

TITLE PAGE

4. Verarbeitung von Mittelölen über
Dehydrierungskontakten. 2. Verarbeitung
von Bruchsaler Mittelöl über K 8147.
Working of middle oils over
dehydrogenation catalysts. 2. Working
of Bruchsal middle oil over catalyst
K 8147.

Frans Nos. 453 - 464

Verarbeitung von Mittelölen über Dehydrierungskontakten

2. Verarbeitung von Bruchsaler Mittelöl über K 8147.

4

Zusammenfassung.

Über einem HF-behandelten Tonerde-Mo-Kontakt wurde Mittelöl $>180^\circ$ aus Bruchsaler Öl bei Drucken von 25 und 50 atm, bei Temperaturen zwischen 408 und 510° , mit Durchsätzen von 0,5 und 1,0 kg/Ltr. Kont.u.Std. in 8-stündigen Versuchen sowie in einem mehrtägigen Dauerversuch verarbeitet.

Unter starker Spaltung wurden dabei im flüssigen Anfall bis zu 85 % Benzin -150° im geraden Durchgang erhalten. Das Benzin ist ein siedegerechtes 87-er Benzin mit guter Jodzahl und etwa 15 Gew. % Aromaten. Der Verlust (Vergasung + Koke) bezogen auf Benzin + Verlust beträgt dabei etwa 23 %. Günstige Fahrbedingungen sind: 50 atm, 25 mV (442°) Anfangstemperatur, Durchsatz 0,5 oder 1,0. Durch Nachfahren der Temperatur lässt sich die Spaltung ohne wesentliche Erhöhung der Vergasung in Zyklen von mehr als 5-tägiger Dauer konstant halten. Mit Durchsatz 1,0 wurde eine Benzinleistung von fast 0,5 erreicht.

Der Kontakt ist infolge seiner ausserordentlich hohen Spaltaktivität für die Dehydrierung von Benzinen unbrauchbar. Die mit ihm erreichte Mittelölsplattung ist bei gleicher Temperatur höher als bei einem früher geprüften CrF_3 -haltigen, etwas Mo-ärmeren Kontakt. Die Benzinqualitäten und die Abhängigkeit von den Fahrbedingungen sind bei beiden Kontakten ähnlich. Die Vergasung ist bei dem neuen Kontakt etwas geringer.

Versuchsverlauf.

In Fortsetzung der in dem früheren Bericht zur spaltenden Verarbeitung von Bruchsaler Mittelöl über einem Dehydrierungskontakt mitgeteilten Versuche (Ber. 18 588: Dr. Reits v. 5. 5. 41) wurde ein Kontakt gewählt, bei dem der Träger mit HF-behandelt war (Kontakt 8147), während der zuerst verwendete Kontakt (8074) CrF_3 enthalten hatte. Der Kontakt hatte die Zusammensetzung: Aktive Tonerde von

Oppan mit 10 % HF getränkt und auf 500° erhitzt, dann 10 % MoO₃ aufgetränkt und nochmals erhitzt. Schüttgewicht 0,87. Die Raumkonzentration an Molybdän war auf diesem Kontakt unter Berücksichtigung der sehr verschiedenen Schüttgewichte 1,5 mal so hoch als auf dem früheren.

Der Kontakt wurde zunächst unter normalen Dehydrierbedingungen mit Leunaer Vorhydrierungsbenzin $\Delta 90^\circ$ geprüft und gab bei 25 atm und 27 mV 30 % bis 100° siedend im Abstreifer bis 52 Gew. % Aromaten und 25,8 % Vergasung bezogen auf flüssigen Anfall + Vergasung. Der Kontakt war also erheblich spaltaktiver aber weniger dehydrieraktiv als normaler 7360. Für die Benzindehydrierung wäre der Kontakt auf Grund der ausserordentlich hohen Vergasung in anbetracht der geringen Aromatenleistung unbrauchbar.

Nunmehr wurden 6 Mittelölversuche mit Mittelöl aus Bruchsaler Öl in 8-stündigen Zyklen unter variierten Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Durchsatz) mit anschliessender Regeneration des Kontaktes gefahren, sowie ein weiterer 5 tägiger Dauerversuch. Der Dauerversuch wurde unter den gleichen Fahrbedingungen begonnen wie der erste Mittelölversuch (im Verlauf des Dauerversuches musste die Temperatur nachgefahren werden), sodass sich aus den beiden Versuchen auf eine eventuelle Änderung der Kontaktaktivität schliessen lässt. Es ist ein geringes Nachlassen sowohl der Spalt- als auch der Dehydrieraktivität zu bemerken, wobei allerdings auch die Vergasung von ihrem bei dem ersten Mittelölversuch sehr hohen Wert zurückgegangen ist, sodass wohl eher bei dem ersten Versuch, der nach der 1. Kontaktregeneration gefahren wurde, eine Spitze der Kontaktaktivität als ein Kontaktabklingen im Verlauf der weiteren Versuche anzunehmen ist.

Anschliessend wurden noch einige Versuche mit wasserstoffärmeren Mittelölen sowie einem Erdölchlorid gefahren, über die besonders berichtet wird.

