

J.-Nr. 43/5/10

3439 - 30/501 - 50

Betrifft: Vergleich der katalytischen Spaltung von Gasöl
aus der Fischer-Tropsch-Synthese und aus Erdöl.

Fast alle Patente auf dem Gebiete der katalytischen Spaltung heben die Spaltung von höher siedenden Fraktionen zu Benzol hervor. Unsere eigene Arbeitsrichtung steuert hingegen auf möglichst hohe Ausbeute an Gasolkohlenwasserstoffen hin, vor allem C₄- und C₅-Olefinen mit möglichst hohem Isogehalt, aus denen durch einfache Polymerisation über Phosphorsäurekontakten hochwertige, isooctanähnliche Fliegertreibstoffe hergestellt werden können. Diese Arbeitsrichtung wurde von uns gewählt, weil bei der Spaltung der Fischer-Produkte, die bekanntlich überwiegend aus unverzweigten, paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehen, Spaltbenzine entstehen, die, wie wir im folgenden zeigen werden, im Gegensatz zu den bei der Spaltung von Erdölprodukten erhaltenen Benzinen, schlechtere motorische Eigenschaften haben und sich beispielsweise nicht als Flug-treibstoffe eignen.

Es war für uns nun von Interesse, festzustellen, ob Kontakte, die beispielsweise in I.G.-Anmeldungen als besonders geeignet für die katalytische Spaltung von Erdöl bezeichnet worden waren, auch unter entsprechend veränderten Bedingungen für die Spaltung von Fischer-Produkten Verwendung finden konnten. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurden einige Versuche durchgeführt, in denen mit gleichen Kontakten Erdölprodukte und Fischer-Produkte, teilweise unter völlig gleichen Bedingungen, gespalten wurden. Zum Einsatz gelangte ein aus deutschem Erdöl gewonnenes, von der Nerag geliefertes Gasöl mit der Dichte 0,860 bei 20°, einem Siedebereich von 200° bis 380° und einem Olefingehalt von etwa 4 % (vgl. Abb. 1), und ein Fischer-Dieselöl mit der Dichte 0,775 bei 20°, einem Siedebereich von 210° - 330° und etwa 1 - 2 % Olefingehalt.

Bei der Nachprüfung der I.G.-Anmeldung I 64 792 wurden verschiedene Kontakte zunächst mit einer Kontaktbelastung von 100 % Erdöl und dann mit einer Kontaktbelastung von 100 % Fischer-Dieselöl bei 450° gefahren. Der erste Kontakt war aktivierte deutsche Bleicherde, wie sie unter der Bezeichnung Granosil bzw. Adsorptionserde 7/30 der Süddeutsche im Handel ist. Die beiden anderen Kontakte waren in der Weise hergestellt, daß Na-Wasserglas mit einem SiO₂-Gehalt von 28 % mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde und unter kräftigem Rühren bei normaler Temperatur solange 5 %-ige Salzsäurelösung tropfenweise zugegeben wurde, bis das gesamte SiO₂ ausgefallen war. Beim gründlichen Auswaschen wurde das Wasser durch NH₃-Zugabe auf einen Vh-Wert von 8 - 9 gehalten, von dem so erhaltenen, getrockneten, weitporigen Gel wurde nun eine Hälfte mit gasförmigem NH₃ gesättigt bis 200 cm³ Gel 4,4 g NH₃ aufgenommen hatten. Dieses mit NH₃ gesättigte Gel wurde eine Stunde lang in eine Aluminiumsalzlösung gebracht, die 60 g Aluminiumnitrat in 120 cm³ Wasser gelöst enthält. Zum Schluß wurde der Kontakt mit kaltem, destilliertem Wasser nitratrei gewaschen und getrocknet (C₁₈). Die zweite Hälfte des Gels wurde zunächst mit der oben beschriebenen Aluminiumsalzlösung getränkt und dann mit NH₃-Lösung versetzt. Die weitere Behandlung war die

Durchschrift

gleiche (C₁₀). Nach der Patentanmeldung hätte der Kontakt C₁₀ aktiver sein sollen. Die Ergebnisse unserer Versuche bringt Tabelle 1. Abgesehen davon, daß die beiden synthetischen Kontakte weniger aktiv sind als Granosil und auch der von der I.G. behauptete Effekt nicht nachgewiesen werden konnte, war bei allen Kontakten die leichtere Spaltbarkeit des Erdöls im Vergleich zum Fischerprodukt zu erkennen. Beim Granosil ging die Umwandlung von 37 % bei Erdöleinsatz auf 13 % bei Fischer-Dieseleinsatz zurück und entsprechend bei den beiden anderen Kontakten von etwa 20 % bei Erdöleinsatz auf 5-6 % bei Fischer-Dieseleinsatz. Die Umwandlung war also bei gleicher Temperatur und gleicher Kontaktbelastung beim Erdöl 3-4 mal so groß wie beim Fischer-Dieselöl, d.h. Erdölprodukte lassen sich wesentlich leichter katalytisch spalten als Fischerprodukte. Beim Vergleich der Aufteilung der Spaltprodukte fällt auf, daß beim Erdöl die Spaltung mehr zur Benzineite hin, bei Fischer-Produkten mehr zur Gasseite hin verschoben ist. Bei Erdöleinsatz sind ca. 76 % der Spaltprodukte Benzin plus C₅, während bei Fischer-Oleinsatz nur ca. 62 % Benzin plus C₅ anfallen. Der Vergleich ist aber deswegen nicht streng, weil die Umwandlungshöhe verschieden ist. Wir wissen aber, daß beim Einsatz von Fischer-Produkt der Benzinanteil von der Höhe der Umwandlung abhängt, und zwar steigt mit kleiner werdender Umwandlung der Benzinanteil an. Bei gleicher Umwandlung würde der oben beschriebene Effekt noch deutlicher in Erscheinung getreten sein. Der vergrößerte Anteil an Kohlenstoff bei den umgewandelten Produkten beim Einsatz von Fischer-Produkten erklärt sich durch die verringerte Umwandlung. In Wirklichkeit scheint die Kohlenstoffabscheidung, wenn man die Werte "Kohlenstoff bezogen auf Einsatz" vergleicht, bei Erdöleinsatz sogar noch etwas höher zu sein. Die Unterschiede im Olefingehalt der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe und im Isogehalt der C₄-Kohlenwasserstoffe werden weiter unten behandelt.

