

Fuhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 25. Juli 1944
Kg/Se. J.-Nr. 44/7/2

001059

Bericht über Laboratoriumsversuche
zur katalytischen Spaltung von Gasöl
aus der Fischer-Tropsch-Synthese
mit synthetischen Aluminiumhydroxidsilikatkontakten.

001060

Inhaltsübersicht

	Seite
1) Aufgabenstellung	1 - 2
2) Verwendete Apparatur, Versuchsbedingungen, Einsatzprodukt	2 - 6
3) Herstellung der Katalysatoren	6 - 12
4) Versuche mit Aluminiumhydroxidsilikatkontakten "normaler" Herstellung mit Wasserdampfsatz	12 - 15
5) Versuche mit Aluminiumhydroxidsilikatkontakten "normaler" Herstellung ohne Wasserdampfsatz	15 - 18
6) Vergleich der Ergebnisse von Versuchen mit und ohne Wasserdampfsatz	18 - 22
7) Weiterentwicklung des für die Versuche mit Wasserdampfsatz günstigsten Kontaktes mit dem Molverhältnis $1 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	22 - 26
8) Vergleich der Wirkungsweise von synthetischen Aluminiumhydroxidsilikatkontakten und Granosil	26 - 31
9) Zusammenfassung	31 - 33

Aufgabenstellung

Die Möglichkeiten, aus Primärprodukten der Fischer-Tropsch-Synthese durch katalytische Spaltung höchstwertige Treibstoffe vom Isooktan-Typ herzustellen, wurden ausführlich im "Ersten und Zweiten Bericht über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage" (Journal-Nr. 41/8/6 und 44/4/1) diskutiert. Danach ist es erforderlich, die Primärprodukte zunächst in kleine Bruchstücke, vornehmlich in stark ungesättigte, verzweigte C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe, zu zerlegen, aus denen dann durch Polymerisation und Hydrierung Fliegertreibstoffe aufgebaut werden können. Diese Methode hat zwar den Vorteil, daß Ausbeute und Qualität der erhaltenen Produkte weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung und Qualität der Ausgangsprodukte sind. Auf der anderen Seite aber muß der katalytische Spaltprozeß in ganz anderer Weise wie sonst üblich geleitet werden, sodaß über die Brauchbarkeit der in der Literatur beschriebenen Spaltkatalysatoren für unser Verfahren nichts voraussehen war.

Im halbtägigen Betrieb der LT-Versuchsanlage wurden bisher nur Versuche mit natürlichem Bleicherdekontakt "Granocil" (Bezeichnung der Lieferfirma: Absorptionserde 7/30) durchgeführt und, wie im "Ersten und Zweiten Bericht über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage" näher dargelegt, alle wesentlichen Probleme chemischer und technischer Art beim Arbeiten mit diesem Kontakt geklärt. Für den Betrieb der Großanlage (KS-Anlage) ist daher zunächst ebenfalls Granocil als Kontakt vorgesehen. Es besteht aber der Wunsch, späterhin nicht Bleicherdekontakt zu verwenden, sondern mit synthetischen Kontakten ähnlicher Zusammensetzung, also Aluminiumhydrosilikatkontakten, zu arbeiten, um so unabhängig von den Schwankungen in der Qualität der natürlichen Bleicherdekontakte zu werden. Außerdem war zu hoffen, daß mit synthetischen Kontakten bestimmter Zusammensetzung vielleicht bessere Ergebnisse als mit Granocil zu erzielen sein würden. G. 1059

Behauptungen in der Patentliteratur über die geringere Beständigkeit der natürlichen Kontakte gegenüber den Temperatursteigerungen bei der Kontakttragenergie (Kohlenstoffbelastung) waren zwar schon früher von uns widerlegt worden (vgl. Bericht über die Stabilität von natürlichen und synthetischen Aluminiumhydroxykathodenkontakten, Journal-Nr. 62/1/10) und es war in Innerversuchen in der 19-Versuchsanlage nachgewiesen worden, daß die Lebensdauer des Granosilkontaktes gewöhnlich mit etwa vier Monaten zu veranschlagen ist. Nach dieser Zeit jedoch sinkt die Umwandlung trotz Steigerung der Temperatur und Verringerung der Wasserdampfmenge so weit ab, daß aus wirtschaftlichkeitsgründen der Kontakt ausgetauscht werden muß. Die Herstellung aktiverer Kontakte war also anzustreben. Gelingt es doch heute, um einen Vergleich zu sehen, beispielsweise Aromatisierungskontakte, die ganz ähnliche Beanspruchungen durchzumachen haben, herzustellen, die im Laborversuch jetzt einwärts Jahre in Betrieb sind!

2.

Spezialapparat, Versuchsbedingungen, Einsatzprodukt.

Die laboratorienmäßige Entwicklung eines synthetischen Spaltkontaktes hängt nun in erster Linie von der Brauchbarkeit des verwendeten Apparates zur Kontaktprüfung ab. Es muß sich ihm möglich sein, 1. mit gleichem Kontakt und bei gleichen Versuchsbedingungen genau die gleichen Spaltrennrate wie im halbtechnischen Versuchsbetrieb zu erzielen, und 2. muß der Apparat so gestaltet, gleichzeitig eine größere Anzahl von Katalysatoren über viele hundert Stunden zu fahren. Aktivitätsprüfungen von Kontakten in Kurzversuchen von einigen Stunden gehen ein solches Bild. Ohne in einzelnen auf die Entwicklung des Apparates einzugehen (vgl. auch dazu den Bericht von Dr. Saligke "Bericht über die Entwicklung der Apparatur zur katalytischen Spaltung", Journal-Nr. 62/11/12), soll an Hand des Schema des Spezialapparat eine kurze Schilderung der jetzt verwendeten Apparatur gegeben werden.