Ergebnisse der 8-stündigen Versuche

Es wurden Versuche in geradem Durchgang bei 25 und ⁵⁰/atm ausgeführt, welche Drücke sich bei den früheren Untersuchungen als die günstigsten erwiesen hatten. Die Temperatur wurde zwischen 21 und 25 mV (405 und 476°), der Durchsatz zwischen 0,5 und 1,0 variiert. Über die bei den verschiedenen Fahrbedingungen erhaltenen Ausbeuten und Produktqualitäten orientieren die angehängte Tabelle sowie die

Kurvenblätter 1-3. Allgemein ist zu sagen, dass die Eigenschaften des Benzins -150° von den Fahrbedingungen nicht sehr stark abhängen. Bei schärferer Fahrweise (Temperatur, Durchsatz) wird nicht nur mehr Benzin erhalten, sondern es nehmen die leichten Anteile im Benzin relativ zu den schweren zu (vergl. Abb. 8). Die Benzine enthielten 10-18 Gew.% Aromaten (in einem Falle 25 %). Sie wurden unstabilmisiert untersucht und enthielten dabei noch größere Mengen Butan. Es lässt sich abschätzen, dass sie nach Stabilisation bei 50 atm unter den stärker spaltenden Bedingungen unter denen mehr $\frac{1}{2}$ -70 im Benzin erhalten wurden, direkt als siede- und testgerechte 87-er Benzine anzusprechen wären, während bei 25 atm die Grundoktanzahlen zu niedrig und die Jodzahlen noch zu hoch waren. Das Schwerbenzin von $150-200^{\circ}$ und in noch stärkerem Maße der Rückstand $>200^{\circ}$ sind in ihrem Wasserstoff- bzw. Aromatengehalt stärker von der Fahrweise abhängig als das Benzin -150° . Die Menge der Schwerbenzinfraction ist ziemlich unabhängig von dem Ausmaß der Spaltung bemerkenswert konstant (ca 22% von flüssigem Anfall.) Ebenso wie bei den früheren Versuchen entstehen durch Polymerisation auch geringe höher siedende Anteile, während die Siedekurve des Rückstandes im übrigen mehr oder weniger stark erniedrigt wird. Beim Fahren mit Rückführung müssten die über 325° siedenden Anteile des B-Mittelöles wahrscheinlich herausgenommen und anderweitig verwendet oder verarbeitet werden. In einzelnen wurden folgende Abhängigkeiten von den Versuchsbedingungen erhalten:

Abhängigkeit vom Druck

Bei 50 atm ist die Spaltung bei gleicher Temperatur erheblich stärker als bei 25 atm (vergl. Abb. 1). Mit der stärkeren Spaltung geht eine Zunahme der Aromaten im Benzin parallel (vergl. Abb. 3), sodass bei 50 atm mehr Aromaten erhalten werden als bei 25 atm und zwar unter den schärfsten Fahrbedingungen 25 Gew.-%. Die Jodzahlen des Benzins sind stark druckabhängig (vergl. Abb. 4), bei 50 atm werden durchweg gute Jodzahlen erhalten, und zwar mit Durchsatz 0,5 bei allen Temperaturen Jodzahlen unter 1,5, mit Durchsatz 1,0 Jodzahlen von etwa 2,5, in beiden Fällen sowohl in der Fraktion bis 150° wie in der Fraktion von $150-200^{\circ}$; bei 25 atm sind die Jodzahlen zu hoch (bei Durchsatz 0,5 bis 150° 7-9, über 150° etwa 3) Bei gleicher Temperatur ist die Vergasung bezogen auf Benzin -150° (Vergas. + Koks/Benzin + Vergas. + Koks) anscheinend bei 50 atm etwas geringer als bei 25 atm, wofür sich auch bei den früheren

Versuchen ein Hinweis ergeben hatte. In sämtlichen angeführten Punkten ist die 50-atm-Fahrweise derjenigen bei 25 atm überlegen. Hinzu kommt noch die auf Benzol bezogene geringere Koks menge bei 50 atm, die beim Fahren auf gleiche Spaltung längere Fahrperioden bei 50 atm erlaubt und damit eine bessere Ausnutzung des Kontakt-raumes ermöglicht. Hinzuweisen ist darauf, dass bezogen auf Benzol -200° die Vergasung umgekehrt bei 25 atm niedriger ist als 50 atm, solange man bei gleicher Temperatur und nicht bei gleicher Spaltung vergleicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei 25 atm dann die Spaltung geringer und die Fraktion von 150-200° damit relativ größer ist.

Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von der Temperatur ist in jeder Beziehung die normalerweise zu erwartende. Die Spaltung nimmt stark zu, gleichzeitig steigt aber auch die Vergasung, bezogen sowohl auf Benzol -150° als auch auf Benzol -200°. Da andererseits die β -70° bzw. 100°_{el} im Benzol mit der Temperatur steigen, besteht eine gewisse Paralleltät zwischen leichtem Anteil im Benzol und Höhe der Vergasung. Im Benzol steigen Aromaten und Jodzahl mit der Temperatur an, die Siedekurve verschiebt sich etwas zu Gunsten der niedriger siedenden Anteile. Auch die Grundoktanzahl steigt mit der Temperatur, während sich die Bioktanzahl nicht viel ändert. Aus Figur 6 ist zu erkennen, dass die Zunahme der Grundoktanzahl im wesentlichen eine Folge der veränderten Siedekurve ist. Aus dem iso-Gehalt des Butans der Vergasung, der bei 50 atm und 25 mV im Verlauf des Dauerversuches (s.u.) (nach 66 Betriebsstunden innerhalb der betreffenden Kontaktperioden, als der Kontakt schon stark abgeklungen war) zu 32 % bestimmt wurde, ist zu entnehmen, dass der Isomerisierungsgrad des Benzols ungefähr dem eines bei gleicher Temperatur über einem Aktivtonkontakt erhaltenen Aromatisierungsbenzol entspricht. Auch der Gesamtbutan-gehalt mit ca 24 % der C₁-C₄-Vergasung bewegt sich in der gleichen Höhe wie bei der Aromatisierung.

