

TITEL PAGE

68. Einfluss v. Verfahren u. Katalysator auf den
Grad der Isomerisierung beim Katalytischen Cracken.
Influence of method of production and catalyser
on the degree of isomerising in catalytic cracking.

Frame Nos. 311 - 319

Einfluss von Fahrweise und Katalysator

auf den Grad der Isoprenisierung beim katalytischen Cracken.

Zusammenfassung.

7540-vorparaffiniertes Steinkohlen-Mittelöl-Schmelze wurde über Terrana (K 6108) drucklos und unter 15 at Druck katalytisch gekrackt.

Hierbei ergab sich folgendes:

Der i-Butangehalt des Flüssiggasanteils ist beim Cracken unter Druck nicht höher als beim drucklosen Cracken.

Das unter Druck erhaltene (entbutanierte) Leichtbenzin (E = 115°C) ist bei gleicher Siebkurve klopffester und bleiempfindlicher als das drucklos erhaltene, olefinreichere Leichtbenzin.

Die Schwerbenzinanteile (115-180°C) beider Crackbenzine haben etwa gleiche Klopffestigkeit und Bleiempfindlichkeit.

Das Schwerbenzin der Druckcrackung ist aromatenreicher als das der drucklosen Crackung.

Beim katalytischen Cracken von Ost-Texas-Gasöl über Terrana (K 6105) und über synthetischen Si-Al-Katalysator (K 6752) gibt der synthetische Katalysator bedeutend mehr i-Butan als die Terrana (98 % i-C₄ gegen 56 %).

Der i-Butangehalt der C₄-Fraktion wird beim katalytischen Cracken durch Erhöhung der Cracktemperatur nicht kleiner, er steigt aber noch etwas an.

Der Olefingehalt des Flüssiggases wächst mit steigender Cracktemperatur.

Ausführung:

7640-vorhydrierter Steinkohlen-Mittelöl-Schmelze (Abschlamm Kol. 316) wurde bei 460°C (480°C) und Durchsatz 0,5 (1,2) über Ferrara (K 6106) unter Rückführung des Krack-Mittelöls sowohl drucklos wie unter einem Druck von 15 at (Produktpartialdruck = 100%) in 25-60 Min.-Zyklen gekrackt (Tabelle 1).

Der Anfall wurde, wie immer, in Gas (C_0-C_2), Flüssiges (C_3-C_4), Benzol ($<180^\circ C$) und Krackrückstand ($>180^\circ C$) zerlegt. Der Krackrückstand wurde zuerst in Mischung mit noch vorhandenem Frischöl, später für sich allein zurückgeführt.

Zu Beginn und Ende der Durchgänge des Öls durch die Krackung wurde bei jeder der beiden Arbeitsweisen eine Gasuntersuchung vorgenommen.

1) C_0-C_2 -Verzweigung (Kurzblatt 1).

a) drucklos.

Der Stickstoffgehalt dieses Anteils (Kthylene) ist vom H_2 -Gehalt des Ausgangsöls unabhängig.

Der H_2 -Gehalt nimmt mit Verarmung der Einspritzung an H_2 ab, d.h. es steigt der Kohlenwasserstoff-Gehalt an.

Bei Verarmung der Einspritzung an H_2 steigt der CH_4 -Gehalt der C_0-C_2 -Verzweigung (kleineres mittleres C), d.h. die Spaltung verlagert sich von der Mitte der Kette nach den Enden.

b) 15 at (Kurzblatt 2).

Das Kthylene verschwindet aus dem Gas. Hinsichtlich H_2 und Kohlenwasserstoff-Gehalt des Gases gilt dasselbe wie für die drucklose Verfahren.

2) C_3-C_4 -Verzweigung.

a) drucklos (Kurzblatt 1).

Während Propan- und Propylengehalt der Verzweigung vor

H_2 -Gehalt der Einspritzung kann beeinflusst werden, nimmt
Ersatzgehalt mit H_2 -Verarmung der Einspritzung langsam ab und
das Entbleiungslimit.

