

TITLE PAGE

18. Katalytisches Krecken mit Si-Mg-Katalysator.  
Erste Versuch in 400 ccm-Ofen mit Elwerather  
Gasöl.  
Catalytic cracking with an Si-Mg catalyser.  
First experiment in 400 ccm. retort with  
Elwerath gas oil.

Frame Nos. 118 - 126

Katalytisches Cracken mit Si-Mg-Katalysator.  
Erste Versuche in 400 cem - Ofen mit Elverather Gasöl.

Zweck der Versuche:

Es sollte die Leistung und insbesondere die Beständigkeit des Si-Mg-Katalysators sowie die Qualität der daraus erhaltenen Crackprodukte näher geprüft werden.

Versuchsverlauf:

a) Nicht vorehitzter Katalysator.

In einem senkrechten Ofen wurden 415 cem Si-Mg-Katalysator ( Kr 638 ) in Pillenform eingebaut. Die Strömung von Produkt und Regenerationsgasen geht abwärts.

Die Laufzeit mit Produkt betrug durchgehend eine Stunde, Temperatur 460°C. Zunächst (Lauf 1-5) wurde mit Durchsatz 0,6 gefahren. Da nach gleichzeitig ausgeführten kleineren Versuchen bei höherem Durchsatz nur eine geringe Abnahme der recht hohen Spaltung zu erwarten war, wurde der Durchsatz auf 1,1 - 1,2 erhöht.

Nach Lauf 10 wurde der Katalysator zur Kontrolle ausgebaut. Er war etwas staubig (5 Gewichts-% Staub) und beträchtlich geschrumpft: 350 cem vom Staub befreite Pillen, diese wurden mit frischem Katalysator auf 400 cem ergänzt und wieder eingebaut. Mit diesem nachgefüllten Katalysator wurde noch ca. 20 mal unter gleichbleibenden Bedingungen gefahren, um b-Mittelöl zu gewinnen, und um die Beständigkeit des Katalysators zu prüfen<sup>1)</sup>.

1) Anschließend wurde der Katalysator für Versuche mit sehr hochsiedenden Ölen verwendet.

13360

Die Regeneration geschah bis zum Lauf 23 sehr vorsichtig, wobei  $500^{\circ}\text{C}$  kaum überschritten wurden. Erst nachdem die thermische Beständigkeit des Si-Mg-Katalysators festgestellt worden war, wurden ab Lauf 24 kurzzeitige Regenerationstemperaturen bis ca.  $650^{\circ}\text{C}$  zugelassen.

#### b) $750^{\circ}$ behandelter Katalysator.

Da Erhitzung des Katalysators auf  $750^{\circ}\text{C}$  in Kleinversuchen eine Steigerung der Leistung bewirkt hatte, wurden 400 ccm  $750^{\circ}$  vorbehandelter Katalysator (Kr 688 H1) eingebaut. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie mit dem nicht vorerhitzten Katalysator. Im Gegensatz zu dem sehr vorsichtigen und langen Regenerieren des nicht vorerhitzten Katalysators wurde hier versucht, zu möglichst kurzen Regenerationszeiten zu kommen. Um Überhitzung sicher zu vermeiden, wurden die Regenerationstemperaturen meist unter  $600^{\circ}\text{C}$  gehalten. Die Regeneration wurde als beendet angesehen, wenn der  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Abgas unter 0,2 % gesunken war. Die gesamte Regenerationszeit (einschließlich  $\text{H}_2$ -Spülung) betrug meist  $1\frac{1}{2}$  Stunden, häufig nur eine Stunde.

### Ergebnisse:

#### 1) Ausbeuten.

Die Versuche mit dem nicht vorerhitzten Katalysator (Tabelle I) zeigen als wichtigstes Ergebnis, daß der Katalysator sich über mehr als 20 Perioden (Lauf 11-33) nicht geändert hat.