001063

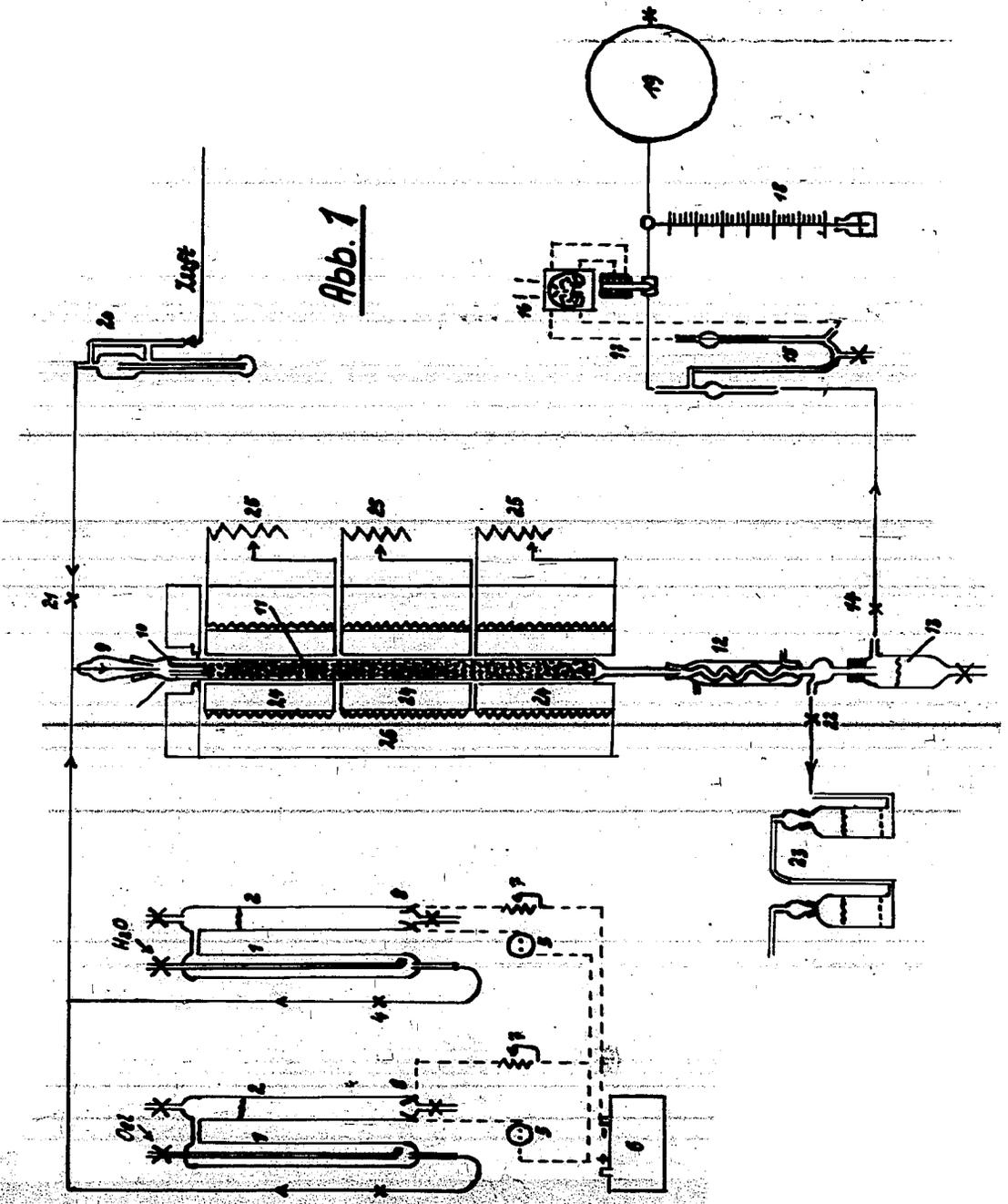


Abb. 1

Der Reaktionsofen (24) ist ein aus drei Teilstücken, die getrennt über die Widerstände (25) elektrisch beheizt werden, bestehender Aluminiumblockofen mit Bohrungen zum Einführen von sechs Reaktionsrohren. Der Ofen ist mit Schlackenwolle (26) isoliert und mit Eisenblech verkleidet. Jedes der drei Teilstücke hat eine Temperaturmessstelle im Aluminiumblock. Die Reaktionsrohre sind Quarzrohre von ca. 1 m Länge und ca. 20 mm lichter Weite, die oben mit Hilfe der Quarskappe (9) an die Zuführungsleitung und unten ebenfalls mit Schliff an den Kühler (12) angeschlossen sind. Im Schema ist nur ein Rohr eingezeichnet. Auf etwas Aluminiumwolle ruht die Kontaktfüllung (11) - 300 ccm Kontakt der Körnung 1 - 3 mm - und auf dem Kontakt sitzt ein kleiner, unten geschlossener Hohlzylinder aus Aluminium (10), in den das zu verdampfende Einsatzprodukt eintropft. Die Fördervorrichtung besteht aus den Rohren (1 u. 2), von denen Rohr (1) genau kalibriert ist und zur Aufnahme von Einsatzprodukt (Gasöl bzw. Wasser) dient. Rohr (2) ist mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Über den Schalter (5) wird der Stromkreis vom Akkumulator (6) zu den in Rohr (2) eingebauten Platinelektroden (8) geschlossen. Das Nachfüllen der Einsatzprodukte geschieht während der Regenerierperiode aus ~~einem Vorratsbehälter über das in Rohr (1) eingebaute Tauchrohr,~~ das gelegentliche Auswechseln der Säure über den Bodenablaß von Rohr (2). Mit dem Widerstand (7) kann die Stärke der Gasentwicklung in Rohr (2) eingestellt werden. Im allgemeinen genügt jedoch eine einmalige Einstellung. Die Förderung an Einsatzprodukt erfolgt dann nach entsprechender Umschaltung der Hähne vollkommen automatisch und absolut gleichmäßig. Das geförderte Öl geht zusammen mit dem aus einem zweiten Aggregat geförderten Wasser über das Ventil (3 bzw. 4) durch eine gemeinsame Kapillare zur Quarskappe (9), tropft in den Vergaser (10), verdampft, durchströmt die Kontaktfüllung (11) und wird im Schlangenkühler (12) kondensiert. Das Kondensat sammelt sich in dem Scheidetrichter (13), aus dem es gelegentlich in eine Sammelflasche abgezogen werden kann. Die gasförmigen Spaltprodukte werden in dem Vakuumbehälter (19) gesammelt. Ventil (14) ist in der Reaktionsperiode geöffnet. Die Gase, die zunächst durch ein elektromagnetisches Ventil (17) abgesperrt sind,