Die leichtere Spaltbarkeit von Erdöl gegenüber Fischerprodukten wird auch beim noch beobachtet, wenn Fischerprodukte bei einer um 40 - 50° höheren Reaktionstemperatur eingesetzt werden. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Umwandlung für eine Kontaktbelastung von 50 % Fischer-Öl bzw. 50 % Erdöl bei 500° bzw. 450° über Granosil und einem synthetischen Kontakt "C₁₁". Der Kontakt "C₁₁" war nach der I.G.-Anmeldung I 58775 hergestellt worden. Eine verdünnte Wasserglaslösung wurde mit NH₄Cl versetzt, sodaß SiO₂-Gel ausfiel. Dazu kam eine Lösung von Aluminiumnitrat und ein NH₃-Überschuß. Nach Aufkochen wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Das Mol-Verhältnis SiO₂ : Al₂O₃ betrug 6 : 1. Aus den Kurven der Abb. 2 ist zu erkennen, daß die Umwandlung bei frischem Kontakt sowohl für Granosil wie auch für "C₁₁" bei Erdöleinsatz trotz der um 50° niedrigeren Reaktionstemperatur wesentlich höher liegt als bei Fischer-Öleinsatz, und zwar beträgt sie etwa 50 % statt etwa 33 %. Im weiteren Verlauf der Versuche zeigt sich nun ein bemerkenswerter Unterschied zwischen Granosil und "C₁₁". Während bei Erdöleinsatz der C₁₁-Kontakt im Laufe von etwa 200 Stunden in der Umwandlungshöhe nur wenig abfällt, von 51 % auf 41 %, fällt die Aktivität des Granosils beim Erdöleinsatz schon nach 20 Stunden steil ab, von 55 % auf 35 %, und liegt bei 200 Stunden Kontaktalter nur noch auf etwa 20 %. Beim Einsatz von Fischer-Dieselöl

Durchschrift

dagegen ähneln sich die Alterungskurven von Granosil und C₁₁ weitgehend und zeigen auch nur einen geringen Aktivitätsabfall. Es muß also angenommen werden, daß der Granosilkontakt beim Erdöleinsatz schon in den ersten Stunden eine erhebliche Schädigung erleidet. Die Vermutung wird bestätigt durch die Beobachtung, daß parallel mit dem Aktivitätsabfall ein Anstieg des H₂-Gehaltes des Endgases eintritt. Wie aus dem Bericht über "Versuche zur Aktivierung natürlicher Bleicherden" (Journal Nr. 43/4/2) hervorgeht, ist dies nämlich ein eindeutiges Zeichen für inaktive Zentrate. Beim Fischer-Eleinsatz steigt dagegen auch beim Granosil der H₂-Gehalt des Endgases im Verlaufe der Alterung praktisch nicht an.

In der Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse der Versuche mit Granosil und C₁₁ für Erdöl- und Fischer-Eleinsatz zusammengestellt. Sämtliche Werte sind Mittelwerte aus mehreren Versuchen. Bezüglich der Umwandlungshöhe gilt das oben Gesagte. Bei der Aufteilung der Spaltprodukte ist vor allem wiederum die vermehrte Benzinbildung beim Erdöleinsatz zu erkennen, die allerdings jetzt zum Teil auf die erhöhte Temperatur bei den Fischer-Eleversuchen zurückgeführt werden muß.

Tabelle 3 bringt zur Vervollständigung des Bildes über die katalytische Spaltung von Erdölprodukten noch die Mittelwerte einer Reihe von Versuchen, die mit einem nach der I.G.-Anmeldung I 63114 hergestellten synthetischen Aluminiumhydroxidsilikatkontakt (C₅) durchgeführt werden.

Die Herstellung des Kontaktes erfolgte in der Weise, daß 25% einer 28%igen Wasserglaslösung, mit etwa der 10fachen Wassermenge verdünnt, langsam Salzsäurelösung 1 : 1 bei Normaltemperatur zugetropft wurde bis die Reaktion deutlich sauer war. Zu dem so entstandenen klaren SiO₂-Sol wurde eine Aluminiumnitratlösung zugegeben. Dabei tritt keine Fällung ein. Dann wurde die Mischung unter Rühren in eine ca. 5%ige NH₃-Lösung eingegossen. Der entstehende Niederschlag wurde filtriert, mit kaltem, schwach NH₃-haltigen Wasser gewaschen und getrocknet. Das Molverhältnis SiO₂ : Al₂O₃ im fertigen Kontakt betrug 3 : 1.

Bisher wurde beim Vergleich der katalytischen Spaltung von Fischer- und Erdölprodukten die Höhe der Umwandlung und die Aufteilung der Spaltprodukte behandelt, während die Analyse der Spaltprodukte nicht berücksichtigt wurde. Hier sei zunächst nun auf den Olefingehalt der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe eingegangen. Aus Versuchen mit Fischer-Produkten ist bekannt, daß der Olefingehalt dieser Kohlenwasserstoffe, am charakteristischsten der Olefingehalt der C₄-Kohlenwasserstoffe, sowohl von der Reaktionstemperatur als auch von der Höhe der Gesamtumwandlung abhängig ist. Wie Abb. 3 zeigt, scheint auch beim Einsatz von Erdölfraktionen eine Abhängigkeit von der Höhe der Umwandlung vorzuliegen, wobei offenbar keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Kontakten bestehen. In der Abb. 3 ist als gestrichelte Linie die aus Granosilversuchen mit Fischer-Dieselöl ohne Wasserdampfzugabe sich ergebende Olefinlinie eingezeichnet. Die drei aus Tab. 1 stammenden Olefinwerte für Fischer-Produkte sind ebenfalls eingetragen. Man erkennt, daß die Olefinlinie der Erdölversuche noch etwas höher liegt als die der Fischer-