*) 15 at (Kurveblatt 2).

Der Olsfingehalt der C_3C_4 -Vergasung geht stark zu-
rück. Der Butangehalt sinkt und der Propangehalt steigt mit
 H_2 -Verarmung der Einspritzung.

Vergleicht man den Isogehalt der C_4 -Fraktion bei
beiden Fahrweisen, so scheint bei 15 at Druck etwas weniger
i-C₄ zu entstehen wie bei der drucklosen Fahrweise. Der Un-
terschied ist grösser zu Beginn des Krackens bei noch Tri-
schen Öl. Es sei jedoch erwähnt, dass die Trennung der Iso-
meren bei den relativ kleinen, verfügbaren Mengen an Flüssig-
gas nicht sehr genau ist, sodass möglicherweise gar kein Un-
terschied im Isogehalt bei beiden Fahrweisen vorhanden ist.
Jedenfalls tritt beim Kracken unter Druck keine erhöhte Ver-
zweigung im C_4 -Anteil ein.

*) Krackbenzin.

Bei beiden Fahrweisen wurden aus den flüssigen An-
fällen Krackbenzin bei 130°C (Jedzahl = 44,7 bzw. 9,65)
abgeschnitten. Bei wiederholter Rückführung des Krackrück-
standes wird das Krackbenzin aromatreicher.

Das 130er-Benzin wurde zerlegt in:

Benzin < 100°C und

Benzin 100-130°C.

Beide Fraktionen wurden untersucht.

Fraktion -100°C (entbutanisiert).

a) drucklos gefahren		b) 15 at	
Spez. Gewicht	0,718	Spez. Gewicht	0,712
Anilinpunkt $^{\circ}\text{C}$	35	Anilinpunkt $^{\circ}\text{C}$	40,8
% 35-50 $^{\circ}\text{C}$	7,0	% 35-40 $^{\circ}\text{C}$	1,0
-60	23,5	-50	8,0
-70	34,5	-60	24,5
-80	67,8	-70	42,5
-90	95,0	-80	58,0
-100	95,0	-90	84,5
-110	95,5	-100	92,5
		-110	96,2
Endpunkt $^{\circ}\text{C}/\%$	113/97,0	Endpunkt $^{\circ}\text{C}/\%$	113/97,5
Rückstand %	1,0	Rückstand %	1,0
Verlust %	2,0	Verlust %	1,5
Jodzahl	43,5	Jodzahl	11,0
OZ (Mot.Meth.)	74,5	OZ (Mot.Meth.)	77,5
" M.M. +0,12% Pb	90,0	" M.M. +0,12% Pb	94,5

Das drucklos erhaltene Benzin hat bei Jodzahl = 43,5 Oktanzahl = 74,5 (bzw. 90 mit Pb). Das bei 15 at bei Jodzahl von nur 11,0 Oktanzahl = 77,5 (bzw. 94,5 mit Pb).

Der unter Druck erhaltene Leichtbenzinanteil ist also klopfloser und bleiempfindlicher als der drucklos erhaltene. Dies kann die Folge stärkerer Isomerisierung sein, wahrscheinlich aber auch darauf beruhen, dass die leichteren, isomerisierten olefinischen Benzinanteile nach Absättigung Isoparaffine mit besserem Klopfverhalten liefern (s. Bericht 17 925 I vom 20.12.40).

Ein Einfluss der Siedekurve ist bei diesem Vergleich ausgeschlossen.

