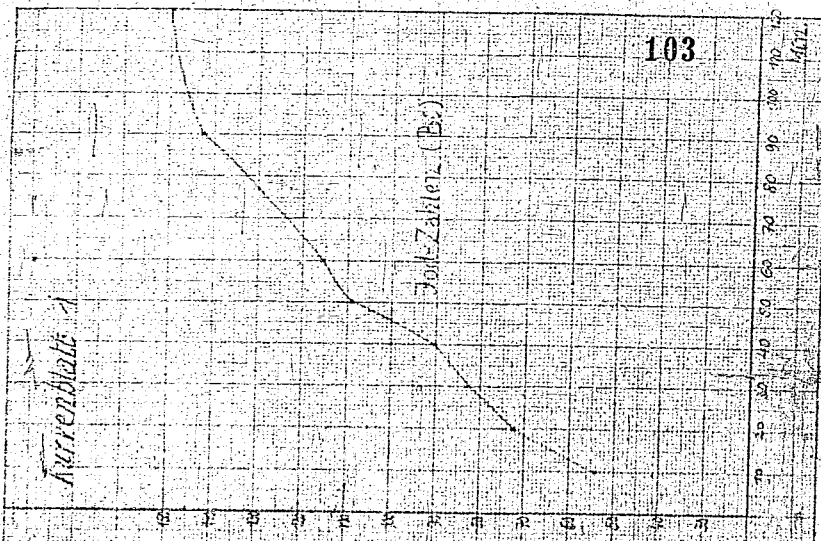
Als vierte Reaktion kommt vermutlich noch Ringschluss (Aromatisierung) bei bestimmten Ausgangsölen hinzu.

Diese Reaktionen laufen nicht nebeneinander, sondern in zeitlich getrennten Abständen. Primär ist die anfänglich erwähnte Spaltung der Paraffinkohlenwasserstoffe in Clofin + Paraffin. In einer früheren Zusammensetzung (12 9671 vom 24.5.38) ist ein Versuch angeführt, bei dem diese Primärreaktion fast allein stattfand. Erreicht wird dies dadurch, dass man mit dem abnorm hohen Durchsatz 5 (5 Vol. Öl/1 Vol. Katalysator/Stunde) d.h. sehr kurze Verweilzeit des Öls über dem Katalysator, führt. Das hierbei entstandene Produkt hatte Jod-Zahl 119 entsprechend etwa 47% Monoolefinen, spez. Gew. 0,758; Anilinpunkt  $41^{\circ}$ , aber niedrigere O.Z. als die bei normalen kleineren Durchsätzen gebildeten Benzine. Das bei  $-80^{\circ}$  nicht flüssige Krackgas war  $H_2$ -frei und die im 4 Stunden-Zyklus auf dem Katalysator niedergeschlagene Koks menge vergleichsweise gering. Eine derartige Fahrweise würde zu Benzinen führen, die den durch thermisches Cracken gebildeten entsprechen.

Wird der Durchsatz verkleinert und dadurch die Verweilzeit des Öls über dem Katalysator grösser, tritt als Sekundärreaktion Polymerisation der Ungesättigten ein, die, wie die Spaltung, um so stärker ist, je frischer der Katalysator, d.h. je kürzer der Fahrzyklus ist. Mit der Polymerisation oder im Anschluss an diese tritt Isomerisierung bzw. Aromatisierung ein, denn die O.Z. der Benzine erreicht jetzt die für die katalytische Krackung normale Höhe.

gez. Frey

2 Kurvenblätter.



Kunzverblatt 2

Polymerisation

gew. Koks

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 (Min)

Spaltung

0,2

Brennstoffkonzentration (Gew.-% Total)

Di-Ausbeute (Gew.-%)

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
 Ludwigshafen a. Rhein.

D 1315 470°

K 379

Du = 0,5

7.3.38