erzeugen in dem Quecksilberkontaktmanometer (15) einen Überdruck, durch Kontaktschluß wird über das Relais (16) das Ventil (17) geöffnet. Der Überdruck gleicht sich aus und das Ventil (17) schließt sich sofort wieder. Es ist mit dieser Anordnung möglich, auch die kleinste Gasmenge unter Aufrechterhaltung eines praktisch konstanten Druckes in der Reaktionsapparatur (Schwankungen einige mm Quecksilber) aufzufangen. Die gebildete Gasmenge kann am Vakuummeter (18) abgelassen werden. Nach Reaktionsschluß wird zunächst die Ölfuhr unterbrochen und einige Minuten lang nur Wasser zur Anspülung der Apparatur mit Wasserdampf durchgeleitet. Dann wird auch die Wasserförderung abgestellt und über den Strömungsmesser (20) und Ventil (21) Luft in einer Menge von 100 - 200 l pro Stunde zum Ausbrennen des Kohlenstoffs über den Kontakt geleitet. Während dieser Zeit und auch bei der anschließenden Anspülung mit Wasserdampf (Einschalten der Wasserförderung) bleibt Ventil (14) geschlossen. Die Regeneriergase gehen über Ventil (22) durch zwei mit 15 %iger Natronlauge gefüllte Frittenwaschflaschen (23), in denen die entstandene Kohlensäure aufgefangen und titriert wird. Die Untersuchung der flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte wird in gleicher Weise wie bei den Versuchen der LT-Versuchsanlage von der gasanalytischen Abteilung durchgeführt (Benzinfeindestillation, Gasfeindestillation) und belastet die Kontaktprüfabteilung nicht.

Wichtig ist, daß die Apparatur fast vollständig automatisch arbeitet. Lediglich das Umschalten von der Reaktionsperiode auf die Dampfspülung bzw. die Luftausbrennung usw. geschieht von Hand durch Betätigen der Ventile (3, 4, 14, 21, 22) und des elektrischen Schalters (5). Von Hand müssen ferner Öl und Wasser in die Fördervorrichtung nachgegeben werden und evtl. kleine Korrekturen der eingestellten Luftmenge (Strömungsmesser) vorgenommen werden. Während der einzelnen Perioden dagegen ist keine Bedienung erforderlich. Es ist so möglich, sechs Rohre gleichzeitig nach ganz kurzer Anlernzeit von einer Laborwerkerin fahren zu lassen. Bei einem Betrieb mehrerer solcher Reaktionsöfen gelingt es daher, mit verhältnismäßig geringen Kräften Daueraktivitätsprüfungen einer größeren Anzahl von Kontakten durchzuführen.

