

TITLE PAGE

Katalytisches Kracken v. aufhydrierten B-Rückstand-  
ölen der katalytischen Krackung I.  
Catalytic cracking of re-hydrogenated "b"  
residual oils of catalytic cracking I.

Frame Nos. 184 - 192

25. April 1939 Fr/Fo

184

*P. Pulawo*

Katalytisches Cracken von aufhydrierten b-Rückstandsölen  
der katalytischen Crackung. I.

Zusammenfassung

Die b-Crackrückstände, die beim katalytischen Cracken von Frischölen erhalten werden, spalten schlecht, obgleich sie in der Siedekurve kaum vom Frischöl verschieden sind und auch Anilinpunkt und Jodzahl oft nur wenig vom Frischöl abweichen. b-Crackrückstände der katalytischen Crackung von Erdöl-Mittelölen und Kogasin II geben nach dem Aufhydrieren bessere Spaltleistungen als nicht hydrierte. Nach der spaltenden Hydrierung von Erdöl-Crackrückstand (mit 25 % bzw. 19 % Benzinbildung) über K 6719 bei 235 MV liegt der benzinfreie Rückstand im Wasserstoffwert hinsichtlich Jodzahl, spezifischem Gewicht und Anilinpunkt günstiger als das Erdöl-Mittelöl (0,835/63,6° bzw. 0,866/66° gegen 0,802/78,5° bzw. 0,814/79°).

Nach vorsichtiger Hydrierung ohne Benzinbildung bei 13 MV oder 10 MV über 5058 er scheinen die Crackrückstände kaum verändert, geben aber trotzdem bessere Produktausbeuten bei der nachfolgenden katalytischen Crackung. Dies ist deutlich in einem höheren Anfall an Crack-Mittelöl bei niedrigerer Koksbildung erkennbar.

*14. 5. 39*

- 2 -

Es wurde versucht, b-Krackrückstände durch Aufhydrieren unter verschiedenen Bedingungen für erneutes katalytisches Cracken geeignet zu machen.

Zu diesem Zweck wurden Crackrückstände von

- a) Elwerather Gasöl ( P 189 )
- b) West-Texas-Gasöl ( P 1315 )
- c) Fischer-Kogasin II ( P 1295 )

einmal ohne voraufgegangene Hydrierung über Superfiltrol (GOC 12x) und Si-Al-Katalysator (K 6752), dann nach Aufhydrierung über K 6719 bzw. K 5058 unter vergleichbaren Bedingungen über GOC 12x und K 6752 gekrackt.

Soweit bei der Hydrierung Neubildung von Benzolanteilen eingetreten war, wurde nur das über 180°C bzw. über 200°C siedende Mittelöl über die Crack-Katalysatoren gefahren.

Tabelle I.

Hydrierte und nicht hydrierte Crackrückstände.

b-Krackrückstand	P 189	P 189	P 1315	P 1315	P 1315	P 1295	P 1295
Vorbehandlung	-	Hydr.	-	Hydr.	Hydr.	-	Hydr.
Katalysator	-	6719	-	6719	5058	-	5058
Temperatur MV	-	23,5	-	23,5	13	-	10
Durchsatz	-	1	-	1	0,5	-	0,5
Spezifisches Gew.	0,842	0,802	0,862	0,814	0,856	0,778	0,774
Anilinpunkt °C	63	78,5	54,5	76,5	62,5	88	87
Beginn °C	203	180	213	180	208	215	
Endpunkt °C/ %	320°/ 98,8%	305°	360°/ 95,5%	330°	360°/ 95%	329°/ 98,8%	
Jodzahl	13,0	2,17	23,0	2,24	19,5	4,5	6,2

Die Rückstände aus P 189 und P 1315 wurden bei 23,5 HV und Durchsatz 1,0 über K 6719 teilweise aufgespalten, wobei 25 % bzw. 19 % Benzol ( $-180^{\circ}\text{C}$ ) gebildet wurden. Die Mittelbleie lagen in spezifischen Gewicht niedriger und im Anilinpunkt bedeutend höher als die nicht hydrierten Krackrückstände. Der Siedepunkt liegt bei den hydrierten Rückständen tiefer. Die Jodzahlen sinken stark ab.

Der bei 13 HV mit Durchsatz 0,5 über K 5058 gefahrene Krackrückstand P 1315 gab kein Benzol. Das spezifische Gewicht war gesunken und der Anilinpunkt angestiegen, wobei die Siedekurve sich kaum geändert hatte. Die Jodzahl ist nur wenig gesunken. Sehr wenig verändert wurde auch der bei 10 HV mit Durchsatz 0,5 über 5058 gefahrene Rückstand P 1295.

Die hydrierten sowohl wie die nicht hydrierten Krackrückstände wurden in 200 cc-Öfen bei  $460^{\circ}\text{C}$  und Durchsatz 0,5 in Zwei-Stunden-Zyklus über Superfiltröl (GOC 12x) und über synthetischen Si-Al-Katalysator K 6752 katalytisch gekrackt.

Die Krackbedingungen wurden in keinem Fall variiert, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Es wurde nicht auf Optimalausbeute gefahren.

Die erhaltenen Krackresultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle II.

b-Krackkoksstände von P 189.  
 Temperatur: 460°C; Durchsatz 0,5; Zwei-Stunden-Zyklus.