5748

Dieselloelversuche. Die höheren Olefinwerte für die Fischer-Oelversuche in Tabelle 1 erklären sich also aus der verschiedenen Höhe der Umwandlungen. In Tabelle 2-kommt zu diesem Unterschied noch der Einfluss der bei den Fischerölversuchen um 50% gesteigerten Temperatur hinzu, sodass die Olefinwerte dieser Tabelle überhaupt nicht direkt vergleichbar sind. Als praktisches Ergebnis bleibt allerdings die Tatsache bestehen, daß bei den bei Erdölversuchen üblichen Reaktionsbedingungen (Temperaturen von ca. 450°, Keilwasserdampfzugabe) sich niedrigere Olefingehalte einstellen als bei den bei anderen Reaktionsbedingungen (Temperaturen von 500° und höher, Wasserdampfzugabe) gefahrenen Fischer-Dieselloelversuchen. Es wurde bisher noch nicht geprüft, ob es auch möglich ist, Erdölprodukte unter den bei uns für Fischer-Produkte angewendeten Bedingungen vorwiegend in hocholefinhaltige Gasolkohlenwasserstoffe aufzuspalten.

Bei diesen Versuchen müßte dann auch festgestellt werden, ob der, wie sich bei der Durchsicht der Tabellen 1 bis 3 ergibt, etwas niedrigere Isogehalt der C₈-Olefine bei den Erdölversuchen - die Werte liegen bei etwa 30% statt wie bei Fischerölversuchen bei etwa 40% - bei anderen Versuchsbedingungen steigen würde, was für die Herstellung von Isooctan natürlich ausschlaggebend wäre.

Abschließend soll noch kurz der schon eingangs erwähnte große Unterschied in den Eigenschaften des Erdöl- und Fischerölsplattbenzins besprochen werden. Abb. 4 zeigt eine in der Fliegerkolonne durchgeführte Siedeanalyse eines aus der Spaltung von Erdölgasöl entstandenen Benzins mit den dazugehörigen Dichte- und Olefinkurven. Eine Feinschnittsiedeanalyse wurde bisher noch nicht ausgeführt. Das Benzin hat hohe Dichten und verhältnismäßig niedrige Olefinzahlen. Seine ROZ beträgt etwa 84. Als Fliegerbenzin wurde bisher üblicherweise die hydrierte Fraktion 50° - 165° verwendet. Die motorischen Daten einer dazugehörigen Fraktion, die aus einem über "C₅"-Kontakt gewonnenen Erdölspaltbenzin hergestellt wurde, waren:

Siedegrenzen 50° - 165°	
d ₂₀	0,765
Jodzahl	0,4
Reiddruck	0,26
MOZ	75,8
MOZ + 0,9 Pb/ltr	87,4
+ 1,2 Pb/ltr	89,4

Zum Vergleich seien die entsprechenden Zahlen der gleichen aus Fischer-Splattbenzin hergestellten Fraktion angeführt:

Siedegrenzen 50° - 165°	
d ₂₀	0,705
Jodzahl	0,3
Reiddruck	0,27
MOZ	45
MOZ + 0,9 Pb/ltr	70

Während also das hydrierte Erdölspaltbenzin nach Zusatz von 0,9 Pb/ltr die für Flugtreibstoff normaler Qualität erforderliche MOZ von 87 besitzt, erreicht das hydrierte Fischer-Splattbenzin trotz seiner hohen Bleisensibilität nur eine MOZ von

(1) 115-5 -

etwa 70, ist also als Flugtreibstoff ungeeignet. Daß das Erdölspaltbenzin nicht nur eine genügend hohe MOZ aufweist, sondern auch der Flugtreibstoffprüfung nach dem sog. "Überladeverfahren" genügt, zeigt Abb. 5. Die "berladekurve" von hydrierten Erdölspaltbenzin 50 - 155, das aus Spaltversuchen über Granosilkontakt gewonnen wurde, liegt, wie aus der Abb. 5 zu erkennen ist, praktisch in derselben Höhe wie die "berladekurve" von Reichflugtreibstoff R₄.

H. H. H.

25016

Tabella 1

Vers.Nr.	Kontakt	Hinsetz Temp.	Gew. % Umwandlig.	Benzin C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	C ₁ H ₂ stoff	Kohlen-	C ₄ -CO ₂ -	C ₄ -	1-C ₄ -	Gew. % Kohlenstoff benzol fischer	
V 44	Granosil	100 % Erdöl	450°	37	68	9	4	8	4	2	46	72	27	0,7
V 44	"	100 % Fischer- 81	450°	13	58	8	16	11	5	2	55	77	36	0,3
V 40	C ₁₈	100 % Erdöl	450°	19	69	9	9	8	3	2	64	73	33	0,3
V 40	"	100 % Fischer- 81	450°	5	59	6	15	9	6	5	71	77	36	0,2
V 41	C ₁₉	100 % Erdöl	450°	21	65	11	11	8	3	2	58	81	33	0,3
V 41	"	100 % Fischer- 81	450°	6	49	6	20	13	6	6	69	82	43	0,3

Die Reaktionszeit betrug 40 Min.

Tabelle 2

Die umgewandelten Produkte teilen sich in Gew. %:

Vers.Nr. Kontaktalter Temp. Umwandlg. Gew. % Kohlenstoff bas.auf Einsatz

Benzin C₅ C₄ C₃ C₂ C₁ H₂ stoff

$\frac{1-O_2}{C_1}$

Vers.Nr.	Kontaktalter	Temp.	Umwandlg.	Gew. %	C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	H ₂	stoff	$\frac{1-O_2}{C_1}$	Gew. % Kohlenstoff bas.auf Einsatz
<u>Granosil mit 50 % Erdöleinsatz</u>													
V 70	Anfangsaktiv.	460°		55									
V 70	1. - 20. Std.	460°		46	58	9	15	8	6	4	41	60	27
V 70	nach 150 Std.	460°		26	68	8	6	5	6	7	-	-	1,8
V 52	10. - 60. Std.	450°		37	62	13	10	8	4	3	47	45	27
V 91	nach 100 Std.	450°		17	67	8	8	4	6	7	45	75	1,4
V 73	nach 100 Std.	425°		15	82	3	4	3	3	5	45	73	0,8
<u>Granosil mit 50 % Fischeröleinsatz</u>													
V 43	1. - 6. Std.	500°		34									
V 43	1. - 100. Std.	500°		30	40	13	23	15	5	4	61	65	37
V 28	1. - 340. Std.	500°		26	32	21	24	14	5	4	70	70	37
<u>G₁₁ mit 50 % Erdöleinsatz</u>													
V 71	1. - 30. Std.	460°		51	51	10	18	12	6	3	34	57	22
V 71	ca. 150. Std.	460°		40	61	10	11	11	4	3	35	50	31
<u>C₁₁ mit 50 % Fischeröleinsatz</u>													
V 31	130. - 160. Std.	500°		21	21	23	26	20	-	2	73	77	39

Die Reaktionszeit betrug 40 Min.

2,057

12507

Tabelle 3

"C₅" mit 50 % Erdölleinsatz

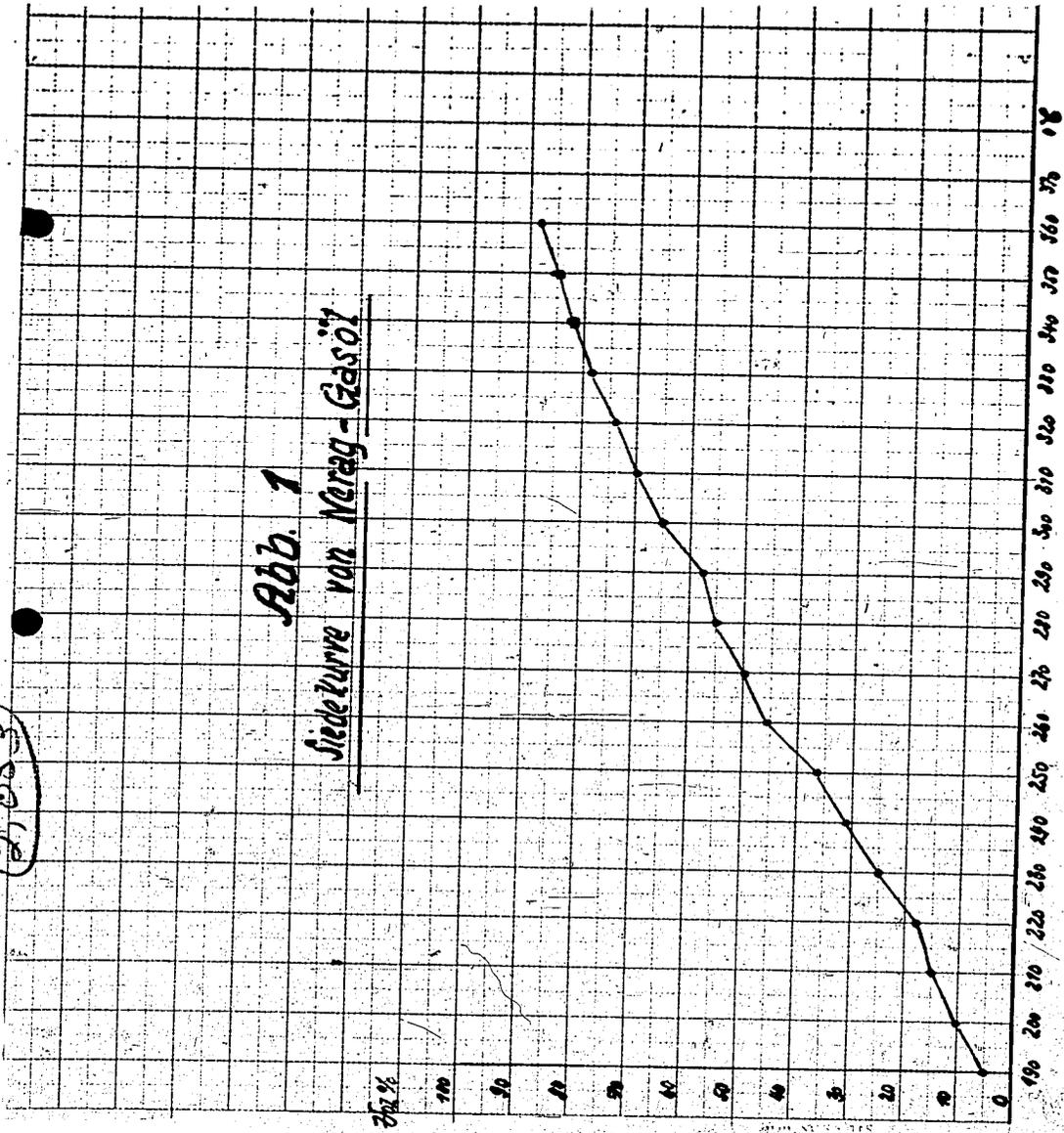
Die umgewandelten Produkte
teilen sich in Gew. %:

Vers.-Nr.	Kontaktalter	Temp.	Gew. % Umwandlg.	Benzin C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	H ₂	Kohlen- stoff	C₄ - C₃ - C₂ - C₁	1-C₄ - C₃ - C₂ - C₁	Gew. % Kohlenstoff bes. auf Minus	
V 92	200.-400.	Std.	43	66	10	10	7	4	3	35	60	30	1,3
V 93	100.-400.	Std.	45	56	13	11	11	5	4	38	45	32	1,8
V 76	150.-400.	Std.	43	67	12	11	5	2	3	20	41	20	1,4

Die Reaktionszeit betrug 40 Min.

