

58

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Plat

Über die katalytische Spaltung von Mittelölen über verschiedene Katalysatoren bei Normaldruck und bei Drucken von 45 at in H<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Während HF-behandelte Al-Silikate beim drucklosen Kracken von Mittelölen schlechte Benzinausbeuten und hohe Vergasung ergeben, die nicht HF-behandelten Silikaten also eindeutig unterlegen sind, ändern sich diese Verhältnisse, sobald man die Spaltung unter Druck in H<sub>2</sub>-Atmosphäre vornimmt. HF-behandelte Terrana (K 6109) ist in ihrer katalytischen Wirkung ausgesprochen druckabhängig.

Bei 45 at Druck und einem Gas:Öl-Verhältnis von 2000 l : 1 l erhält man beim Spalten von Mittelöl (Elverather Dieselöl) bei 420°C eine Benzinkonzentration (E=190°) im Abstreifer von 33,6% bei der für katalytisches Kracken normalen Vergasung (einschliesslich Koks) von 30 %. Die Benzinleistung ist 0,25.

Bei druckloser Fahrweise ohne H<sub>2</sub> wurde unter sonst gleichen Bedingungen eine Benzinkonzentration von 15,4% bei einer Vergasung von 37,5 % erhalten. (Benzinleistung = 0,12).

Dieser durch H<sub>2</sub>-Zusatz und Druckanwendung hervorgerufene grosse Effekt wird durch Anwesenheit von H<sub>2</sub>S (Zusatz von 1% CS<sub>2</sub> zur Einspritzung) noch bedeutend vergrössert. In diesem Fall erhält man eine Benzinkonzentration von 42,4 % bei einer Vergasung von nur noch 26,8 % (Benzinleistung = 0,31).

Der H<sub>2</sub>S-Zusatz wirkt dagegen bei drucklosem Fahren eher schädlich. Die Benzinkonzentration sinkt von 15,4% auf 13,0% bei einer Vergasung von 37,7 % (Benzinleistung = 0,10).

Das unter H<sub>2</sub>-Druck in Anwesenheit von H<sub>2</sub>S erhaltene Spaltbenzin (E = 190°) hatte die niedrige Jod-Zahl von 13,1 bei einer O.Z. von 74,5 (mit 0,12%Pb = 85,5).

Die Ausbeuten wurden im 1 Std.-Cyklus erhalten. Erhöhung der Cyklusdauer auf 2 Std. brachte ein Absinken der Benzinkonzentration von 42,4 % auf 34,2 %, eine Erhöhung der Vergasung von 26,8 auf 35,3% und einen Leistungsabfall von 0,33 auf 0,245.

Bei Ersatz des H<sub>2</sub>S durch HCl (1% CCl<sub>4</sub> zur Einspritzung) wurde eine Benzinkonzentration von 33,2 % bei einer Vergasung von 33,5 % erhalten (Benzinleistung = 0,24), also keine Verbesserung gegenüber

~~der Fahrweise in reiner  $H_2$ -Atmosphäre.~~

Sämtliche Versuchsergebnisse wurden mit wiederholt regeneriertem Katalysator erhalten, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass vor dem Druckversuch bei 45 at mit und ohne  $H_2S$ -Zusatz stets unter anderen Bedingungen bei kleinerem Benzinumsatz gearbeitet wurde. (Tab.1). Nach Weiterführung der Versuche und Ausbau des Katalysators zeigte sich, eine Abnahme des F-Gehalts im Katalysator von über 50 %.

Es hat nach den bisherigen Feststellungen den Anschein, als ob die hohen Benzinausbeuten auf einer HF-Abgabe des Katalysators beruhen. Nach Absinken des F-Gehalts auf einen bestimmten, noch nicht näher ermittelten Mindestwert erscheint ein Abklingen des Katalysators möglich.

Von weiterem wesentlichem Einfluss auf die Benzinausbeute unter 45 at Druck ist die Zusammensetzung des Einspritzproduktes hinsichtlich Siedegrenzen, Zusammensetzung und Verunreinigungen. Während beim drucklosen Kracken Mittelöle mit Siedeendpunkten bis  $400^\circ$  und mit relativ hohem N-Gehalt kaum andere Ausbeuten geben als niedriger abgeschnittene, N-freie Mittelöle gleicher Zusammensetzung, scheinen, wie aus den weiteren Versuchen hervorgeht solche Produkte für die Druckverarbeitung nicht ohne weiteres geeignet zu sein. Diese Arbeitsweise erfordert möglicherweise die gleichen relativ reinen, in einem bestimmten Bereich siedenden Ausgangsprodukte wie die Gasphase-Hydrocracking. Diese bisher noch unklaren Verhältnisse werden in weiteren, teilweise bereits in Arbeit befindlichen Versuchen geklärt.