Der Wasserstoffgehalt im Rückstand >200° ist stark von der Temperatur abhängig; der Anilinpunkt wurde bei den 50 atm-Versuchen bei 21 mV zu + 70° und bei 25 mV zu + 5° bestimmt, die Mengen des Rückstandes betragen dabei 32 bzw. 5 % des flüssigen Anfalls. Mit zunehmendem Dehydrierungsgrad geht der Endpunkt des Rückstandes herauf (310° bei 21 mV, 350° bei 25 mV), während die

Gesamtsiedekurve umgekehrt nach unten verschoben wird (s.B. 21 mV: 60 % -250°, 25 mV 75%-250°, Ausgangsmaterial 32 % -250°); es findet also eine geringfügige Polymerisation am Kontakt statt.

Abhängigkeit von Durchsatz:

Hierzu liegt nur 1 Versuch bei Durchsatz 1 vor. Die Spaltung war hierbei (bei 23 mV, 50 atm) nur wenig geringer als bei Durchsatz 0,5; es wurden 63 % Benzol -150° gegenüber 71 % erhalten. Die Jodzahl des Benzins ist etwas schlechter als bei dem kleineren Durchsatz (2,5 gegenüber 1), die übrigen Eigenschaften des Benzins wie Siedekurve, Aromatengehalt, Oktanzahl sind praktisch unverändert. Auffallend ist der tiefe Anilinpunkt des Rückstandes $\Delta 200^{\circ}$ ($+42^{\circ}$). In der Vergasung ist kein deutlicher Unterschied festzustellen. Verglichen mit dem entsprechenden Versuch bei Durchsatz 0,5 (Kontaktperiode 2) scheint zwar die Vergasung bei Durchsatz 1,0 etwas niedriger, ein Vergleich mit dem Versuch bei 25 mV und Durchsatz 0,5 in der späteren Kontaktperiode 8 zeigt aber, dass die hohe Vergasung in den ersten Kontaktperioden offenbar nur auf eine anfängliche Spitze der Spaltaktivität des Kontaktes zurückzuführen ist.

Ergebnis eines Dauerversuches.

Unter den als günstig erkannten Bedingungen von 50 atm, 25 mV und Durchsatz 0,5 wurde anschliessend an die 8-stündigen Versuche ein Dauerversuch gefahren (vergl. Kurvenblatt 4). Die Spaltung ging hierbei im Verlauf von 3 Tagen linear von 74 % auf 24 % Bi-150° in flüssigen Anfall zurück, gleichzeitig stiegen Jodzahl und Vergasung etwas an. Durch Erhöhen der Temperatur auf 27 mV konnte die Benzinsmenge ohne sichtbare Erhöhung der Vergasung wieder auf über 50 % gebracht werden. Bei der höheren Temperatur war im Verlauf von 26 Stunden kein deutliches Abklingen festzustellen. Der Versuch wurde nach insgesamt 113 Stunden abgebrochen. Bei der Auswertung wurde die Koks menge gleichmässig über die Fahrperiode verteilt; auf Benzol bezogen ist sie im Mittel nicht höher als bei den 8-stündigen Versuchen.

Vergleich der Ergebnisse mit früherem am Kontakt 1074

Der hier untersuchte Kontakt, der eine höhere (1,5-fache) Benzolkonzentration an Me hat als der frühere, der ferner CrP_3 -frei ist,

dessen Träger dafür mit Flußsäure behandelt wurde, ist der spaltaktivere der beiden Kontakten. Er liefert z.B. bei 50 atm, 25 mV 75-85 % B1 -150, während der frühere unter gleichen Bedingungen nur 50 % Benzin ergeben hatte. Die Produktqualitäten sind in beiden Fällen ähnlich, der aktivere Kontakt gibt etwas bessere Jodsahlen, etwas mehr γ -100° im Benzin und als Folge davon etwas bessere Oktanzahlen. Die Vergasung ist bei ihm etwas geringer als bei dem früheren Kontakt und zwar unter den jeweils günstigsten Fahrbedingungen etwas 20-25 gegenüber 25 %. Die Abhängigkeit der Produkteigenschaften und Spaltung von Temperatur und Druck ist in beiden Fällen ähnlich. Die frühere Vermutung, dass Durchsatz 1,0 und mehrtägige Zyklen möglich sind, wurde bei dem jetzigen Kontakt durch Versuch bestätigt.

Au dem früheren, CrF_3 -haltigen Kontakt ist nachzutragen, dass während des Betriebes das Fluor nach dem Analyseergebnis (eingebauter Kontakt 1% F, ausgebauter Kontakt 0,1 % F) entfernt werden ist,*) worauf das bei ihm beobachtete Nachlassen der Spaltaktivität mindestens zum Teil zurückzuführen ist. Auch aus diesem Grunde ist der jetzige VF -behandelte Kontakt vorzuziehen, da AlF_3 reduktionsbeständig ist.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath
Dr. Nonnenmacher
Dr. Fürst
Dr. Meier
Dr. Dehn

gez. Reitz

*) In Übereinstimmung mit Berechnungen über die Beständigkeit von Fluoriden in Wasserstoffatmosphäre (Ber. 19370 I v. März 41 Dr. Fromberg, Dr. v. Müffling)