Die mit der oben beschriebenen Apparatur erhaltenen Versuchsergebnisse sind gut reproduzierbar und, wie am Beispiel von Granosilkontakt mehrfach nachgewiesen werden konnte, praktisch identisch mit den mit gleichem Kontakt und gleichen Versuchsbedingungen erzielten Ergebnissen der LF-Versuche. Lange Zeit konnte zunächst diese vollkommene Übereinstimmung nicht erreicht werden. Die Aufteilung der Spaltprodukte und die Höhe der Umwandlung entsprachen zwar im wesentlichen den LF-Werten, jedoch lag der Olefingehalt der Gasolkohlenwasserstoffe bei den Laborversuchen immer etwa 10 % tiefer. Erst als statt einer zunächst von Hand durchgeführten Öl- und Wasserzuführung (Zutropfen aus Büretten) die gleichmäßigere automatische Förderung eingeführt wurde, trat auch hier vollständige Übereinstimmung ein. Um die Laborresultate mit den LF-Resultaten vergleichen zu können, wurden gleiche Versuchsbedingungen gewählt. Die Belastung mit Öl betrug 12 Vol. %, d.h. 12 ccm Öl pro 100 ccm Kontakt, und 60 Minuten Reaktionszeit, die Wasserdampfzugabe 100 %, bezogen auf die eingesetzte Volumenmenge Öl, also 12 ccm Wasser bei 12 ccm Öl. Die Reaktionszeit war wie bei den LF-Versuchen 40 Minuten, die Luftblasezeit wurde bei den Laborversuchen aus Sicherheitsgründen von 15 Minuten auf 30 Minuten ausgedehnt, auch die Wasserdampfpülzeit wurde etwas länger als dort gewählt. Im Gegensatz zu den LF-Versuchen, bei denen ein Temperaturgefälle im Kontakt in Richtung der durchtretenden Dämpfe vorhanden ist, wurden die Laborversuche bei konstanter Temperatur von 500° gefahren. Bei den Versuchen ohne Wasserdampfzusatz wurde die Ölbelastung auf 50 Vol. % bzw. auf 100 Vol. % vergrößert, die Spülungen geschahen hier mit Stickstoff, Wasserdampf wurde vollständig vermieden.

Als Einsatzprodukt für alle in diesem Bericht erwähnten Laborversuche diente ein Recycle-Produkt, das aus der katalytischen Spaltung einer Gasölfraction in der LF-Versuchsanlage stammte und durch Destillation von Anteilen unter 200° befreit worden war. Die durch Feindestillation ermittelte Zusammensetzung war etwa folgende:

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

< 204°	C ₁₁	2 %
204 - 223°	C ₁₂	10 %
223 - 242°	C ₁₃	17 %
242 - 260°	C ₁₄	23 %
260 - 276°	C ₁₅	14 %
276 - 292°	C ₁₆	8 %
292 - 307°	C ₁₇	7 %
307 - 322°	C ₁₈	6 %
> 322°	> C ₁₈	13 %

Der Olefingehalt betrug ca. 5 %. Durch die Verwendung des Recycle-Produktes können die bei den Versuchen erhaltenen Zahlen über die Höhe der Umwandlung und über die Aufteilung der Spaltprodukte als auch für die vollkommene Kreislaufaufarbeitung des Einsatzproduktes gültige Werte angesehen werden, da die bessere Spaltbarkeit des Einsatzproduktes beim ersten Durchgang auf diese Weise ausgeschaltet wird.

3.

Herstellung der Katalysatoren

~~In der Patentliteratur sind besonders von der I.G. und von~~ der Standard eine große Anzahl von Herstellungsvorschriften für Spaltkontakte beschrieben worden. Im wesentlichen handelt es sich hier um Mischkontakte aus SiO₂ und Al₂O₃ bzw. SiO₂ und MgO. Besonders bevorzugt werden immer wieder die Aluminiumhydroxilikatkontakte, also Kontakte von ähnlicher Zusammensetzung wie die natürlichen Bleicherden (Granosil, Superfiltrol), gegebenenfalls mit geringen Zusätzen anderer Metallverbindungen. Als Charakteristikum für die Brauchbarkeit eines Kontaktes dient dabei die bei einmaligem Durchsatz erzielte Ausbeute an benzinartigen Kohlenwasserstoffen. Es wurde schon eingangs darauf hingewiesen, daß diese Beurteilung eines Kontaktes für unser Spaltverfahren nicht maßgebend sein kann, daß wir also die in der Literatur beschriebenen Erkenntnisse direkt nicht verwerten können.

Um nun zunächst einmal eine Basis zu schaffen, auf der später die weitere Entwicklung eines für unser Verfahren günstigsten Spaltkontaktes aufgebaut werden kann, beschränkten wir uns zunächst einmal darauf, nur reinen Aluminiumhydroxysilikatkontakt ohne andere Zusätze zu studieren. Aber auch hier gibt es nun wieder die verschiedensten Möglichkeiten, solche Kontakte herzustellen, beispielsweise aus Kieselsäuresol, aus Wasserglaslösungen mit und ohne Fällungsmittel, in der Hitze, in der Kälte usw. Ähnlich wie bei der Herstellung von Kieselgel ist vor allem durch die Wahl des p_H -Wertes bei der Gel-Bildung die wahlweise Herstellung eng- oder weitporiger Kontakte gegeben. Engporige Gele lassen sich schlecht filtrieren und schlecht auswaschen. Bei der Herstellung weitporiger Gele ist es sehr viel einfacher, wirklich saubere, nur aus Al_2O_3 und SiO_2 bestehende Kontakte zu erzeugen. Wir entschieden uns daher zunächst für weitporige Gele.

