

TITLE PAGE

17. Katalytisches Kracken, 17 und 18 August '38.
Catalytic cracking, 17 and 18 August 1938.

Frame Nos. 105 - 117

Handwritten signature

Katalytisches Cracken.

Folgende Öle wurden mit Rückführung in 2 Liter-Ofen über Superfiltröl GOC 12 % gekrackt:

- 1) West-Texas-Gasöl (P 1315)
- 2) Elverather Gasöl (P 189)
- 3) Kogasin II (P 1295)

Die Cracktemperatur betrug 460°, der Öldurchsatz 0,5 bzw. 1,0 Vol./Vol. Kat./Std. bei einer Cyclisdauer von 2 bzw. 1 Std. Der Katalysator war vor Ausführung dieser Versuche bereits in etwa 100 Cyclen verwendet, sodaß die Ergebnisse als Durchschnittswerte gelten können. In 5 Cyclen (gerader Durchgang und viereinmalige Rückführung) wurden erhalten:

	Aus P 1315	Aus P 189	Aus P 1295
Gewichts-% Benzin (stabilisiert)	50,1	50,0	55,0
Gewichts-% Mittel- öl	35,2	33,2	26,5
Gewichts-% C ₃ C ₄	5,0	6,1	9,5
Gewichts-% Gas	3,0	3,0	3,0
Gewichts-% Koks	6,7	7,7	6,0

Unter stabilisiertem Benzin ist die Menge Benzin zu verstehen, die aus dem flüssigen Anfall durch Kolonnendestillation bis 200° erhalten wurde, vermehrt um den Gasbenzinanteil, der höher als + 10° siedet. Der Ausdruck "stabilisiertes Benzin" ist in diesem

432117

Fall nicht ganz richtig, da in dem C_3C_4 -Anteil noch etwas C_5 enthalten ist, das normalerweise in das Benzol gehört.

Der C_3C_4 - Anteil hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

I		II	
17,4	Gew.-% C_2	9,4	Gew.-% C_2
55,2	" % C_3	38,4	" % C_3
21,5	" % C_4	42,6	" % C_4
5,8	" % C_5	9,8	" % C_5

Die im Benzol fehlende C_5 -Menge beeinflusst demnach die angegebenen Werte nur unwesentlich.

Das Crack-Mittelöl ist bei P. 1315/ dunkelgrün und undurchsichtig, bei P. 1295 hellbraun und durchsichtig.

Die Zusammensetzung des C_3-C_4 -Anteils geht aus den angeführten Analysen hervor. Die Menge der ungesättigten darin schwankt stark zwischen etwa 40 und 80 Vol.-%. Das Restgas besteht im wesentlichen aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (mittl. C = etwa 1,5) und Wasserstoff. Die Zusammensetzung wechselt je nach Kontakt und Arbeitsbedingungen.

Der als Koks bezeichnete, an 100 fehlende Rest, der den Katalysator gleichmäßig durchsetzt, besteht aus Polymerisaten.

Aus 140 cc eines nicht regenerierten Katalysators konnten mit Benzol 1,4 g dunkles Öl (Siedegrenzen 250-370°C) und mit Schwefelkohlenstoff-Pyridin 1,0 g harte, asphaltartige Massen ausgezogen werden.

Die im geraden Durchgang erhaltenen Benzinausbeuten lassen sich beim Fahren des Crackrückstandes (Rückführung) nicht wieder erreichen, obwohl die Faten des b-Mittelöles nur wenig von denen des Ausgangsöles abweichen und die Anilinpunkte der Rückstandsöle erst bei wiederholter Rückführung stärker absinken.