308 / II		1 Ltr. Kontakt 8147 (Aktive Tonerde Dr. Stevener, 10)				
Datum 1941		21.4. a	22.4. 8-16 ^h	23.4. 12-19 ^h	24.4. 21-1 ^h	25.4. 16-23 ^h
Betriebsstunden		16	24	32	40	50
Kontaktperiode (Regen.)		2	3	4	5	6
Gesamtdruck atm		50	50	50	25	25
H ₂ -Partialdruck Ofen- ausgang		39	43	45	22	28,5
Temperatur mV		25	23	21	23	25
Durchsatz kg/Ltr.Kont. a.Std.		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
obm Gas/kg Öl		1	1	1	1	1
Spez.Gew. Anfall	Ausgangs-	0,720	0,724	0,744	0,770	0,778
Bensin-150 Gew./Gew.	material	63,6	58,4	42,1	30,3	38,4
Schwerbi 150-200 ^o v.	P. 1203	7,5	15,1	20,6	21,7	20,1
Rückstand >200 ^o Ges.	v. 180-	3,8	9,1	29,2	38,6	25,0
Gas C ₁ -C ₄ An-	330 ^o	23,5	16,9 ⁴	7,7	9,0	14,8
Koks fall		1,6	0,5	0,4	0,4	1,7
Vergas.+Koks/Bi-150 ^o		28,3 ⁶	22,9 ⁶	16,1	23,7	30,0
+Verg.+Koks	4.6.4.41					
Vergas.+Koks/Bi-200 ^o		26,1 ⁶	19,2 ⁶	11,4	15,7	22,0
+Verg.+Koks						
Bensin -150 ^o						
Gew.% v. Flüss. Anfall 1)		(85)	70,7	45,8	33,4	(46,0)
Spez.Gew./20 ^o C		0,698	0,694	0,686	0,680	0,690
Anilinpunkt I		+42,2	+51	+56,5	+54,8	+50,7
" II		+64,5	+64	+64,5	+64	+65,7
Siedebeginn ^o C		27	31	28	30	26
% - 70 ^o		40,5	34	28,5	29	32
% - 100 ^o		67	62,5	56	56,5	55,5
Endpunkt ^o C		152	150	184	157	154
Gew.% Aromaten		25,2)	15,5	10	11,4	17
Wasszahl 3)		- 2)	0,9	0,55	6,7	9,0
D.Z. Not.-Meth. (I.G. Not.)		75	71	68,9	67,8	71
N.M. + 0,12 Pb		92	89,2	92,2	90,0	90,5
Schwerbi 150-200 ^o 1)						
Gew.% v. Flüss. Anfall		(10)	(18,3)	22,4	23,1	(24)
Spez.Gew./20 ^o C		0,830	0,805	0,776	0,770	0,790
Anilinpunkt I		+18,8	+48,5	+51	+48	+35,9
" II		+75	+76,5	+70,5	+70	+73
Siedebeginn ^o C		146	165	155	150	157
% - 170 ^o		73-200	62-200	47	45	46
Endpunkt ^o C		300	283	210	210	205
Gew.% Aromaten				22	20	39
Wasszahl 3)				0,65	0,6	3,2
D.Z. Not.-Meth. (J.G. Not.)				34	30	
N.M. + 0,12 Pb				66,2	70	
Rückstand >200 ^o 1)						
Gew.% v. Flüss. Anfall		(5)	(11)	31,8	40	(30)
Spez.Gew./20 ^o C	0,814			0,804	0,790	0,800
Anilinpunkt	+74			+70	+70	+28,
Siedebeginn ^o C	169			208	210	216
% - 225	20			13	13	8
% - 250/300	58/68			60/96	60	44/8
% - 325	99					91,3
Endpunkt ^o C	356			310		350

Fußnote, siehe nächste Seite

Dr. Stävener, 10HP, 10 MoO₃) = 870 g.

24.4. 21-4 ^a 40	25.4. ^h 16-23 ^h 50	26.4. ^h 12-19 ^h 58	27.4. ^h 28-19 ^h 66	28.4. b 92	29.4. a 108		30.4. a 129	1.5. a 153
5 25 22 23 0,5 1	6 25 20,5 25 0,5 1	7 50 45,5 23 1 1	8 50 43 25 0,5 1	8 50 44 25 0,5 1	8 50 45 25 0,5 1		8 50 46,5 25 0,5 1	8 50 40 27 0,5 1
0,770 30,3 21,7 38,6 9,0 0,4	0,778 38,4 20,1 25,0 14,8 1,7	0,735 54,7 18,7 13,5 12,8 0,3	0,720 63,0 15,7 5,9 18,8 0,9	0,744 47,6 20,1 19,7 11,9 0,8	0,756 36,0 20,0 33,2 9,4 0,9	Ausgangs- material P 1203 180-330	0,774 22,1 19,1 52,1 5,9 0,8	0,764 45,7 21,3 21,8 10,3 0,9
23,7 3	30,0 22,0	19,3 13,2	19,5 ⁶⁾ 16,3 ⁶⁾	21,1 15,8	23,1 16,2	v.18.3.41	23,3 14,0	19,7 ⁶⁾ 14,3 ⁶⁾
4 484 34,8 464 30 29 56,5 157 11,4 6,7 67,8 90,0	(46,0) 0,690 +50,5 +63,5 26 32 55,5 154 17 9,0 71 90,5	(63,0) 0,686 +52,5 +65 28 32,5 58,5 153 15 2,65 71 92	(74,5) 0,692 +50 +65 29 33 60 150 17,5 1,45 71,9 91,5	(54,5) (+56)	40,4 0,688 +55,8 +64,5 25 30 59,5 154 11 2,5 68 90		23,6 0,691 +55 +63,5 30 21,5 49,5 158 10,5 8,95 63	(51,9) 0,696 +51 +63,5 29 30 60 151 15 4,65 69
23,9 0,778 +48,8 +71,8 154 45 212 26,5 2,7 36 70,2	(24) 0,798 +35,5 +73 157 46 205 39 3,2 -	(21,5) 0,796 +37,5 +73,8 158 49 204 38 2,6 56,5	(18,5) 0,814 +22,5 +73,0 156 47 204 50 1,25 67	(23) (+43,8)	22,4 0,782 +48,5 +71,5 150 51 208 26 2,1 41 70,5		20,4 0,773 +56,5 +71 156 41 212 17,5 4,0 28	(24) 0,802 +35 +72,5 158 40 207 39,3 2,05 55
42,7 0,844	(30) 0,894 +28,5 216 8 44/85 91,5 358	(15,5) 0,880 +29 210 26 70/94,5 97 350	(7) 0,904 +5 207 34 75/93 94 350	(22,5) +40,5	37,2 0,842 +56,5 205 9 47/89 96,5 330	0,811 +71 177 25 41/78 92 350	55,8 0,824 +63,8 210 13 52/77 99 325	(24,5) 0,894 +22 210 24 66/93 96,5 346