Die I.G. hat nun durch eine große Anzahl von vor unseren Untersuchungen datierenden Patentanmeldungen, gegen die wir in den letzten Jahren ausgesprochen hatten, die aber seit der Aufhebung des Einspruchsverfahrens jetzt schon zum großen Teil als Patente erschienen sind, praktisch das gesamte Gebiet der Herstellung synthetischer Aluminiumhydroxysilikatkontakte mit und ohne Zusätze anderer Metallverbindungen in der Hand. Es gibt, wenn die I.G. ihre Patente geschickt auslegt, keine Möglichkeit mehr, überhaupt noch einen Aluminiumhydroxysilikatkontakt herzustellen, ohne aber dabei in den Bereich eines dieser Patente zu fallen. Dabei ist allerdings angegeben, daß das SiO_2 - Al_2O_3 -Verhältnis in sehr weiten Grenzen variiert werden kann, beispielsweise von 10 - 95 %. Wie wir später noch zeigen werden, ist das Al_2O_3 - SiO_2 -Verhältnis auch tatsächlich von untergeordneter Bedeutung, wenn es sich darum handelt, aus Erdöl oder Kohlehydrierungsprodukten primär große Benzinausbeuten zu erzielen, trifft aber für unser Verfahren der Herstellung hochungesättigter verzweigter C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe in keiner Weise zu. Es ist daher zu hoffen, daß man für diese spezielle Aufgabe noch Katalysatoren von ganz bestimmtem Al_2O_3 - SiO_2 -Verhältnis geschützt bekommt, wenn auch ihre allgemeine Herstellungsweise vielleicht unter eines der vielen

I.G.-Patente fällt.

Als besonders vorteilhafte Methode der Herstellung weitporiger Aluminiumhydro-silikatkontakte gibt das DRP 742065 folgende Vorschrift an:

"Kontakte, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine Lösung eines kieselgelbildenden Stoffes und eine Metallsalzlösung in eine ammoniakalische Lösung einlaufen läßt, die Fällung von der Flüssigkeit abtrennt, erhitzt und gegebenenfalls mit einer weiteren Metallsalzlösung versieht." Im Ausführungsbeispiel wird aus Natronwasserglas und konzentrierter Salzsäure zunächst ein klares Kieselsäuresol erzeugt, dieses mit einer Lösung von Aluminiumnitrat vermischt und die klare Lösung beider langsam unter Rühren in eine 25 %ige Ammoniaklösung gegossen. Der Niederschlag wird filtriert, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und auf 400° erhitzt. Nach unserer Erfahrung lassen sich derartig hergestellte weitporige Gele sehr gut filtrieren und leicht salzfrei waschen. Wir konnten allerdings feststellen, daß die in der Patentvorschrift ausdrücklich gegebene Anweisung, daß man die Mischung von Kieselsäuresol und Aluminiumsalzlösung in eine ammoniakalische Lösung einlaufen lassen muß, nicht wichtig ist. Gibt man die Ammoniaklösung unter gutem Rühren in die Mischlösung der beiden anderen Komponenten, so erhält man Kontakte, die sich in gleich guter Weise filtrieren lassen und auch in allen anderen Eigenschaften mit den ersteren Kontakten identisch sind. Da diese Methode technisch brauchbarer erscheint - man kann daran denken, in ein Rührgefäß, das die klare Mischlösung aus Kieselsäuresol und Aluminiumsalz enthält, gegebenenfalls auch Ammoniak gasförmig einzuleiten - so wählen wir schließlich ausschließlich diese Art der Herstellung.

Die genaue Vorschrift, nach der wir unsere Kontakte herstellten, soll im folgenden am Beispiel der Herstellung eines Kontaktes mit dem Mol-Verhältnis $1 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ beschrieben werden. 690 ccm Natronwasserglas (SiO_2 -Gehalt 25,7 Gew. %, $d_{20} = 1,36$) werden mit 12 l dest. Wasser verdünnt und 390 ccm

Salzsäure 1 : 1 in einem Guß unter Rühren zugesetzt. Es entsteht ein klares Kieselsäuresol. 3000 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden in 4 l dest. Wasser gelöst. Die klare Lösung wird mit dem Kieselsäuresol vermischt. Die Mischung bleibt vollkommen klar. Jetzt werden unter kräftigem Rühren in diese Mischlösung in einem Guß 2000 ccm konzentrierte Ammoniaklösung eingetragen, dabei steigt die Temperatur um etwa 5° an, zum Beispiel von 22 auf 27° . Es tritt eine momentane Fällung ein, die aber wegen der großen Verdünnung noch gut zu rühren ist. Die Rührung wird 5 - 10 Min. fortgesetzt. Dann wird die Fällung auf Nutschen gegeben und abgesaugt. Das p_{H} des Filtrates liegt bei 8 - 9. Der gut abgesaugte Kuchen wird in 10 - 15 l dest. Wasser eingetragen, aufgerührt und wieder abgenutscht. Derselbe Vorgang wird nun solange wiederholt, bis die Leitfähigkeit des Filtrates eine bestimmte Größe erreicht hat. Die Messung der Leitfähigkeit geschieht mit dem Lyograph von Lautenschläger. Das Instrument ist nicht geeicht, sodaß die absolute spezifische Leitfähigkeit nicht angegeben werden kann. Gemessen wird die Ohm-Zahl. In 12 - 14 Waschungen steigt die Ohm-Zahl, wie aus Abbildung 2 zu erkennen ist, auf Werte von etwa 5000 Ohm an. Leitungswasser hat ca. 2000 Ohm, reines destilliertes Wasser über 70000 Ohm. Nach etwa 18 Waschungen kann die Ohmzahl auf ca. 10000 Ohm gebracht werden, doch ergab sich, daß von 4000 - 5000 Ohm ab keine Verbesserung der Kontakteigenschaften mehr erzielt wird. Wird dagegen nur bis ca. 1000 Ohm gewaschen, so sind deutliche Verschlechterungen der Kontaktaktivität festzustellen. Der p_{H} -Wert des Filtrates fällt im Verlauf der Waschungen, wie ebenfalls aus Abbildung 2 zu ersehen ist, von ca. 8,5 auf ca. 7,5 ab. Gegebenenfalls muß durch kleine Ammoniakzugaben dafür gesorgt werden, daß der p_{H} -Wert nicht aus dem alkalischen Gebiet herauskommt. Nach beendeter Waschung wird der Kuchen zunächst bei $100 - 200^\circ$ vorgetrocknet, alsdann zerkleinert, auf 1 - 3 mm ausgesiebt und schließlich einige Stunden auf 500° erhitzt.