Der beim drucklosen Spalten sehr aktive synthetische Si-Al-Katalysator (K 6752) ist nicht druckabhängig. Er wird im Gegensatz zu Terrana auch durch HF-Behandlung nicht druckabhängig und aktiver. Das gleiche gilt für HF-behandelte  $\alpha$ -Tonerde, die ebenfalls die beste Aktivität bei druckloser Fahrweise zeigt. Unbehandelte  $\alpha$ -Tonerde ist inaktiv. (Tab.2.)

Dagegen wirkt HF-behandelte  $\alpha$ -Tonerde nach Auftränken von 8 %  $MoO_3$  unter  $H_2$ -Drucken von 45 at äusserst stark spaltend (Tab. 3). Bei  $450^\circ$  und Durchsatz = 0,5 wird im 4 Std.-Cyclus aus Elverather Dieselöl ein Abstreiferprodukt mit 44 % Benzin ( $E = 200^\circ$ ) bei 32,5% Vergasung erhalten (Benzinleistung = 0,15). Mit Bruchsaler Gasöl (P 1203) konnte sogar eine Bi-Konzentration von 60,9 % bei nur 13,5% Vergasung unter gleichen Bedingungen erhalten werden (Benzinleistung

= 0,23).

Aus den verschiedenen Ausbeuten bei diesen beiden Einspritzprodukten (s.a. Tab. 2) lässt sich auf die schon erwähnte Wichtigkeit der Ölauswahl für die Erziehung guter Ausbeuten schliessen.

Zusatz von 12 %  $\text{MoO}_3$  zu K 6109 bewirkt bei Elverather Dieselöl zwar ziemlich starke Aufspaltung (Benzinkonzentration = 50,2 % bei  $E = 180^\circ$ ; Benzinleistung = 0,275) im 1 Std.-Cyklus, doch ist die Vergasung mit 50 % untragbar hoch.

Eine Verlängerung des Krack-Cyklus auf 8 Std. bewirkt ein Absinken der Benzinkonzentration auf 21,3 % und nach weiterer Regeneration auf 15,2 % (Benzinleistung = 0,16 bzw. 0,12). Die Vergasung geht auf 35 % bzw. 37,5 % zurück.

gez. Free

Tabelle 1

Katalysator	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109
Zahl d. Regen.	0	7	6	11	12	14
Produkt	P 189	P 189 +1%CS <sub>2</sub>	P 189	P 189 +1%CS <sub>2</sub>	P 189 +1%CS <sub>2</sub>	P 189 +1%OCl <sub>4</sub>
Temperatur °C	420	420	420	420	420	420
Durchsatz (V/V/Std)	1	1	1	1	1	1
l Gas/l	-	-	2000	2000	2000	2000
Druck, at	-	-	45	45	45	45
Dauer, Std.	1	1	1	1	1	1
% Bi	14,1	12,0	29,4	36,7	39,0	28,5
% Mi	77,4	80,1	58,0	49,8	55,2	57,2
% C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1,8	1,1	12,6	13,5	5,8	14,3
% Gas + Koks	6,7	6,8				
bez. auf Einspritzung						
Bi-Konzentr. %	15,4	13,0	33,6	42,4	44,2	33,2
Bi-Leistung	0,12	0,10	0,25	0,31	0,245	0,24
Vergasung	37,5	39,7	30	26,8	35,3	33,5
<u>Benzin</u>						
Spez. Gewicht	0,736	0,736	0,734	0,724	0,734	0,722
Anilinpunkt °C	34,2	32,5	45	47	45,2	45,8
Beginn °C	35	33	32	31	37	37
- 70°	19,5	20,5	16	22,5	15,5	16,5
- 100°	42	40	38	43,5	33,5	39,5
- 150°	79	79,5	79	82	71,5	79
- 180°	97,5	96,5	96	96,5	95	96,5
Endpunkt °C	190	190	190	189	193	190
Jod-Zahl	86	20,7	11,5	13,1	10,0	18,5
O.Z. (M)	75	72	70,5	74,5	70	70
+ 0,12 Pb	-	-	87	85,5	84,5	84
<u>Mittelöl</u>						
Spez. Gew.	0,856	0,852	0,848	0,844	0,842	0,848
Anilinpunkt °C	65,5	65,5	64	63,5	65,8	62,5
Beginn °C	234	240	228	219	227	223
-250°	4,5	4,5	14,5	24,5	15,5	16,5
-300°	50,5	54,5	70,5	76,5	60	72,5
-325°	83,5	87,5	90,0	94,5	92	92,5
Endpunkt °C	360	360	360	342	335	345
Versuche Nr.	2436	2443	2442	2447	2448	2450