Die Steigerung des Durchsatzes von 0,6 auf 1,2 (Lauf 1-5 gegen Lauf 8-10) setzte Vergasung und Koksbildung beträchtlich herab bei sehr geringer Änderung der Benzolprocente, daraus folgt, daß beim Durchsatz 0,6 die Umsetzung bereits zu weitgehend ist. Auch bei dem für drucklosen Reaktionsraum recht hohen Durchsatz

von 1,2 dürfte der Umsatzgrad noch zu hoch sein, sodaß es zweckmäßig erscheint, die Reaktionstemperatur für diesen Katalysator tiefer als  $460^{\circ} \text{C}$  1) zu wählen und dadurch Vergasung und Koksbildung herabzusetzen.

Der  $750^{\circ}$  behandelte Katalysator gab Ausbeuten, die ebenso gut oder besser sind wie mit dem unbehandelten Katalysator, d.h. Vergasung ist gleich und die Koksbildung deutlich geringer 2). Dagegen ist die Leistung auffallend schwankend und bleibt teilweise hinter dem unbehandelten Katalysator zurück. Eine laufende Verschlechterung des Katalysators liegt aber nicht vor, da nach schlechten Werten (Lauf 9-11 und 12-14) wieder sehr gute Werte folgen (Lauf 15-16).

Daß der  $750^{\circ}$  behandelte Katalysator in der Leistung nicht besser war als der unbehandelte, liegt an der noch nicht richtigen Art der Wärmebehandlung, worüber jetzt bessere Erkenntnisse vorliegen. Die Schwankungen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß hier versucht wurde, kurze Regenerationszeiten praktisch durchzuführen. Als qualitatives Resultat der Regenerationsversuche kann gesagt werden, daß die Regenerationstemperatur für rasche Regeneration noch zu niedrig gehalten wurde und vielleicht auch die Luftströmungs-Geschwindigkeit unzureichend war. Teilweise, d. h. da, wo die Temperatur hoch genug war, wurde auch mit kurzer Regenerationszeit eine ausreichende Wirkung erzielt.

- 1)  $460^{\circ}$  waren in Anschluß an Versuche mit anderen Katalysatoren gewählt worden.
- 2) Die Verminderung der Zahlen kann auch zum Teil auf die Verminderung von Überlusten zurückgeführt werden.
- 3) ca. 1000 Ltr. pro Ltr. Katalysator und Stunde.

2) Produktqualitäten.

Das Bensin hat 37-40 % = 100° und Oktanzahl 74 nach Motor-Methode. Die Jodzahl von ca. 50 entspricht etwa 25 % Ungesättigten; ebenso hoch ist der Gehalt an Aromaten.

Das Flüssiggas (Kondensat : 0° im wesentlichen aus C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> bestehend) hat 45 % Ungesättigte.

Im nicht kondensierten Gas (C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>) ist etwa 33% des vorhandenen C ungesättigt<sup>1)</sup>. Das Gas enthält pro Mol C 0,7-0,8 Mol H<sub>2</sub>.

Das Mittelöl hat einen Siedebereich von 210-350° und Octanzahl 48. Auffallend niedrig ist der Stockpunkt mit -35°.

1) Berechnet nach Gasanalyse, das mittlere C der Ungesättigten wurde zu 2,5 angenommen.

Zusammenfassung

Am Silberther Gaskatalysator bei 450° und Durchsatz 1:1 - 1:2 3/5 % Benzin Vol.-% (Satzzahl 7,4) (Motor-Methode) und mit 40% - 100° erhalten bei Vergasung (auf Benzin + Vergasung) betrug 3-9% Flüssigkohle und 2,5 - 3% C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>. Die Kokbildung (einschließlich der Verluste) betrug 5-7% vom Nialaufsatz.

Im Laufe von mehr als 20 gleichbleibenden Perioden konnte nachgewiesen werden, daß der Katalysator seine Aktivität nicht ändert.

