

Technologische Rubrik : neuere Entwicklung der katalytischen Krackverfahren

Autor(en): **Ruf, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin der Vereinigung Schweiz. Petroleum-Geologen und -Ingenieure**

Band (Jahr): **18 (1951)**

Heft 54

PDF erstellt am: **28.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-185558>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Technologische Rubrik

Neuere Entwicklung der katalytischen Krackverfahren

Zu den wichtigsten Neuerungen der Kriegsjahre gehören bekanntlich die katalytischen Krackverfahren. Ihre Einführung ermöglichte, verglichen mit den älteren thermischen Verfahren, bessere Ausbeuten an hochwertigeren Produkten, so daß sie, besonders in den USA, zunehmende Anwendung erfahren. Man unterscheidet zwei prinzipiell verschiedene Methoden: die Anlagen mit stationärem und mit bewegtem oder «fließendem» Katalysator.

Das erste, 1936 erfolgreich in die Praxis umgesetzte, Houdry (fixed bed) katalytische Krackverfahren erfreut sich, trotz seiner im Vergleich zu moderneren Verfahren etwas komplizierten technischen Details, immer noch weitgehender Anwendung. Es erlaubt, bei einmaligem Durchsatz aus einem Gasöl etwa 45 % eines ausgezeichneten, wenig ungesättigten Benzins einer Oktanzahl MM von etwa 78 herzustellen, das sich seiner guten Stabilität wegen sogar als Flugbenzinkomponente verwenden läßt. Als Nebenprodukt entsteht relativ wenig Gas, doch ziemlich viel Koks (1–5 %), der zur Erhaltung der Wirksamkeit des Katalysators periodisch weggebrannt werden muß. Zu den technisch am schwierigsten zu lösenden Problemen gehörten die Entwicklung zuverlässiger Automaten, die die Reaktionskammern periodisch von Krackbetrieb über Ausdämpfen auf Regenerieren und vice versa umschalten und die, schließlich durch Zirkulation einer Salzsäure erzielte, Temperaturkontrolle beim Regenerieren des Katalysators.

Bei neueren Anlagen ergab sich die Möglichkeit einer Senkung der Bau- und Betriebskosten, sowie einer Verbesserung der Benzinausbeute. Erwähnung verdient auch die erfolgreiche Verwendung der billigeren, für das katalytische TCC-Verfahren entwickelten, granulierten Katalysatoren. Eine interessante neue Variante ist das Houdry adiabatische, katalytische Dehydrieren, ein Verfahren, nach dem aus der Butan- oder Butan/Butylenfabrikation Butadien, ein Basismaterial zur Herstellung künstlichen Kautschuks, hergestellt wird.

Ein anderes mit stationärem Katalysator arbeitendes Verfahren ist das Hydroformieren. Dem Krackgut wird vor Eintritt in den Reaktor Wasserstoff zugemischt, und es entsteht aus einem klopfschlechten Schwerbenzin bis zu 90 % eines hocharomatischen Reformates, aus dem während des letzten Krieges große Mengen Toluol gewonnen wurden. Der benötigte Wasserstoff entsteht durch Dehydrierungsreaktionen während der Benzinumwandlung selbst.

Ein noch neueres, Platforming genanntes Verfahren, verwendet einen Platinkatalysator und erreicht damit gleichzeitig hauptsächlich drei wichtige Reaktionen:

- a) die Dehydrierung von Naphthenen zu Aromaten;
- b) Hydrocracking = Umsetzung hochsiedender Benzinfraktionen in niedrig siedende unter gleichzeitigem Isomerisieren und Hydrieren;
- c) die Isomerisierung.

Daneben soll noch eine sehr erwünschte Entschwefelung auftreten. Die erste dieser Anlagen wurde von der Old Dutch Refining Comp. im Oktober 1949 in Miskegon, Mich. USA, in Betrieb genommen. Das Plattformen arbeitet, wie das Hydroformen, mit Wasserstoffzusatz, und der Katalysator soll der geringen Koksbildung wegen sehr lange ohne Regenerierung verwendbar sein.