Von den fertigen Kontakten wurden Schüttgewicht, Alkaligehalt und der Prozentsatz an engen Poren (Poren unter 2μ) nach der Methode von Kubelka (Kolloid-Zeitschrift 55, 193, S. 129 ff)

001071

Abb. 2

0mm

1mm

2mm

3mm

4mm

5mm

6mm

7mm

8mm

9mm

10mm

11mm

12mm

13mm

14mm

15mm

16mm

17mm

18mm

19mm

20mm

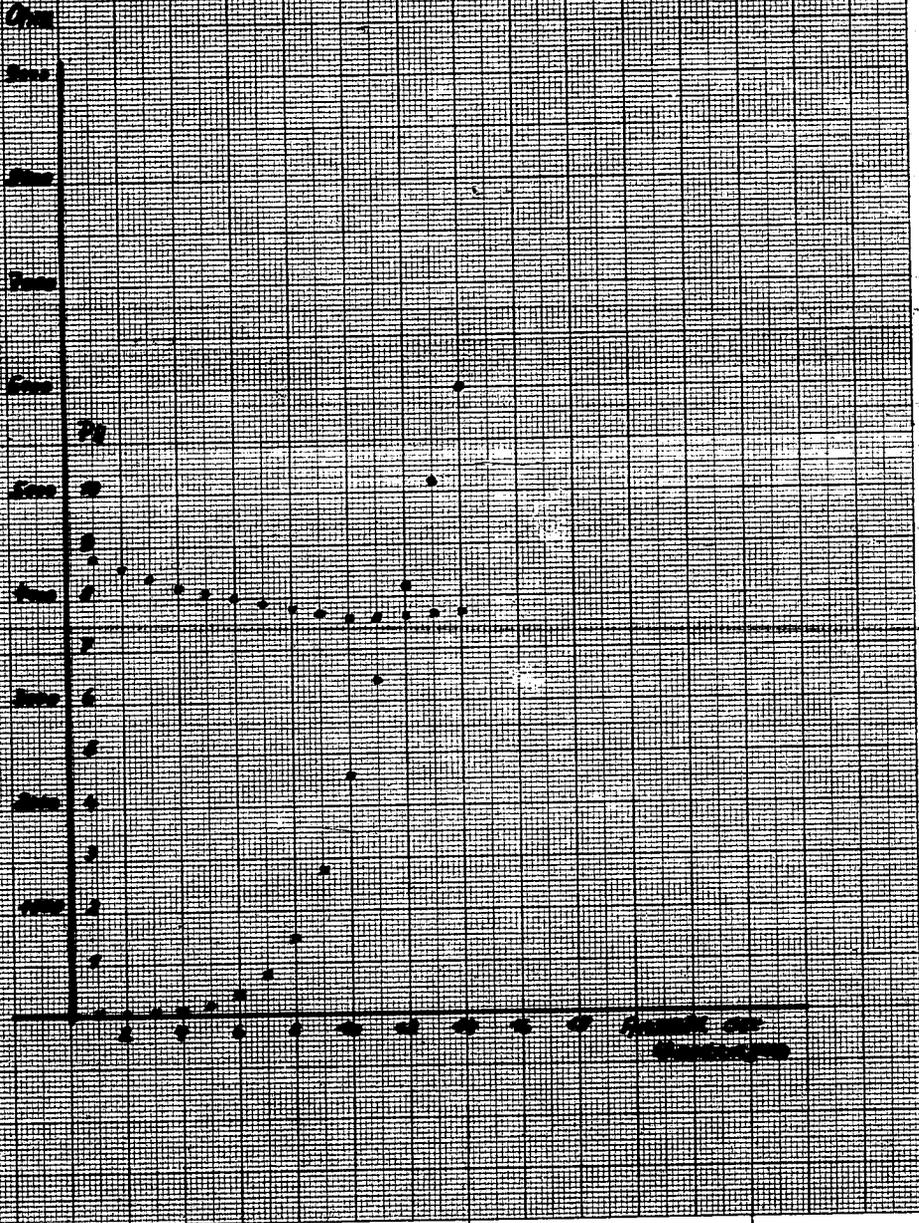
21mm

22mm

23mm

24mm

25mm



durch Messen des Adsorptionsvermögens der porösen Masse für Benzoldämpfe aus einem Wasserstoffstrom mit bestimmter Benzol-sättigung bestimmt. Von den wichtigsten Kontakten sind in der folgenden Tabelle diese Werte zusammengestellt.