Fraktion 100-120^oC.

a) Infrarot-Analyse		b) N. V. 27	
Spekt. Gewicht	0,81	Spekt. Gewicht	0,820
Anilinpunkt °C	2,2	Anilinpunkt °C	2,5
% 119-120 ^o C	2,2	% 115-120 ^o C	2,0
-130	2,0	-130	20,5
-140	3,3	-140	33,0
-150	5,0	-150	59,0
-160	7,0	-160	79,0
-170	7,5	-170	91,5
-180	10,0	-180	98,5
Erweichp. °C/%	102/99	Erweichp. °C/%	
Rückstand %	1,0	Rückstand %	1,2
Jodzahl	27,6	Verlust %	0,2
OS (Moy. Meth.)	65,2	Jodzahl	10,5
M.M. + 0,12% Pb	61,2	OS (Moy. Meth.)	69,5
		M.M. + 0,12% Pb	61,5

Beide Benzine sind im Klopfversuchen etwa gleich,
unter Druck wird ein etwas stärkeren Scherbenstein erhalten
als ohne Druck.

Einfluss von Katalysator und Temperatur
auf die Isomerisierung.

Ost-Terpin-Gasöl wurde über K 5103 (Terranz) und
über K 5752 katalytisch getriekt. Der unterschiedlichen Akti-
vität entsprechend wurde über K 5103 bei 460°C und über K 5752
bei 120°C getriekt.

In einem weiteren Versuch wurde, um den Einfluss
der Ringtemperatur auf die Isomerisierung festzustellen, über
K 5752 bei 120°C bei 160°C getriekt.

Versuch Nr.	3493	1353	3544
Kontakt	5752	6108	6752
Temperatur °C	420	460	450
Durchsatz (Ltr./Ltr./h.)	1,2	1,2	1,2
Dauer, Std.	1	1	1
% Benzol -200°C	20,1	18,0	21,3
% Mittelöl	71,0	72,2	59,4
% C ₂ C ₄	3,2	2,9	5,1
% Gas + Koks	5,7	4,3	5,2
<u>C₂C₄-Verhältnis</u>			
Vol.% C ₂ H ₂	25,5	31,7	30,0
" C ₂ H ₄	27,7	19,0	21,4
" C ₂ H ₆	3,3	20,5	17,7
" C ₂ H ₁₀	37,4	29,4	22,1
1-C ₂ H ₅ -Fraktion %	54	50	50

Aus den Zahlen ist ersichtlich, dass der 1-C₂-Gehalt des Flüssigen stark von Katalysator abhängig ist. Der hydrierende Katalysator gibt eine bedeutend stärkere Benzolformung als das Ferrocen (31% Benzol 50%).

Wenig beeinflusst wird die Isomerisierung dagegen durch die Kracktemperatur. Durch Temperaturerhöhung tritt kein systematischer Si-Al-Katalysator eine geringe Zunahme der Iso-Verbindungen ein.

Die ungesättigten Anteile (Propylen und Butylen) nehmen mit steigender Kracktemperatur, ebenso wie die gesamte C₂C₄-Verbindung, zu.

Unter Mitarbeit von:

Dr. Meier
Dr. Fürtz
Dr. Dehn
Dr. Schneider

Prof. Frey

Anlagen:

1. Tabelle
2. Kurvenblätter

Katalysiertes Kracken von HDG-versehrteten Steinkohl-

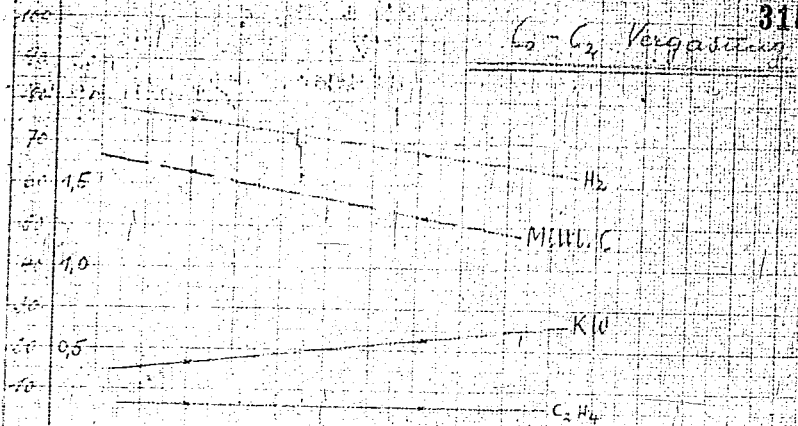
Mitteln Schmelzen

Erzeugerzeugung										
Spez. Gewicht	0,881	0,890	0,900	0,908	0,916	0,924	0,931	0,902	0,916	0,900
Katalysator										
Dauer	-	-	-	-	-	15	15	15	15	15
Temperatur °C	430	400	400	430	430	430	430	450	460	440
Barometer										
(Luft/Lu) (%)	1,2	3,4	0,8	0,8	0,8	1,2	0,8	0,8	0,8	0,8
Dauer, Min.	30	30	30	35	25	60	50	60	35	45
1. Produkt - HDG	19,3	18,4	12,8	14,2	11,8	21,3	18,5	25,8	17,7	24,1
2. Produkt - HDG	75,3	75,1	62,9	70,2	63,9	62,6	64,2	55,3	56,0	49,3
- C ₂ H ₄	0,8	3,5	0,7	0,5	1,0	0,8	0,8	0,5	0,5	1,5
K Gas - Kond.	4,6	2,3	3,4	7,0	4,0	14,7	16,5	27,9	21,9	22,8
Luft-Gas (C ₂ -C ₄)	35	61	71	34	52	33	134	131	40	118
Erzeugerzeugung										
Spez. Gewicht	0,773	0,783	0,775	0,784	0,794	0,782	0,788	0,780	0,788	0,774
Aufschlag °C	27,5	27,2	18,5	14,5	13,5	25,2	19,5	11,3	0,5	14,5
Erzeugerzeugung										
Spez. Gewicht	0,930	0,930	0,908	0,916	0,925	0,934	0,912	0,914	0,922	0,923
Aufschlag °C	0	-	0	-3,5	-8	13,8	3,3	-1,5	-16	-12,5
Erzeugerzeugung										
Vol. C ₂ H ₄		12,3			20,0		2,0			3,5
% C ₂ H ₄		25,0			20,8		20,8			25,0
% C ₂ H ₆		18,6			16,0		1,2			1,1
% C ₃ H ₈		13,2			18,1		19,5			29,0
1-0, 1, 5		75			77		57			73
7. Produkt - HDG	1399	1388	1562	1334	1267	1361	1368/1370	1372	1373	1373

M.W. C

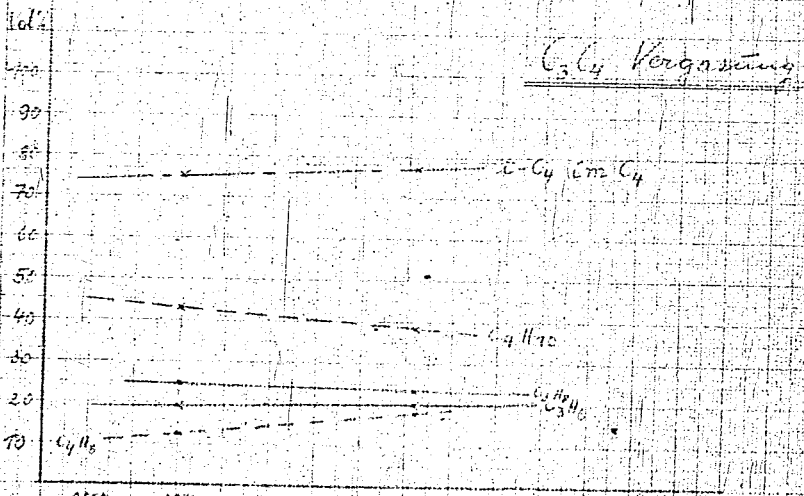
318

C₂-C₂ Vergasung



Spaz. Verd. Einspr.

C₃-C₄ Vergasung



Spaz. Verd. Einspr.