Katalysator	K 6752	K 6752	K 6752	K 6752 + 10 HF	K 6752 + 10 HF	K 6752 + 10 HF	a-Ton- erde
Zahl d. Reagen.	ca. 200	ca. 200	ca. 200	2	0	1	
Produkt	P 189	P 189	P 189 +1%CS <sub>2</sub>	P 189	P 189	P 189 +1%CS <sub>2</sub>	P 189
Temperatur °C	430	430	430	420	420	420	420
Du (V/V/Std.)	1	1	1	1	1	1	1
l Gas/öl	-	2000	2000	-	2000	2000	-
Druck, at	-	45	45	-	45	45	-
Dauer, Std.	1	1	1	1	1	1	1
% Bi	22,7	18,9	18,8	22,9	24,6	19,2	3,0
% Mi	69,1	69,6	68,8	69,0	62,7	70,8	96,0
% C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	2,3			2,0			
% Gas+Koks	5,9	11,5	12,4	6,1	12,7	10,0	1,0
Bi-Konzentr. %	24,8	21,4	21,5	24,8	28,3	21,4	
Bi-Leistung	0,20	0,16	0,16	0,19	0,21	0,16	
Vergasung %	26,5	30	39,8	27,6	34	34,2	
<u>Benzin</u>							
Spez. Gew.	0,720	0,740	0,736	0,730	0,734	0,742	0,768
A.P. °C	36,8	40,5	40	47,5	45,5	45	46,2
Beginn °C	27	40	37		32	38	77
- 70°	31	18	16		16	10,5	-
- 100°	48	34,5	37		36	29	4,5
- 150°	79,5	77	77		75	65	40,5
- 180°	94,5	94	95		95	93,5	84,5
Endpunkt °C	192	195	192		193	197	196
Jod-Zahl	38,8	34,7	34,7		12,1	16,4	13,9
O.Z. (M)	76,4	73	73,2		70	65,7	
+ 0,12 Pb	-	85	-		85,5	75	
<u>Mittelöl</u>							
Spez. Gewicht	0,850	0,850	0,848	0,844	0,850	0,846	0,844
A.P. °C	65,7	65	64,5	64,5	63,5	64,5	70,8
Beginn °C	218	232	239		229	231	247
-250°	8,5	7,0	6,5		12,5	11,5	-
-300°	57,5	48,0	61,5		68,5	61,0	47,5
-325°	87,5	83,0	90,0		89,5	88,0	86,8
Endpunkt °C	350	355	345		353	360	346
Versuchs Nr.	4308	4315	4315	3615	3613	3614	1393

Table 2.

a-Tonerde	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 10 HF	a-Tonerde + 10 HF
	2	3	4	5		
P 189	P 1203	P 1203	P 1203 + 1%CS <sub>2</sub>	P 1203 + 1%CS <sub>2</sub>	P 189	P 189
420	450	430	450	450	450	450
1	1	1	1	1	1,2	1
2000	-	-	-	2000	-	2000
45	-	-	-	45	-	45
1	1	1	1	1	1	1
Spur	(-150°)20,8 (-200°)13,5	(-150°)16,9 (-200°)15,1	(-150°)18,8 (-200°)14,0	(-150°)16,7 (-200°)14,1		
98,0	55,0	60,6	54,9	50,6	27,4	22,6
1,0	4,5 6,2	3,7 3,6	6,2 6,1	18,6	58,0 6,7 7,9	57,0 20,4
	38,3(-200) 0,28 " 34 "	34,5(-200) 0,27 " 19 "	37,3(-200°) 0,275 " 39,5 "	37,8(-200°) 0,255 " 37,5 "	32,0 0,27 34,8	28,4 0,20 47,4
	(-150°)(150- 200°) 0,688 0,787	(-150°)(150- 200°) 0,694 0,780	(-150°)(150- 200°) 0,693 0,785	(-150°)(150- 200°) 0,698 0,784		
	46 43	47,2 50,5	44,5 47,2	49 47,5	0,716	0,728
	24 156	28 154	28 157	28 151	32,5	35,5
	45	40	48	35	26	28
	67,5	64	71,5	61,5	38	25,5
	97,5	96	98	97,5	55	45
					79,5	79
	153 204	154 211	153 200	158 209	94	92
	5,7? 11,9	67,0 9,1	77,4 8,95	106,5 12,8	197	190
	76,3 39	75,3 35	77 30,5	74 38	65	41,4
	92 -	- -	82,2 64,5	- -	78	75,8
					88,1	87,6
0,842	0,835	0,831	0,832	0,834	0,857	0,860
70,2	66	69,5	68	68	61,8	60
	225	225	226	225	232	226
2,0	54,5	26,5	24	25,5	5,0	9,0
47,0	93,0	79,5	79	80,0	67,5	63,0
86,0	93,0	93,5	93,5	93,0	88,0	88,0
347	358	350	360	345	350	358
1399	1409	1410	1411	1412	3625	3631