- 1) Werte in Klammern aus der ASTM-Siedekurve entommen.
- 2) 1,5 % Ungesättigte
- 3) als Bronzah. bestimmt
- 4) gel. Gas geschätzt
- 5) im Mittel über die ganze Fahrperiode
- 6) Werte unsicher, da die Bilanz große Verluste ergibt.

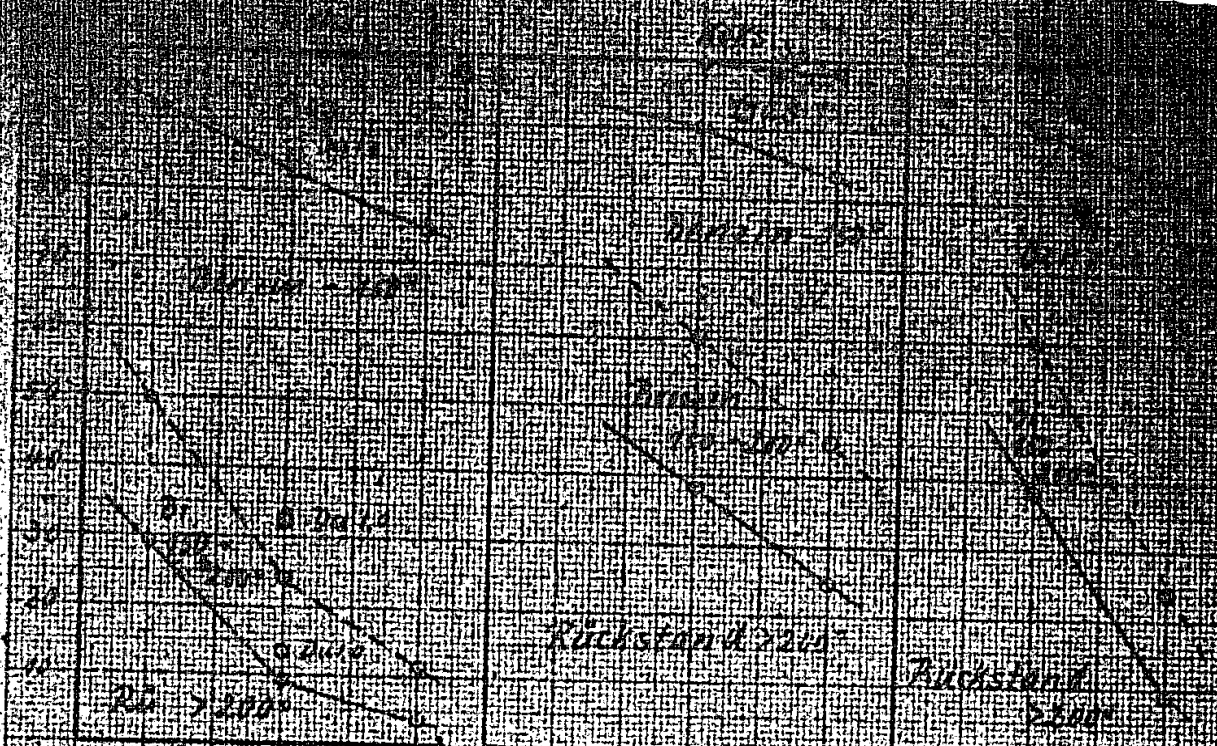
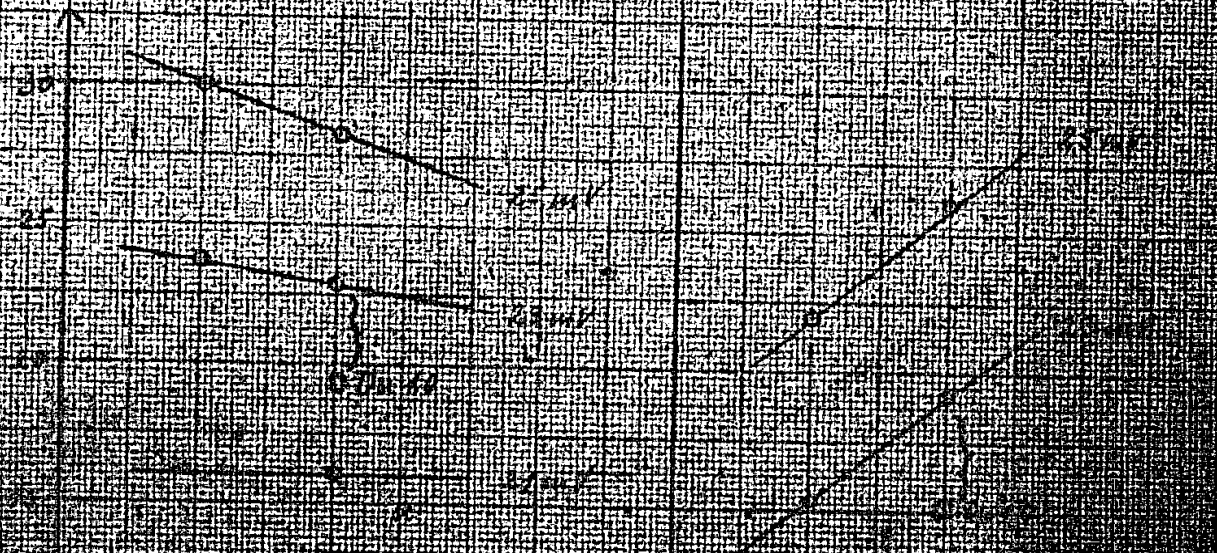