Bei den Fließverfahren wurde einmal der *Thermofor Catalytic Cracking* (TCC) Prozeß weiterentwickelt. Dieser arbeitet bekanntlich mit einem durch den Reaktor wandernden, meist granulierten Katalysator, der unten aus dem Reaktor zur Regenerierung von einem Becherwerk weggeschöpft und in den Thermoforofen übergeführt wird. Dort findet ein genau geregeltes Abbrennen des gebildeten Kokes statt, worauf der regenerierte Katalysator von einem zweiten Becherwerk wieder in den Reaktor hinaufbefördert wird.

Bei neueren Anlagen braucht nun das zu krackende Material nur noch wenig vorgewärmt zu werden, da zu seiner Verdampfung weitgehend die Wärme des regenerierten Katalysators herangezogen wird. Man nennt dies «liquid charge technique». Auch konnte der Preis einer TCC Anlage reduziert werden und soll heute mit dem einer thermischen Anlage ähnlicher Kapazität konkurrenzierend sein.

Als ein verbessertes und vereinfachtes TCC Verfahren kann der *Houdry-flow* Prozeß angesprochen werden. Bei diesem werden Reaktor und Regenerator zu einer Kolonne zusammengebaut und findet der Katalysatortransport nicht mehr mit Hilfe eines empfindlichen Becherwerkes sondern durch «Gaslift» (mit Rauchgas) statt. Dies erlaubt ein wesentlich höheres Katalysator/Oel-Verhältnis, was die Vorwärmung des Krackgutes und die Abführung der Regenerierwärme erleichtert.

Die eleganteste Lösung des katalytischen Krackproblem es stellt jedoch wohl das 1940 von der Esso eingeführte und seither auch von andern Gesellschaften weiterentwickelte «*Fluid Catalyst*»-Verfahren dar. Bei diesem wird der feinkörnige Katalysator mit einem Gase oder Dampf in Bewegung gehalten und kann dann wie eine Flüssigkeit transportiert werden. Damit erübrigen sich komplizierte automatische Umschaltvorrichtungen (wie beim Houdry) oder verwundbare Becherwerke (wie beim TCC-Verfahren). Die von der Hitze des Katalysators oder einem Vorwärmer erzeugten Frischdämpfe reißen regenerierten Katalysator aus dem Regenerator mit, und ein «kochendes» Gemisch von Oeldampf und Katalysator ergießt sich in den Reaktor. Die gekrackten Dämpfe verlassen oben den Reaktor. Der Katalysator setzt sich zu einem relativ dichten «Bett». Der gebrauchte Katalysator wird unten aus dem Reaktor abgezogen, mit Druckluft in den Regenerator gehoben und dort der Koks abgebrannt.

Auch beim Fluid Catalyst-Verfahren hat sich statt der früher verwendeten, gepulverten natürlichen Katalysatoren ein granulierter, synthetischer eingebürgert, der weniger Abrieb gibt.

Einen Kompromiß zwischen den älteren thermischen und den beschriebenen neuen katalytischen Krackverfahren stellt schließlich der von der Imperial Oil Comp. in Kanada entwickelte *Suspensoid*-Prozeß dar. Die Apparatur ist sehr ähnlich den bekannten thermischen Krackanlagen. Dem Krackgut wird jedoch vor dem Ofen eine geringe Menge eines pulverisierten Katalysators (meist gebrauchte Bleicherde) zugemischt. Die Dämpfe werden abgeschreckt, fraktioniert und der Katalysator aus dem Krackteer abfiltriert; er wird nicht regeneriert. Das Filtrat ist ein Asche- und Koks-armes, vorzügliches Heizöl. Das Hauptproblem des Suspensoidverfahrens sind Erosionserscheinungen.

L I T E R A T U R :

Sachanen, Conversion of Petroleum. Reinhold Publishing Corporation, New York 1948.

Petroleum Refiner, Gulf Publishing Comp.

Bericht No. 14, Schweiz. Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe: *Dr. H. Ruf*, Entwicklungstendenzen und neue Verfahren bei der Herstellung von Automobiltreibstoffen aus Erdöl. Bern 1949.

Dr. H. Ruf