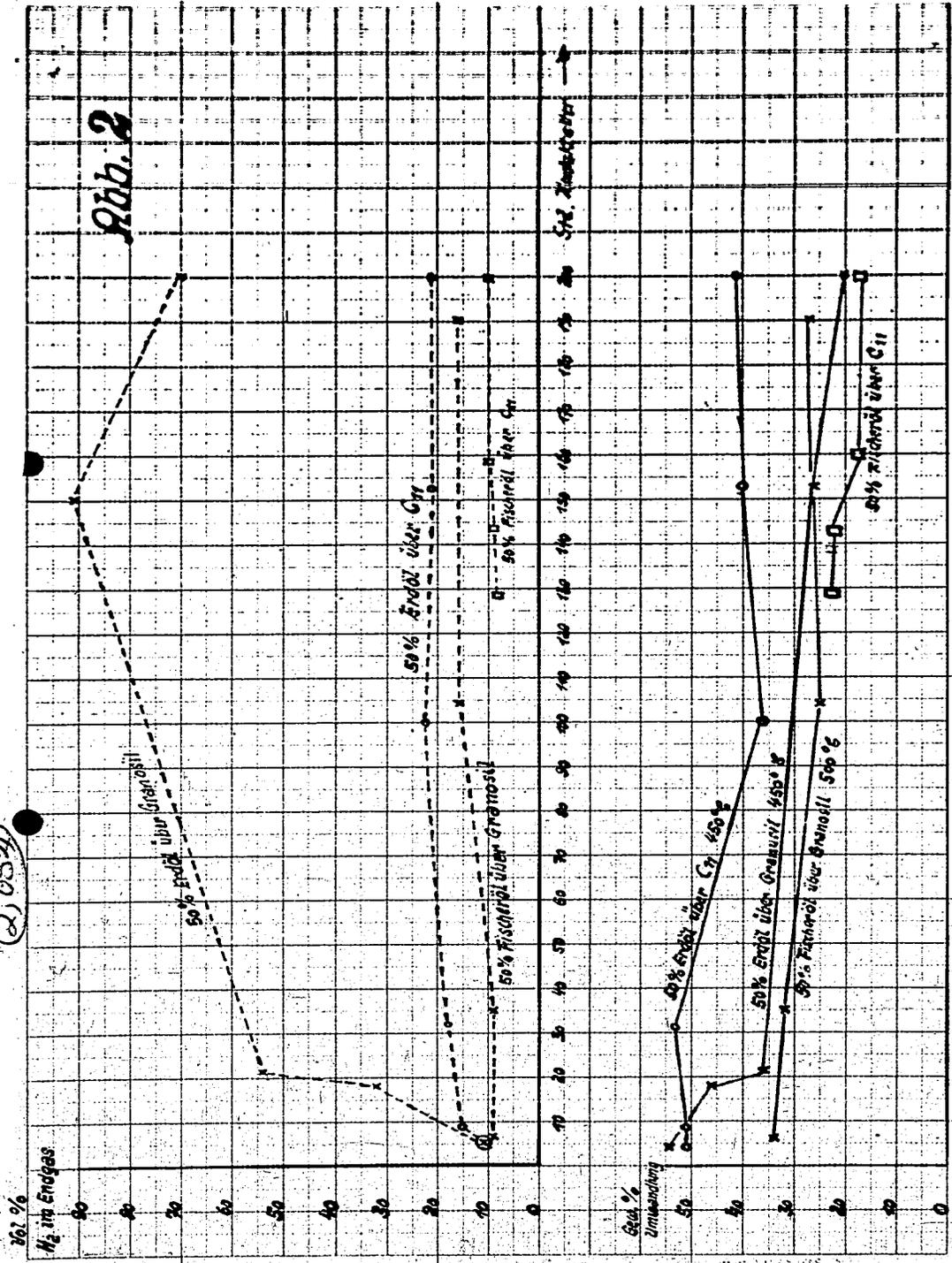
21053

Abb. 1
Siedekurve von Nerag - Gasöl



(2.054)