Abb. 2. Darstellung des Gefalles in Abhängigkeit von Temperatur und Druck



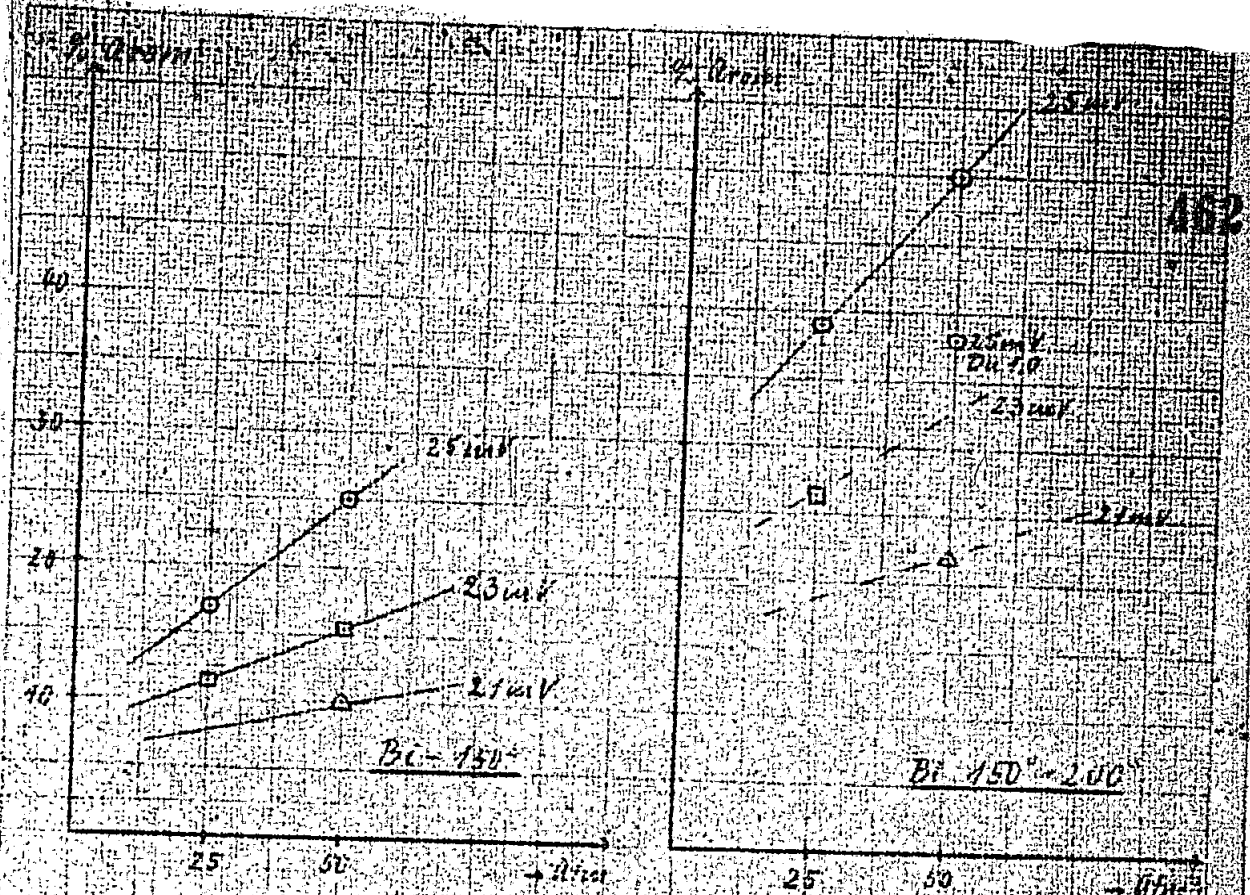