Unterschiede in der Spaltleistung der Katalysatoren wirken sich aus dem gleichen Grunde nur im geraden Durchgang stärker aus. Je höher die Spaltleistung im geraden Durchgang ist, umso schlechter läßt sich im allgemeinen der Rückstand weiter aufspalten. Bei dem verwendeten Superfiltralkatalysator waren die Benzinausbeuten (in Gewichts-% vom Einlauföl) bei den einzelnen Durchgängen folgende:

Einlauföl	gerader Durchgang	I. Rückführung	II. Rückführung	III. Rückführung	IV. Rückführung
P 1315	17,7% (2 Std.) ^x	11,8 % (1,5 Std.)	12,0 % (1,2 Std.)	9,5 % (1 Std.)	7,7 % (0,8 Std.)
P 189	23,9 % (2 Std.)	14,3 % (1,5 Std.)	13,5 % (1,1 Std.)	12,5 % (0,8 Std.)	9,6 % (1,3 Std.)
P 1295	18,5 % (2 Std.)	13,6 % (1,5 Std.)	14,9 % (1,1 Std.)	14,3 % (0,9 Std.)	13,6 % (1 Std.)

x) Die eingeklammerten Zahlen geben die Dauer des jeweiligen Fahrzyklus in Stunden an.

Während bei P 189 und P 1315 mit wiederholter Rückführung die Benzinausbeuten stark absinken, bleiben die bei P 1295 innerhalb der Rückführungen ziemlich konstant. Da für diese Versuche eine bestimmte Menge (2 Ltr.) Ausgangsöl gefahren wurde, nimmt die Zyklusdauer mit dem stets geringer werdenden Anfall an Crackrückstand von Durchgang zu Durchgang ab. Bei gleicher Zyklusdauer von geradem Durchgang und Rückführungen würden die Ausbeuten innerhalb der Rückführungen I bis IV noch etwas sinken.

Diese Tatsache muß bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Die Ausgangsöle und ihre jeweiligen Crackrückstände, die als Rückführung gefahren wurden, haben folgende spezifischen Gewichte und Anilinpunkte:

Einlauföl	Original	I. Rückst.	II. Rückst.	III. Rückstand	IV. Rückst.	V. Rückst.
P 1315	0,868 65,6°	0,856 60,5°	0,862 55°	0,865 51°	0,869 49,5°	0,872 45,5°
P 189	0,835 63,6°	0,841 62°	0,847 58,5°	0,851 55°	0,856 51°	0,860 52°
P 1295	0,774 86,9°	0,773 90,5°	0,773 89,5°	0,772 87,5°	0,770 87°	0,774 86,5°

Auffallend ist die geringe Veränderung, die das P 1295 (Kogalin II) beim Cracken erfährt.

In den beiden einzelnen Durchgängen erhaltenen Benzinolen siedeten bis 100° folgende Mengen (Volumen-%):

Einlauföl	gerader Durchgang	I. Rückführung	II. Rückführung	III. Rückführung	IV. Rückführung
P 1315	36 %	35 %	34 %	37 %	29 %
P 189	28 %	33,5 %	34,5 %	40 %	34,5 %
P 1295	49 %	53 %	63,5 %	62 %	57 %

Abgesehen vom P 1315 (West-Texas-Gasöl) fallen bei den aus den Crackrückständen erhaltenen Benzinolen mehr leichtsiedende Anteile an als bei den im geraden Durchgang erhaltenen (Ausnahme: P 1295, IV. Rückführung).

Die Benzinanfülle der einzelnen Ausgangsöle wurden nach Verainigung zu je einer Gesamtprobe untersucht. Ebenso die nach

der IV. Nachführung noch übrig gebliebene Rückstände
(Mengenanalyse: Tabelle 1).

Die durch Kolonnendestillation und Abgabe des über 10°
siedenden Gasolfraktion als stabilisierten Benzolne erzielten bei
der Redestillation:

Menge (Gesamt)	F 1315	F 189	F 1295
spezifisches Gewicht	0,749	0,754	0,696
Anilinkonz. $^{\circ}\text{C}$	33,2	37,2	51,5
n _D	1,4370	1,4375	1,4090
Kodanzahl	96,0	67,5	143,7
Siedebereich $^{\circ}\text{C}$	33,0	34	25
- 70°	16,8	11,5	36,5
- 100°	34,2	29,0	54,2
- 150°	64,0	57,0	72,3
- 190°	80,0	70,0	85,0
Kodanzahl	233/97,5	235/73,0	240/95,2
Kodanzahl (Motor-Methode)	73,5	64,0	64,0

Wohl alle Benzine bei 250° in der Kolonne abgeschnitten
waren, ist der Siedepunkt infolge dimerisierter Polymerisa-
tion stark angestiegen. Die Benzine hatten teils Stenohlaußen
punktl. Färbung angenommen.