Versuche, kurze Regenerationszeiten durchzuführen, ergaben schwankende Resultate, vor allem deshalb, weil die Regenerations-temperatur nicht immer hoch genug genommen wurde.

Aus noch nicht geklärten Gründen gab der 750° behandelte Katalysator mit dem der Kurzregenerationsversuch durchgeführt wurde, deutlich geringere Kokbildung als der nicht vorbehandelte Katalysator.

gez. Schneider.

Handwritten notes at the top of the page:

Handwritten text: *Handwritten notes, possibly including 'Handwritten text' and 'Handwritten text'.*

Handwritten text	Handwritten text	Handwritten text	Handwritten text
Handwritten text	Handwritten text	Handwritten text	Handwritten text
Handwritten text	Handwritten text	Handwritten text	Handwritten text
Handwritten text	Handwritten text	Handwritten text	Handwritten text

Elementar Gasol gekocht über nicht vorerhitzten Si-Mg-Katalysator.

Laufzeit 1 Stunde, Temperatur 460° C.

Katalysator	Kr 688 (415 cem beim Einfüllen)				Kr 689 (neuegerhilt nur 400 cem)					
Ofen 4 Datum	3.5.- 4.5.	5.5.- 9.5.	10.5.- 11.5.	12.5. 17.5.	19.5. 24.5.	27.5. 3.6.	10.6.- 13.6.	23.6.- 24.5.	27.6.- 28.6.	13.7.
Lauf Nr.	1 2	3-5	6-7	8-10	11-14	16-21	22-23	24-25	26-27	32-33
Durchsatz	0.6	0.5	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1
Bemerkung			schlechte Fern. Verteil.				zu hohe Temp.			
von einig. Si Benzol + Gasbenzol	33.6	39.7	31.6	35.6	38.1	38.2	31.6	35.6	37.9	39.2
flüssiges Verdäben C	8.8	7.9	3.8	4.5	5.35	6.0	3.9	3.6	3.5	3.8
Hoks + H <sub>2</sub> + Verl. Mittelöl	3.1	2.0	1.5	1.35	1.45	1.45	1.3	1.1	1.3	1.1
	10.6	10.6	4.2	5.35	9.0	7.75	7.35	5.55	5.25	6.2
	38.9	39.8	58.9	52.2	46.1	48.6	55.8	49.9	52.1	49.7
Gasolleistung	0.23	0.22	0.35	0.41	0.42	0.44	0.38	0.49	0.44	0.43
Vergasungsw. B. (Hokentgas Benzol + Verl. + Mittelöl)	17.5	16	10	10.5	12	9	10.5	8	8	9.5
als C <sub>10</sub>	6	4	4	3	3	3.5	3.5	2.5	3	2.5
Gasoluntersuchung	mit Gasol	mit Gasol	mit Gasol	mit Gasol	ohne Gasol	ohne Gasol	ohne Gasol	ohne Gasol	ohne Gasol	ohne Gasol
Gasol zu 100 Tl. untererster Pentan	=	=	=	=	14	17	18.5	19.5	21.5	19.0



Mittelteil	39,9	39,8	58,9	3,4	6,5	7,3	5,55	5,25	6,2
Pensinleichteung	0,23	0,23	1	0,54	0,44	0,30	0,19	0,14	0,4
erwähnt bei	47,5	16	15	12	9	10,5	9		15,5
sonstige Angaben	4	5	5	3	3,5	3,5	2,5		3,5
	Mit Gasöl	Mit Gasöl	Mit Gasöl	ohne Gasöl	ohne Gasöl	ohne Gasöl	ohne Gasöl	eine Gasöl	ohne Gasöl
Bezeichnung	=	=	=	16	17	16,5	19,5	21,5	10,0
Gen.-Rolle Gasöl zu 100 TL.	0,745	0,744	0,745	0,760	0,753	0,755	0,772	0,766	0,777
unterachtet. Penzin	21,5	34	33	33	36,5	31,6	32,9	34,5	32,8
Dichte	=	=	65,5	62	61,8				
AP I °C	=	=	=	=	53	51	45	56	48
AP II °C	=	=	26,5	26	26				
Schmelz									
Knoten									
Mittelteil									
Dichte	0,864	0,865	0,862	0,866	0,872	0,865	0,870	0,870	
Anilinderk °C	39,5	26,5	40	41	42,5	42,5	45,5	44,7	
Schmelz	=	=	=	=	58	51	45	56	