Kontakt-Nr.	Molverhältnis SiO ₂ : Al ₂ O ₃	Schütt- gewicht	% Alkali- gehalt	% enge Poren
C ₆₃ Herstellung	5 8 : 1	0,55	1,50	15
C ₆₃ "	6 8 : 1	-	1,10	-
C ₆₁ "	1 5 : 1	0,66	1,00	20
C ₆₁ "	2 5 : 1	0,62	1,32	19
C ₇₆ "	1 3 : 1	0,54	0,32	11
C ₇₆ "	2 3 : 1	0,56	0,90	11
C ₇₁ "	1 1,5 : 1	0,47	0,32	20
C ₅₀ "	4 1 : 1	0,43	0,22	11
C ₅₀ "	5 1 : 1	0,50	0,15	11
C ₅₀ "	6 1 : 1	0,45	0,14	21
C ₅₀ "	7 1 : 1	0,45	0,19	12
C ₅₀ "	8 1 : 1	0,50	0,19	12
C ₅₀ "	9 1 : 1	0,51	0,19	19
C ₅₀ "	9b 1 : 1	0,54	0,16	-
C ₅₀ "	10 1 : 1	0,40	0,17	10
C ₅₀ "	11 1 : 1	0,49	0,20	10
C ₅₀ "	11a 1 : 1	0,40	0,08	-
C ₅₀ "	15 1 : 1	0,53	1,20	15
C ₅₀ "	16 1 : 1	0,42	0,09	-
C ₅₀ "	18 1 : 1	0,43	0,44	16
C ₆₄ "	1 1 : 2	0,40	0,15	5
C ₆₄ "	2 1 : 2	0,40	0,15	-
C ₅₂ "	2 1 : 3	0,47	0,11	5
C ₅₂ "	3 1 : 3	0,55	0,05	20
C ₅₃ "	2 1 : 5	0,50	0,05	18
C ₅₃ "	3 1 : 5	0,54	0,05	-
C ₅₁ "	2 1 : 8	0,64	0,08	12
C ₅₁ "	3 1 : 8	0,60	0,05	13

Die Schüttgewichte streuen zwischen 0,4 und 0,6, ebenso liegt der Anteil an engen Poren ziemlich einheitlich bei 10 - 20 %. Im Alkaligehalt dagegen ist ein Gang festzustellen, und zwar steigt der Alkaligehalt mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt der Kontakte an, obwohl sämtliche Kontakte bis zur gleichen Leitfähigkeit des Filtrates ausgewaschen worden waren. Offenbar halten jedoch die stärker SiO_2 -haltigen Kontakte die Alkalisalze fester eingeschlossen.

Von dem Kontakt C_{50} wurde, wie obige Tabelle zeigt, eine Reihe von Ansätzen ausgeführt. Hier unterschieden sich die Herstellungen 4 - 8 nicht voneinander. Bei den Herstellungen 15 und 18 wurde nach beendigter gründlicher Waschung ein Alkalizusatz gegeben. Die Herstellungen 9, 10, 11 und 16 sind bei anderer Temperatur gefällt worden, und zwar wurde bei den Herstellungen 10 und 16 durch Eiskühlung die Fällungstemperatur auf ca. 10° gehalten, bei den Herstellungen 9 und 9b wurde durch Erwärmen eine Temperatur von ca. 55° und bei den Herstellungen 11 und 11a eine Temperatur von ca. 80° eingestellt. Sonst unterscheidet sich die Methode der Herstellung nicht von der oben beschriebenen, bei der die Fällungstemperatur bei ca. 25° lag.

Einige Kontakte vom Typ C_{50} wurden statt mit Aluminiumnitrat mit Aluminiumsulfat bzw. Aluminiumchlorid hergestellt. Sie sind in der obigen Aufstellung nicht aufgeführt und wurden teilweise auch nur in Kurzversuchen geprüft. Ein Unterschied in der Aktivität ergab sich anscheinend nicht.

Schließlich bleiben noch drei Kontakte zu erwähnen, die ein Molverhältnis von 1 SiO_2 : 1 Al_2O_3 wie C_{50} besaßen, aber gewisse andere Zusätze enthielten. In dem FP 845 009 der Houdry wird eine Methode beschrieben, wonach der Alkaligehalt der aus Wasserglas- und Aluminiumsalzlösung hergestellten Aluminiumhydrosilikatkontakte durch Behandeln mit Ammonitratlösung von üblicherweise 2 - 4 % auf 0,2 - 0,5 % herabgesetzt werden kann. Obwohl die Alkaligehalte unserer Kontakte auch ohne diese Behandlung im wesentlichen schon unter 1 %, die der Kontakte 1 SiO_2 : 1 Al_2O_3 , wie obige Tabelle zeigt, bei

etwa 0,2 % lagen, wandten wir bei C₆₇ die im FP 845 009 beschriebene Methode an. Der gewaschene und gut abgeseugte Kontakt C₅₀ wurde vor dem Trocknen in 20 %iger Ammonitratlösung 1 - 2 Std. bei 50° unter Rühren behandelt, anschließend abgenutzt, fünfmal mit geschoben 10 bis 15 l dest. Wasser in der üblichen Weise gewaschen, getrocknet und auf 500° erhitzt. Das Schüttgewicht des fertigen Kontaktes lag bei 0,49, der Alkaligehalt bei 0,33, der Gehalt an engen Poren bei 18 %.