Tab. 2



50% Erdöl über C7

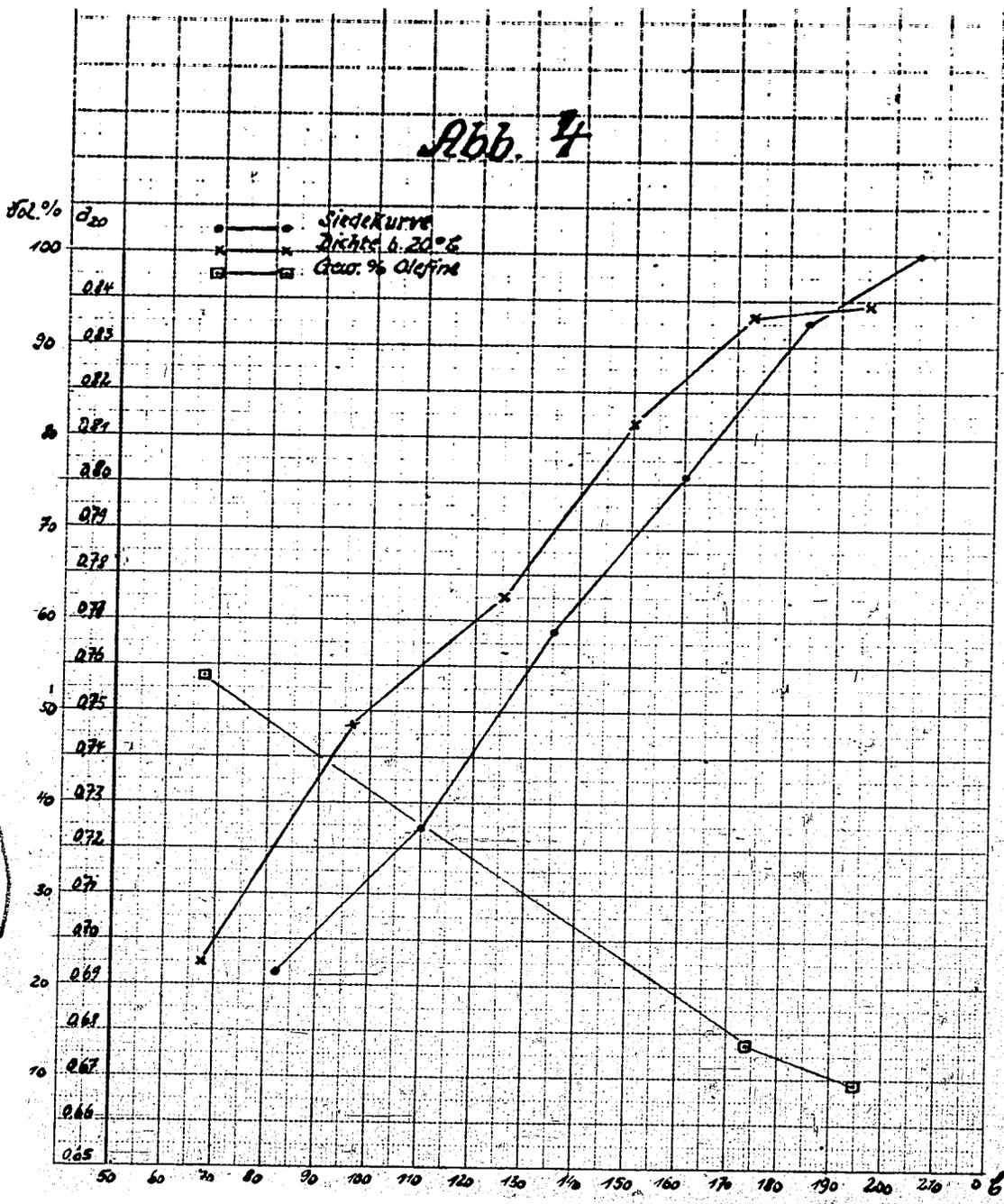
50% Fischeröl über C11

50% Erdöl über Grenzöl 450°C

50% Fischeröl über Grenzöl

50% Fischeröl über Grenzöl

Abb. 4



2,056

ZM 394

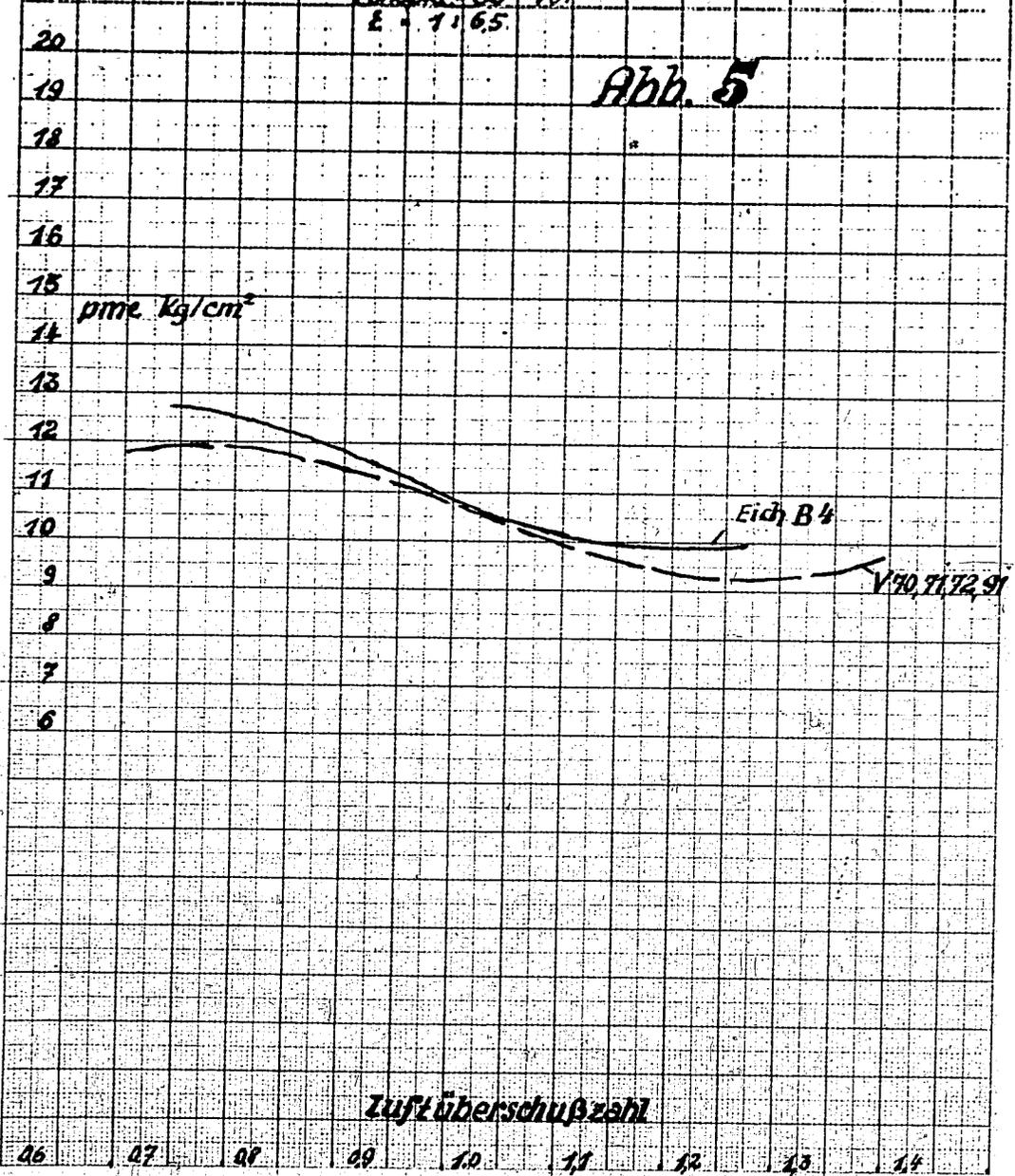
Überladeprüfung NSU 5010SL RCH-Prüfstand

Brennstoff: V70.71.72.91 $n = 1600 \text{ U/min.}$

6.7.43

$\varphi = 130^\circ$
Zündzeitl. = 30° vor
 $\epsilon = 11.65$

Abb. 5



21057

Oberhausen-Holten, den 11. Dezember 1944
V. Rg./Sa.

Escherichia Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

2,058

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Katalytische Spaltung von Deurag- bzw. Nerag-Gasöl.