Der weiteren Verwertung wurden die Benzine in drei ver-
schiedene Fraktionen, die einzeln untersucht wurden, und in
5 Probenreihe zerlegt, der vorgelegt wurde.

Für die Benzinfractionen aus den drei Reihen ergab sich:

P 1315

Benzin zerlegt in drei Teile + 5 % Rückstand:

Benzin aus P 1315	Fraktion I - 84°	Fraktion II 84-140°	Fraktion III 140-219°
spezifisches Gewicht	0,658	0,762	0,820
n _D	1,3890	1,4289	1,4621
Anilinpunkt °C	43,5	34,0	25,5
Jodzahl	153,5 = 49,5% Cmln	107,6 = 46% Cmln	40,3 = 21,5% Cmln
Oktanzahl (Motormethode)	79,5	72,0	69,0

P 189

Benzin zerlegt in drei Teile + 5 % Rückstand:

Benzin aus P 189	Fraktion I - 90°	Fraktion II 90-155°	Fraktion III 155-216°
spez. Gewicht	0,668	0,770	0,814
n _D	1,3890	1,4349	1,4540
Anilinpunkt °C	45,5	33,5	35,5
Jodzahl	134,5 = 42,7% Cmln	73,0 = 29,8% Cmln	18,2 = 9,0% Cmln
Oktanzahl (Motormethode)	80,0	68,5	56,0

P 1295

benzin, zerlegt in drei gleiche Teile + 5% Rückstand:

Benzin aus P 1295	Fraktion I - 53°	Fraktion II 53-123°	Fraktion III 123-224°
spez. Gewicht	0,646	0,760	0,760
n_D	1,3780	1,4312	1,4270
Schmelzpunkt °C	34	46,5	63,5
Jodzahl	215,9 = 67% Oelöl	170,6 = 67% Oelöl	47,6 = 24% Oelöl
Oktanzahl (Motorprobe)	96,9	75,5	28,0

Bei allen drei Benzinfraktionen wächst mit steigendem spezifischen Gewicht der Schmelzpunkt der Fraktionen (bei P 1295 auch der Schmelzpunkt), während die Oktanzahl sinkt. Besonders auffällig ist die Abnahme der Oktanzahl in der Benzinfraktion III von P 1295 (Kategorie II).

Der aus dem Jodzahl errechnete Gehalt an ungesättigten Anteilen nimmt in den höchsten Benzinfraktionen stark ab.

Zur Fraktionierung nach viermaliger Rückführung:

Nach der Kolonnendestillation des Crackproduktes der vierten Rückführung verbleibenden End-rückstände zeigten folgenden Untersuchungsergebnis:

Crackrückstand	P 1215	P 109	P 1215
spez. Gewicht	0,874	0,887	0,874
Schmelzpunkt °C	49,5	49,3	46,2
n_D	1,4995	1,4929	1,4973
Jodzahl	22,1 = 17,5% Oelöl	21,4 = 16,9% Oelöl	4,87 = 3,9% Oelöl
Siedebeginn °C	218	204	220
- 250°	41,5	42,8	47
- 300	85,5	92	96

Fortsetzung

Endpunkt	360°/97,8	356°/98,8	311°/98,5
Cetanzahl	47,5	49,0	100
Stockpunkt °C	-22	-24	-

Die entsprechenden Zahlen der als Einspritzprodukt verwendeter Gattile waren:

Einspritzprodukt	F 1315	F 189	F 1295
Spez. Gewicht	0,863	0,835	0,774
Anfangspunkt °C	64,6	63,6	86,9
Ungekühlte Kohlenwasserstoffe %	6,5	3	4
Niedebeginn °C	235	197	206
% - 250°	11,8	33,0	32
% - 300°	54,0	89,5	79
Endpunkt °C/%	300/84,5	324/98,8	339/98,8
Cetanzahl	55,5	78	111
Stockpunkt °C	-6	-26	+2