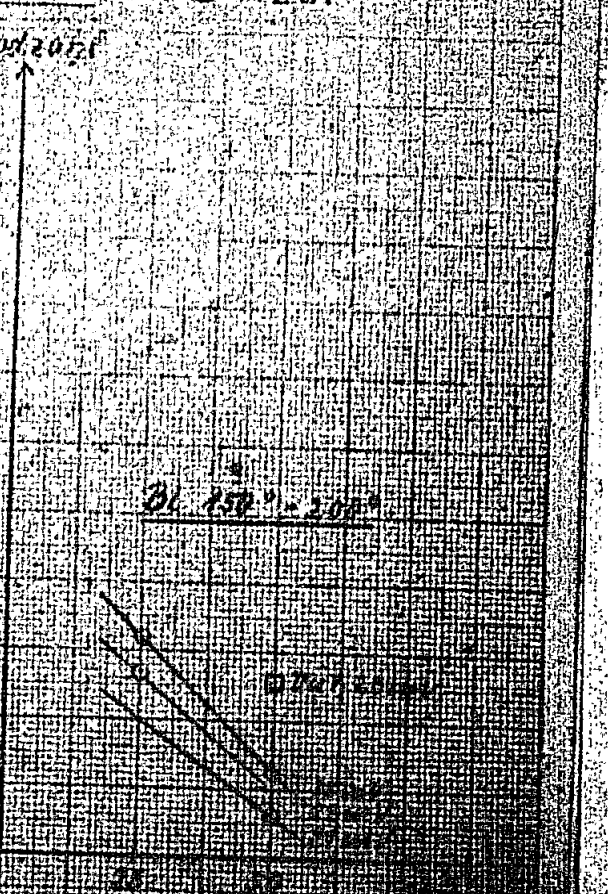
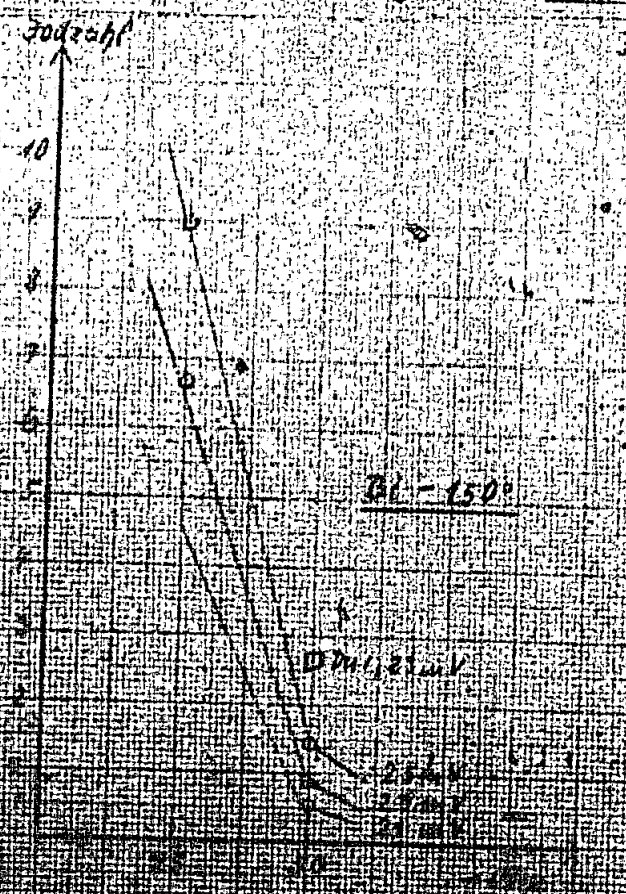
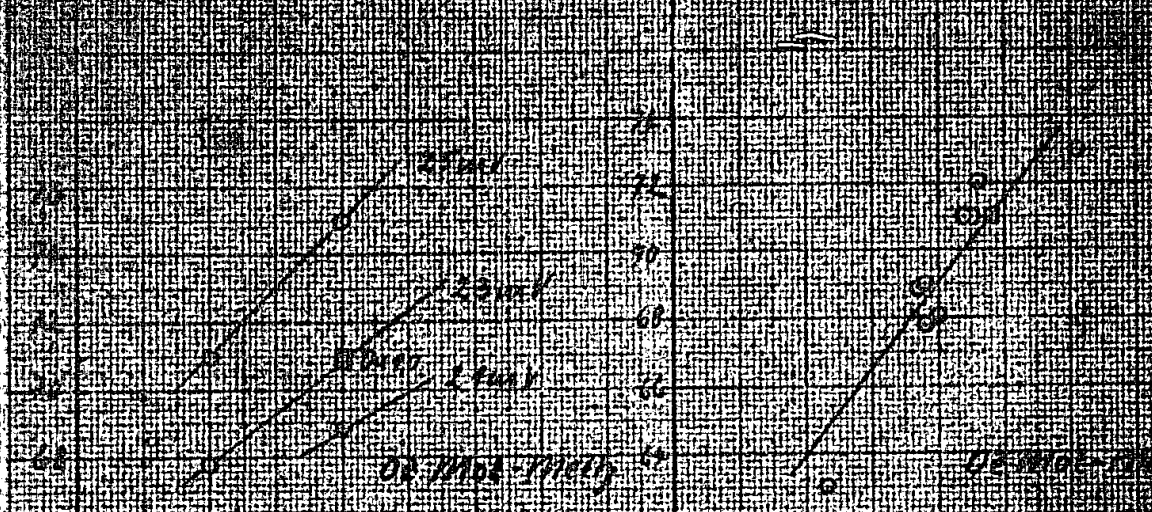