Neben der Umwandlung des aus der Kohlenoxydhydrierung stammenden Dieselöls in hochwertiges Fliegerbenzin durch katalytische Spaltung wurden in gewissem Umfange auch Versuche mit deutschen Gasölen durchgeführt. Es war die Aufgabe gestellt, das Gasöl derart aufzuspalten, daß das anfallende Flüssigprodukt innerhalb der vorgeschriebenen Siedegrenzen nach der Hydrierung ein typgerechtes Fliegerbenzin darstellen sollte.

Sämtliche Versuche wurden in unseren schon seit längerer Zeit verwendeten Laboratoriums-Aluminiumblocköfen durchgeführt. Diese besitzen eine Gesamtlänge von 1200 mm und sind in vier Einzelabschnitte, die voneinander getrennt elektrisch beheizt werden, unterteilt. Jeder Ofen vermag drei Rohre gleichzeitig aufzunehmen. Das einzelne Rohr enthält 300 ccm Kontakt. Die Öfen sind weitgehend automatisiert. Das Einsatzprodukt wird auf den Kopf des Reaktionsrohres gegeben, die Kondensation des Flüssigproduktes erfolgt nach Passieren des Reaktionsrohres in einem wassergekühlten Schlangenkühler. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in evakuierten Gassammelgefäßen aufgefangen, die mittels eines Manometers auf einen bestimmten Überdruck eingesteuert sind.

Zahlreiche Versuche, die mit Dieselöl aus der Kohlenoxydhydrierung in technischem Maßstabe durchgeführt wurden, ergaben, daß zwischen den hier erhaltenen Zahlen und den entsprechenden Laboratoriumswerten praktisch kein Unterschied bestand. Es kann also mit großer Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß, trotzdem mit Naturgasöl keine katalytischen Spaltversuche in technischem Maßstabe durchgeführt wurden, sich auch hier die gleichen Zahlen erhalten lassen, wie bei Versuchen im Laboratoriumsmaßstab.

2,059

Da es sich bei vorliegenden Versuchen zur katalytischen Umwandlung von Naturgasöl um die direkte Herstellung eines möglichst hochwertigen Fliegerbenzins handelt, konnten unsere Erfahrungen mit Dieselöl aus der Kohlenoxydhydrierung nicht ohne weiteres hierauf angewandt werden. Kontaktbelastung und Reaktionstemperatur mußte gemindert werden, auch ließ sich hier die Spaltung zweckmäßig ohne Wasserzusatz durchführen.

Für die unter dem Namen "Granosil" bekannte aktivierte natürliche Bleicherde liegt ein optimaler Temperaturbereich zwischen 425 und 475°, für synthetische Kontakte dürfte der Bereich zwischen 410 und 460° in Frage kommen. Oberhalb dieser Temperaturen ist die Aufspaltung zu niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen sehr groß, unterhalb dieser Temperaturen die Umwandlung nur gering. - Die Kontaktbelastung wurde zweckmäßig auf 50 Vol. % Flüssigeinsatz eingesteuert.

Sämtliche Versuche wurden mit zwei Deurag-Nerag-Gasölen durchgeführt. Das Öl Nr. 1 besaß folgende Konstanten:

d ₂₀	0,858
Siedebeginn	200°
2 %	240°
5,5 %	260°
15 %	280°
26 %	295°
35 %	300°

Öl Nr. 2

d ₂₀	0,871
Siedebeginn	240°
5 %	280°
15 %	300°
25 %	310°
35 %	315°

Wie schon erwähnt, gelangten neben Granosil noch einige synthetische Kontakte zum Einsatz. Die Herstellung erfolgt in bekannter Weise aus Wasserglas und Aluminiumnitrat. Das entstandene Gel wurde 6 - 8 mal weitgehend alkalifrei gewaschen und bei erhöhten Temperaturen einige Zeit getrocknet.

2,060

Das Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde innerhalb weiter Grenzen variiert, doch wurde überwiegend mit "sauren" Kontakten gearbeitet, d.h., Kontakten, welche hauptsächlich SiO_2 enthielten.

Wie die beigegebene Tabelle zeigt, wird mit Granosil bei 425° eine Umwandlung von rund 20 % erhalten. Der Anteil der umgewandelten Produkte ist aus der Tabelle selbst ersichtlich, für die Praxis dürfte eine Umwandlung von 20 % zu gering sein.

Bei 455° steigt der Spaltgrad auf 40 % an. Bei den umgewandelten Produkten geht der Benzinanteil etwas zurück, entsprechend erhöht sich der Anteil an C_5 - und den gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Bei 475° ist ein weiteres Abfallen des Benzinanteiles festzustellen, entsprechend nehmen die niedermolekularen Kohlenwasserstoffe zu.

Über die Eigenschaften der entsprechenden Produkte seien die nachstehenden Angaben als Beispiel eines Versuches bei $455 - 460^\circ$ genannt:

Gew. % Umwandlung	43 %
" Gasöl nach dem Abtoppen des Fliegerbenzins	57 %
" Fliegerbenzin	26 %
" $\text{C}_5, \text{C}_4, \text{C}_3$	12 %
" C_2, C_1 u. H_2	3 %
" CH	2 %

Das Fliegerbenzin, dessen Siedebeginn bei 50° und Siedeschluß bei 165° lag, besaß nach der Hydrierung folgende Konstanten:

Jodzahl	0
Reiddruck	0,26
MOZ ohne Blei	75
MOZ mit 0,9 Blei	87,4
MOZ mit 1,2 Blei	89,1

Die Überladekurve deckt sich praktisch mit derjenigen des B_4 -Eichbenzins.

0,001

Bei Berücksichtigung des verhältnismäßig niedrigen Reiddruckes von 0,26 besteht die Möglichkeit, einen erheblichen Anteil von C_5 mit in das Fliegerbenzin zu übernehmen. Außerdem läßt sich die Ausbeute durch Hereinnahme des bis 190° , evtl. sogar bis 200° siedenden Anteiles vom Primärsplaltprodukt weiter steigern. Ferner besteht die Möglichkeit, aus den olefinischen C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen durch Polymerisation ein ebenfalls hochoctaniges Produkt zu gewinnen, das einschließlich der Polyenden bis ca. 190° ebenfalls als Fliegerbenzin Verwendung finden kann. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse läßt sich in voranstehend geschildertem Beispiel der Anteil an Fliegerbenzin von 26 auf schätzungsweise 32 - 34 % erhöhen.