Der Vergleich des Siedeverhältnisses der Einspritzprodukte und der Rückstände zeigt, daß die Rückstände von F 1315 und F 1295 einen bedeutend niedrigeren Gesamtsiedebereich haben als die Ausgangsgattile. Sie werden demnach die bei der Spaltung entstehenden hochsiedenden Anteile vom Katalysator zurückgehalten und anschließend beim Regenerieren dauernd aus dem Kreislauf entfernt. Bei F 189 haben nur ca. 34 % des Rückstandes einen niedrigeren Siedebereich, die restlichen 6 % dagegen einen beträchtlichen höheren. Dies deutet darauf hin, daß hier durch das Kracken hochsiedende Gattile anderer Beschaffenheit gebildet werden.

Die spezifischen Gewichte der Krackrückstände liegen bei P 1315 und P 189 höher als die der entsprechenden Gasöle, die Anilinpunkte tiefer. Bei P 1295 ist in diesen beiden Kennzahlen kein Unterschied gegenüber dem nicht gekrackten Öl, ebenso ist hier der Gehalt an ungesättigten Anteilen im Krackrückstand der gleiche geblieben. Die Cetanzahlen der Krackrückstände liegen in allen Fällen tiefer als die der Ausgangsöle.

Bemerkenswert ist das Sinken des Stockpunktes bei P 1315 von -6° im Ausgangsöl auf -22° im Krackrückstand. Bei P 189 dagegen hat sich der Stockpunkt nur wenig geändert. Für P 1295 fehlt der Stockpunkt des Krackrückstandes noch.

gez. Free.

18. August 1938. Ob.

Genm. Dr. Peters

Katalytisches Cracken.

114

Der Zweck der in letzter Zeit ausgeführten und gegenwärtig noch laufenden Versuche ist, Beziehungen zwischen Hochdruck-Hydririerung und katalytischem Cracken zu suchen.

Nach verschiedenen Fällungsarten hergestellte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kontakte mit geringen Fe- und Mg-Zusätzen ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$) lassen bisher folgendes erkennen.

1. Wird der Kontakt bei verschiedenen pH der $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Lösung hergestellt (dies erreicht man durch Zugabe von mehr oder weniger Ammoniak bei der Ausfällung) so lag die für katalytisches Cracken wirksamste Form bei einem pH von 5 bis 5,5. Fällungen, die bei größerem pH-Wert erhalten wurden, gaben bedeutend schwächere Spaltung. Der bei pH 5 bis 5,5 hergestellte Kontakt wird überdies in seiner Spaltwirkung noch stark verbessert, wenn man die Fällung bei 90°C statt bei Zimmertemperatur ausführt.

Im Hochdruckofen (600 Atm.) steigt dagegen die Spaltwirkung mit dem pH. Hier liegt kein Optimum bei pH 5 - 5,5 d.h. im sauren Gebiet. Für die Herstellung wirksamer Hochdruck-Kontakte muß man demnach überschüssiges Fällungsmittel anwenden! Weiter hat sich gezeigt, dass ein Vorerhitzen der $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kontakte in Luft auf 600°C im Hochdruck zu besserer Spaltung führt. Wir sind z. Zt. mit der Herstellung und Prüfung neuer Kontaktreihen für Weiterführung der Versuche beschäftigt.

132884

2. Die Empfindlichkeit dieser synthetischen $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Kontakte gegenüber Anilinsulfaten ist beim katalytischen Cracken nur gering. Sie kann durch Zugabe von ca. 2% Bor - säure zum Kontakt ganz beseitigt werden. Setzt man aber dem Gasöl statt des Anilins Ammoniak zu, so wird die Spaltwirkung wieder stark herabgesetzt.

In Hochdruck-Ofen sind diese Kontakte auch ^{nach} als Zusatz von Borsäure noch gegen Anilin empfindlich.

Zusammensetzung der Crackbenzine.

Es wurde immer wieder gefunden, dass der durch Ausschütteln mit 80%-iger Schwefelsäure ermittelte Olefingehalt der Crackbenzine viel niedriger liegt als der aus der Jod- oder Bromzahl errechnete.