Elwerather Gasöl über nicht vorerhitzten Si-Mg-Kontakt.Ergänzende Untersuchungen zu Tab. 1.

Katalysator	Kr. 688			Kr 688 nachgefüllt	
Ofen Nr. 4					
Datum	5.-9.5.	10.-11.5	12.-17.5	19.-24.5	27.5.-3.6
Lauf Nr.	3 - 5	6 - 7 schlechte Temp. Vert.	8 - 10	11 - 14	16 - 21
<u>Benzin</u>	mit Gasöl	mit Gasöl	mit Gasöl	ohne Gasöl	ohne Gasöl
{ Beginn °C	38	48	30	52	36
{ % - 70°	17,0	11,0	20,0	6,5	14,0
{ % - 100°	37,0	31,0	33,0	28,0	33,5
{ % - 150°	71,0	67,0	68,5	63,0	68,0
{ % - 180°	91,0	90,0	90,0	89,0	90,8
{ Ende °C	198	202	200	202	196
Gasverlust	2,0	1,0	2,0	1,5	2,0
O.Z. (Mot.-Meth.)	73	71	74	72	72,5
ungerechnet auf Benzin + Gasbenzin				{ % - 100°	37
				{ O.Z. Mot.-M.	43
					74
					75
<u>Mittelöl</u>					
{ Beginn °C	/	215	207	/	210
{ % - 225°	/	17,0	15,0	/	14,5
{ % - 250°	/	52,0	56,0	/	54,5
{ % - 330°	/	92,0	90,0	/	91,5
{ % - 350°	/	98,5	98,0	/	98,0
210 - 230			<u>Nichte AP</u>		
240 - 270			846	38,5	
280 - 310			868	44,5	
			892	46,5	





Elwearther Gasöl über 750° behandelten Si-Mg-Katalysator.

Ergänzung der Benzinuntersuchungen			Gasöl-Untersuchung		
Versuch vom 14.-17.6.38. Lauf 1-5			Versuch vom 1.7.38. Lauf 20-23		
Benzin + 1 Teil des Gasbensins 1)			Mittelöl > 195°		
Dichte 0,745	AP I	37,2	Dichte 0,870	AP 46,5	
Siedekurve:	Ia	39,7	Ungesättigte	2,5 %	
Beginn 34° C	II	60,0	Viskosität	1,115 <sup>0E</sup>	
% - 70°	Feste:		Stockpunkt	-35°	
% - 100°	Cu-Str.: gut		Cetanzahl	48	
% - 150°	Doktor: neg.		Siedekurve:		
% - 180°	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 5-10		Beginn 207°		
Ende { %			% - 225°	5,5	
{ °C			% - 250°	46	
Gasverlust 2,0			% - 275°	73,5	
Oktanzahl (Motormethode)	73,0		% - 300°	88	
(mit allem Gasöl gesch.)	{ 74 }		% - 325°	95	
	{ 74 }		% - 350°	99	
Dampfdruck 0,74/38°			Ende 351°		
	<u>Dichte</u>	<u>AP</u>		<u>Dichte</u>	<u>AP</u>
80 - 100	0,700	45,5	210-230	0,835	42
110 - 140	0,760	35,0	240-270	0,853	48
150 - 180	0,802	28,4	280-310	0,880	52

1) Es fehlen noch ca. 5 % Gasbensin, die irrtümlich nicht dazugekommen sind.