Tabelle 3.

Katalysator	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO <sub>3</sub>	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO <sub>3</sub>	a-Tonerde 10 HF+8MoO <sub>3</sub>	K6109+ 12MoO <sub>3</sub>	K6109+ 12MoO <sub>3</sub>	K6109+ 12MoO <sub>3</sub>	K6109+ 12MoO <sub>3</sub>
Zahl d. Regen.				0	1	2	4
Produkt	P 189	P 189	P 1203	P 189	P189 +1%CS <sub>2</sub>	P189+ 0%CS <sub>2</sub>	P 189+ 1%CS <sub>2</sub>
Temperatur °C	450	450	450	420	420	420	420
Lu (V/V/S+D)	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
l Gas/l Öl	1000	1000	1000	2000	2000	2000	2000
Druck, at	45	45	45	45	45	45	45
Dauer, Std.	4	8	4	1	1	8	8
% Benzin % Mittelöl % C <sub>3-4</sub> % Gas + Koks	(-150°) 22,6 (-200°) 13,7	(-150°) 19,7 (-200°) 12,4	(-150°) 35,6 (-200°) 20,1	33,4	35,1	19,1	13,9
	46,3	48,8	35,6	33,0	37,8	70,6	77,7
	17,4	19,1	0,9	33,6	27,1	10,3	8,4
			7,8				
Bi-Konzentr. %	44,0	39,7	60,9	50,2	48,0	21,3	15,2
Bi-Leistung	0,15	0,135	0,23	0,275	0,30	0,16	0,12
Vergasung	32,5	37,3	13,5	50	43,5	35,0	37,5
<u>Benzin</u>	(150°) (150- 200°)	(150°) (150- 200°)	(150°) (150- 200°)				
Spez. Gew.	0,704 0,798	0,704 0,796	0,694 0,790	0,720	0,726	0,736	0,734
Anilinpunkt °C	53,5 36,5	51,8 37,2	52,2 40,5	40,5	40	41	37,5
Beginn °C	31 155	34 154	32 153	35	37	42	49
- 70°	23,5	25	33,5	33,5	23	12,5	4,5
- 100°	55,5	62	63,5	37,5	45	37	24,5
- 150°	97	97	-	68	79	78,5	69
- 180°	-	-	-	97	94	96	94
Endpunkt °C	154 208	154 208	150 206	190	194	190	194
Jod-Zahl	4,0 4,85		3,3 2,25				
O.Z. (M)	66,4 56	64,2 51,5	68,2 48	75,8	74,1		
+ 0,12 Pb	84 -	82,4 -	89 68,8	91,8	91,8		
<u>Mittelöl</u>							
spez. Gewicht	0,858	0,866	0,854	0,844	0,846	0,842	0,842
Anilinpunkt °C	51,8	50	49,5	54,8	65,8	69,5	69
Beginn °C	220	230	215	224	230	233	231
- 250°	28,0	23,0	51,0	17	13	7,0	2,5
- 300°	82,0	84,8	90,0	71,5	70	63,0	57,5
- 325°	95,5	95,8	97,0	92,3	93	91,5	88,5
Endpunkt °C	350	347	342	348	354	348	350
Versuchs Nr.	4321	4322	4319	3664	3665	3666	3668