Ein Crackbenzin mit den Siedegrenzen $32 - 214^\circ$ (92% bis 200°), spez. Gewicht 0,751, Jodzahl 137,8 und O.Z. 75 (Motor Meth.) wurde daher, um möglichst viel Olefine zu entfernen, zweimal mit 92%-iger Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach dieser Behandlung blieben 65,5% des Benzins unange - griffen. Das Benzin hatte nun spez. Gewicht 0,794, Jodzahl 39,2, O.Z. 79,0 (Research Meth.) Motor Meth. geschätzt 70,0 und einen Siedebereich von $54^\circ - 327^\circ$!

Die Schwefelsäurebehandlung (katalytischer) Crack - benzine wirkt sich demnach in einer starken Bildung von Polymerisationsprodukten aus, die aber nicht vollständig in der Säure gelöst werden, sondern zum großen Teil in Benzin bleiben und dessen Siedebereich grundlegend verändern, wobei die Oktanzahl, trotz der großen Menge hochsiedender Anteile (42% sieden $> 200^\circ$)

nur wenig abnimmt.

Kracken von Rückständen der Polymer-Benzin-
Herstellung.

Ein derartiger, von Oppau gelieferter Rückstand gab bei normaler Fahrweise (Durchsatz 1, Temp. 460°, 1 Std. Zyklus) mit 3 - maliger Rückführung pro 100 kg Einspritsprodukt (Katalysator Superfiltröl):

67,0	kg stabilis. Benzin (bis 200° siedend)
7,6	" C ₃ O ₄
2,5	" Gas
9,4	" Koks + Verlust
11,3	" Crackrückstand

Das Benzin hat	O.Z.	76,5 (Motor M.)
und "	"	95,0 (Res. M.)
nach Pb-Zusatz	"	80,0 (Motor M.)

Nach Zerlegung des Benzins in 3 Fraktionen wurden folgende Klopfwerte gefunden:

Fraktion 32 - 88°	O.Z. 78,0 (Motor M.)
" 88 - 140°	" 76,0 "
" 140 - 198°	" 77,0 "

Beim Fahren auf ein Benzin mit Endpunkt 120° hatte dieses O.Z. 77,5 (Motor M.), nach Pb-Zusatz 82,5 .

Das niedrigere Abschneiden bringt, wie nach dem Untersuchungsbefund der Fraktionen zu erwarten war, keinen Vorteil hinsichtlich der Oktanzahl.

Kracken der entasphaltierten Schmierölfraction
von Reitbrook-Öl.

Soweit die Versuche bisher auswertbar sind, werden in einmalmigem Durchgang über Superfiltrol bei 460°, Durchsatz 1 in 1-Std. Zyklus erhalten:

- 8,4 % Benzin (Endpunkt 200°C)
- 14,2 % Mittelöl (" 205°C bei 20 mm Hg)
- 1,1 % G304
- 1,4 % Gas
- 61,0 % Rückstand
- 13,9 % Koks + Verlust

Das Benzin hat O.Z. 63,5 (Motor Meth.), das Mittelöl die Ceten-Zahl 50,0. Der Stockpunkt der Mittelöle schwankt zwischen - 2 bis - 16°, je nach dem Siedebereich. Der Krack - rückstand ist noch nicht weiter verarbeitet worden.

Kracken unter Druck.

West - Texas Gasöl wurde bei Drucken von 20 - 100 Atm. über Superfiltrol gefahren. Hierbei wurde gegenüber der drucklosen Fahrweise, ^{eine} einmal mit steigendem Druck ansteigende Bausin-Ausbeute erhalten. Die Koksverluste liegen mit 13 bis 15 % noch bedeutend höher als beim Fahren ohne Druck (7%), die Oktanzahl tiefer (65-70 gegen 73-75), die Bleiempfindlichkeit ist besser. Die mit Kogasin II im Druckbereich bis zu 20 Atm. erhaltenen Ergebnisse waren durchweg günstiger. Eine abschliessende Zusammenstellung der Ergebnisse von Druckversuchen kann erst nach Fertigstellung weiterer Versuche erfolgen.