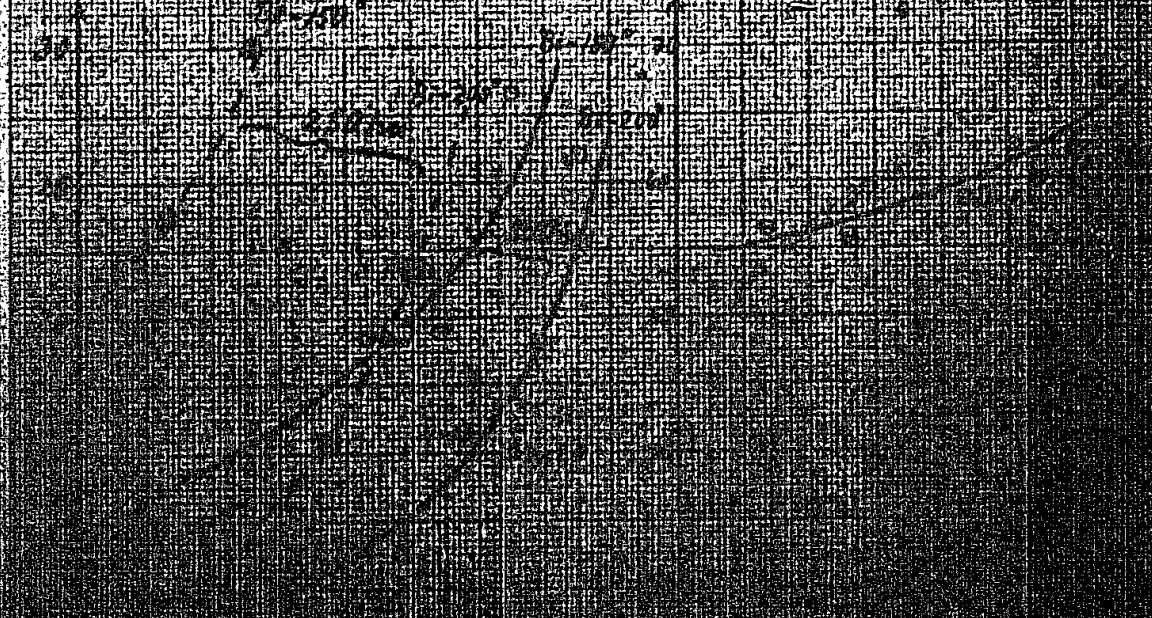
Abb. 3: gen. % Aromaten im Benzol



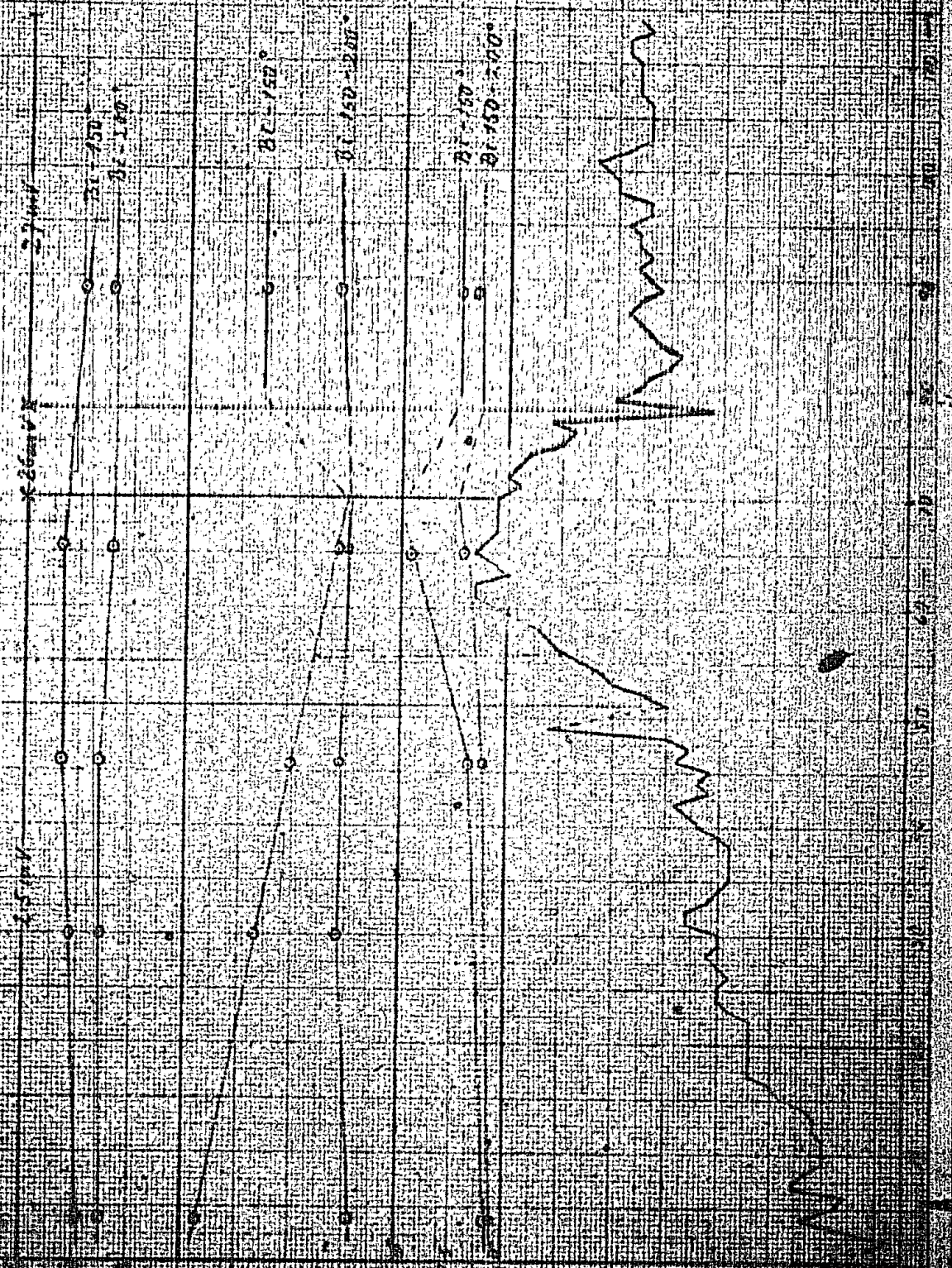
1. $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{5}$ $\frac{1}{6}$ $\frac{1}{7}$ $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{9}$ $\frac{1}{10}$ $\frac{1}{11}$ $\frac{1}{12}$ $\frac{1}{13}$ $\frac{1}{14}$ $\frac{1}{15}$ $\frac{1}{16}$ $\frac{1}{17}$ $\frac{1}{18}$ $\frac{1}{19}$ $\frac{1}{20}$



100% 75% 50% 25% 0%



201000-180-330-46-4-11
P2253-180-330-46-4-11



KONTAKT REGENROHR