Katalysator:	600 L2i	6752	600 L2x	6752
% Benzol	12,5	20,2	21,4	22,0
% Neu-Benzol -180°	-	-	14,3	15,5
% Mittelöl	79,9	66,1	68,5	67,7
% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,9	6,0	4,0	3,4
% Gas	0,4	1,6	2,0	3,1
% Koks	5,3	6,1	4,2	3,8
<b>Benzol:</b>				
Spez. Gewicht	0,762	0,760	0,748	0,762
Anilinpunkt °C	35,5	32,5	47,5	44
Endpunkt °C	200	200	200	200
Mittelöl:				
Spez. Gewicht	0,842	0,850	0,808	0,826
Anilinpunkt °C	63	58,5	73	66
Beginn °C	203	58,5	78,5	66
Endpunkt °C	329/ 98,5%	180	180	0,806
Jedzahl:	13,0	305,0	75	73,5
		2,17		0,822
				68
				0,754
				41
				200
				0,806
				73,5
				68

1 5 1

Tabelle III.

b-Krackerückstände von P. 1315.

Temperatur: 450°C, Durchsatz 0,5; Zwei-Stunden-Zyklus.

Katalysator	Einspr.	G00 l <sub>r</sub>	6752	Einspr.	G00 l <sub>2x</sub>		K 6752		25,6 22
					24,5	20,0	29,4	28,1	
% Benzin		12,4	15,2	31,5	24,5	19,6	29,4	28,1	25,6
% Heubenzin-BSP		-	-	23,4x	19,8x	xx	23,9x	22,9x	xx
% Mittelöl		78,9	71,0	53,0	67,0	71,5	46,8	61,9	49,6
% O <sub>2</sub>		2,8	5,7	7,5	3,2	3,6	15,4	4,0	10,7
% Gas		1,7	1,4	1,5	1,2	1,3	1,0	0,9	1,8
% Koks		4,2	6,7	6,5	4,1	4,0	7,4	5,1	9,5
Brenni									
Spez. Gewicht		0,760	0,756	0,746	0,750	0,724	0,734	0,750	0,716
A.P. °C		54	30	48,5	47	46,5	42,5	45	41
% - 100°		42	48	48	36	44	54	40,5	58
Endpunkt °C		200	200	200	200	200	200	200	200
Jodsahl				hydrisiert 23,5 MW		66,4	64,8	69,2	55,3
Mittelöl:									
Spez. Gewicht		0,870	0,872	0,814	0,822	0,824	0,816	0,822	0,824
A.P. °C		52	52,5	765(79)	70	71	68,5	72	71
Beginn °C				180(200)					
Endpunkt °C				330°					
Jodsahl				2,24		7,61		8,91	8,90

$\lambda > 180^\circ$   
 $\lambda > 200^\circ$

Die bei 23,5 MV über 6719 hydrierten B-Krackrückstände von P 189 und P 1315 spalten nach dem Herausschneiden des hierbei gebildeten Benzins (25 bzw. 19%, E = 120°) erheblich besser als die nicht hydrierten. Für die Beurteilung der Spaltleistung ist außer der Benzin- bzw. Neubenzin-Bildung auch die  $C_3O_4$ -Bildung zu berücksichtigen. Trotz erheblich größerer Aufspaltung ist der Koksanfall gering. Die Crackbenzine aus den aufhydrierten Rückständen haben bei gleichem Endpunkt und kaum veränderter Siedekurve geringeres spezifisches Gewicht und höheren Anilinpunkt als die aus den nicht hydrierten Rückständen.

Der Anilinpunkt des Recycle-Öls liegt mit etwa 70° noch sehr hoch (Tabelle II und III).

Tabelle IV.

b-Kraackrückstände von P 1515.

Temperatur: 460°C, Durchsatz: 0,5, Zwei-Stunden-Zyklus

Katalysator	Einspr.	GOC 12x	6752	Einspr.	GOC 12x	6752
% Benzol		12,9	19,8		14,5	20,5
% Mittelöl		74,0	62,0		77,2	64,8
% CO <sub>2</sub>		2,7	6,4		1,8	6,0
% Gas		1,2	1,2		0,9	1,0
% Koks + Verlust		9,2	10,6		5,6	7,7
<b>Benzol:</b>						
Spez. Gewicht		0,728	0,750		0,742	0,740
Anilinpunkt °C		39,5	33		42,5	39,5
% - 100°		31,5	35,5	b-Kraack- rückst. 5058	36	44
Endpunkt °C		200	200	hydriert	200	200
Jodzahl	b-Kraack- rück- stand	79,2	65,3	13 HV	62,5	57,4
<b>Mittelöl:</b>						
Spez. Gewicht	0,860	0,860	0,866	0,856	0,858	0,862
Anilinpunkt °C	62	56	53,5	62,5	56	52,5
Beginn °C				208		
Endpunkt °C				360°/95		
Jodzahl	19,9	19,8	19,6	19,5	22,8	24,7





Der bei 13 MV über 5058 aufhydrierte b-Krackrückstand von P 1315 ist gegenüber dem nicht hydrierten bezüglich spezifischem Gewicht, Anilinpunkt und Jodzahl kaum verändert. Trotzdem gibt er bei der Krackung bessere Ergebnisse. Dies kommt deutlich in den Ausbeuten an Crack-Mittelöl und Koks zum Ausdruck.

Das Benzin aus dem nicht hydrierten Rückstand hat höhere das Crack-Mittelöl niedrigere Jodzahl als das aus dem hydrierten (Tabelle IV).

Der b-Krackrückstand von Kogasin II (P 1295), der bei nur 10 MV über 5058 hydriert wurde und ebenfalls gegenüber dem nicht hydrierten kaum verändert erscheint, zeigt ebenfalls deutlich bessere Ausbeuten. Es wird mehr Mittelöl und weniger Koks gebildet (Tabelle V).

gez. Free.

Gemeinsam mit:

Dr. Simon

Dr. Graßl