Es sei noch bemerkt, daß die Hydrierung des voranstehend angeführten Fliegerbenzins seinerzeit mittels Kobaltkontaktes durchgeführt wurde. Bei dieser Arbeitsweise werden bekanntlich auch die vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Naphthene überführt. Nach einer von uns durchgeführten Arbeitsweise der selektiven Hydrierung kann die Anlagerung von Wasserstoff an die Olefine auch bei $400 - 450^\circ$ unter Verwendung von Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakt durchgeführt werden. Der Wasserstoffdruck muß in diesem Falle 20 - 25 atü betragen. Aromaten werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Eine Überschlagsrechnung unter der Annahme von 25 % Aromaten im Flüssigprodukt der katalytischen Spaltung zeigt, daß die Umwandlung in Naphthene einem Verlust von 3 - 4 MOZ-Einheiten gleichkommt. Bei dem obigen Beispiel wurde somit die MOZ mit 1,2 Blei vermutlich anstatt 89, 92 - 93 betragen.

Das anfallende Gasöl besaß einen Stockpunkt von -22° und kann als tiefstockendes Produkt sofort Verwendung finden.

Ist eine Erhöhung der Fliegerbenzinausbeute beabsichtigt, so kann ohne weiteres der Recycle erneut zur katalytischen Spaltung eingesetzt werden, allerdings liegen die Arbeitstemperaturen wegen der etwas schwierigeren Spaltbarkeit des Einsatzproduktes höher. In der prozentualen Verteilung der anfallenden Gas- und Flüssigprodukte sind jedoch wesentliche Unterschiede gegenüber dem Primäreinsatz. Würde also bei obigem Beispiel der Recycle

2,062

erneut zur Spaltung eingesetzt, so läßt sich die Gesamtausbeute an Fliegerbenzin bei Berücksichtigung der oben gebilderten Verhältnisse auf ca. 42 - 45 % steigern.

Die Versuche mit synthetischen Kontakten ergaben, daß die Reaktionstemperaturen erheblich herabgesetzt werden können, wenn man auf die gleichen Umsätze, wie sie mit Granosil erhalten werden, kommen will. Der prozentuale Anteil der Reaktionsprodukte ist gegenüber den Verhältnissen mit Granosil etwas verschieden, wie folgendes Beispiel zeigen möge:

Einsatzprodukt: Deurgasöl Nr. 2
50 Vol. % Flüssigeinsatz,
Reaktionstemperatur 425°.

Umwandlung	43 %
Flüssigprodukt	67 %
C ₅	12 %
C ₄	11 %
C ₃	5 %
C ₂ , C ₁ u. H ₂	2 %
CH	3 %

Wie ersichtlich, ist der Benzin- und C₅-Anteil gegenüber Granosil etwas erhöht, dafür sind an C₃- und C₂-Kohlenwasserstoffen entsprechend weniger gebildet worden. Allerdings ist der Olefingehalt der C₄- und C₃-Kohlenwasserstoffe erheblich geringer als bei Anwendung von Granosil, C₄-Olefine sind nur zu 20 % vorhanden, C₃-Olefine zu etwa 40 %. Bei 450° würde sich unter Verwendung dieses Einsatzproduktes eine Umwandlung von 50 - 55 % ergeben.

Unter Verwendung dieses Kontaktes wurde auch das Gasöl Nr. 1 das erheblich tiefer siedet und sich entsprechend schwieriger spalten läßt, untersucht. Nachstehend nur kurz die Ergebnisse:

2,003

50 Vol. % Flüssigeinsatz,
Reaktionstemperatur 450°.

Umwandlung	43 %
Flüssigprodukt	60 %
C ₅	11 %
C ₄	12 %
C ₃	10 %
C ₂ , C ₁ u. H ₂	4 %
CH	3 %

Bemerkenswert ist der verhältnismäßig hohe Anteil an C₃.
Der Olefingehalt der C₄-Fraktion belief sich auch auf 40 %, derjenige der C₃-Fraktion auf 50 %.

Aus den vorhandenen Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Herstellung eines typgerechten Fliegerbenzins sowie Gasöles auf dem Wege der katalytischen Spaltung ohne weiteres auch beim Einsatz von deutschen Erdölprodukten möglich ist. Durch Verbesserung der bisher verwendeten Katalysatoren sowie weiteres Studium der Versuchsbedingungen erscheint eine Erhöhung der Fliegerbenzinausbeute, Qualität sowie Überladefähigkeit durchaus, als im Bereich des Möglichen liegend. Zur Zeit werden Versuche mit diesem Ziele durchgeführt, über die demnächst weiter berichtet werden soll.

Kunze

Anlage

2,064

Versuche mit Granosil und Neurag-Gasöl Nr. 2
50 Vol. % Flüssigeinsatz

	425°	455°	475°	
Gew. % Umwandlung	20	40	50	x)
" Flüssigprodukt	72	62	55	
" C ₅	7	9	10	
" C ₄	8	12	15	
" C ₃	6	6	9	
" C ₂ , C ₁ und H ₂	3	6	6	
" OH	4	5	5	
Olefingehalt der C ₄ -Fraktion	43	45	46	
Olefingehalt der C ₃ -Fraktion	66	65	68	
Isobutylengehalt der C ₄ -Fraktion	30	33	35	

In vorstehender Tabelle ist die Umwandlung jeweils = 100 % gesetzt, sodaß sich die einzelnen Prozentzahlen hierauf beziehen. Der Isobutylengehalt versteht sich unter Zugrundelegung der Gesamt-C₄-Olefine = 100 %.

- x) Unter ungewandelten Produkten sind sämtliche gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die unterhalb des Siedebeginnes vom Einsatzprodukt destillieren. Hinzu kommt der während der Reaktion entstehende Wasserstoff sowie der gebildete Kohlenstoff.