In ähnlicher Weise wurde bei der Herstellung des Kontaktes C₇₀ eine Behandlung des halbfertigen Kontaktes C₅₀ mit 10 %iger Ammonchromatlösung durchgeführt. Der fertige Kontakt hatte ein Schüttgewicht von 0,50, 20 % enge Poren, einen Alkaligehalt von 0,13 % und einen Cr₂O₃-Gehalt von 2,0 %.

Der Kontakt C₇₈ ist ebenfalls ein gewaschener Kontakt C₅₀, der mit einer solchen Menge einer verdünnten Eisennitratlösung getränkt wurde, daß er nach dem Abnutschen, Trocknen und Erhitzen auf 500° einen Fe₂O₃-Gehalt von 1,6 % hatte. Die übrigen Daten waren: Schüttgewicht 0,50, Alkaligehalt 0,09 %, Gehalt an engen Poren 17 %.

4.

Versuche mit Aluminiumhydroxysilikatkontakten
"normaler" Herstellung bei Wasserdampfzusatz.

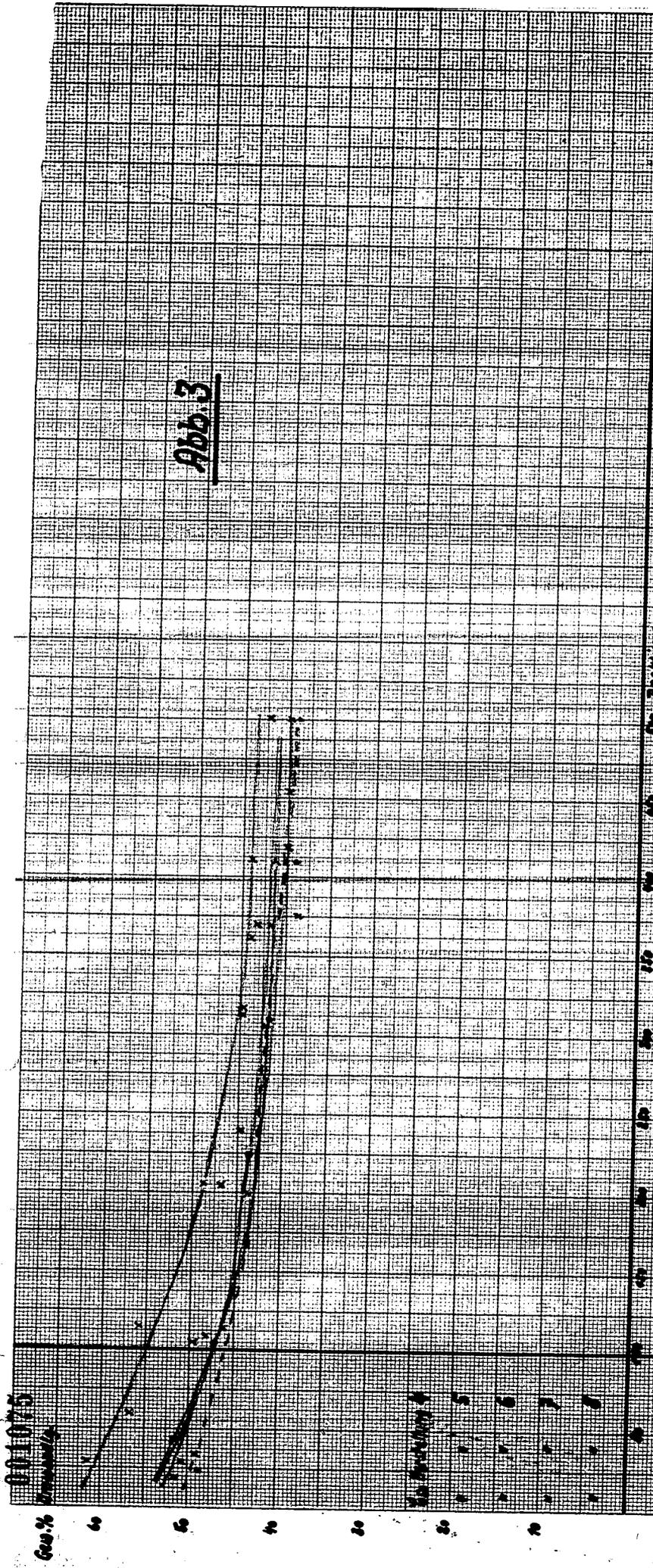
Bei der Diskussion der mit weitporigen Aluminiumhydroxysilikatkontakten durchgeführten Aktivitätsprüfungen sollen zunächst nur die Kontakte "normaler" Herstellung behandelt werden, also Kontakte, die sich in ihrer Herstellung und Zusammensetzung, bis auf den Unterschied im Molverhältnis SiO₂ : Al₂O₃, nicht unterscheiden. Das sind also die in der im vorigen Abschnitt aufgeführten Tabelle eingetragenen Kontakte, wobei bei C₅₀ nur die Herstellungen 4 - 8 berücksichtigt werden.

Die Prüfung der Kontakte erfolgte nicht bei den in der Patentliteratur angegebenen Versuchsbedingungen (ca. 450°, 50 - 100 Vol. % Kontaktbelastung), die, wie schon mehrfach erwähnt,

001075
Ges.%
Umwandlung

Abb. 3

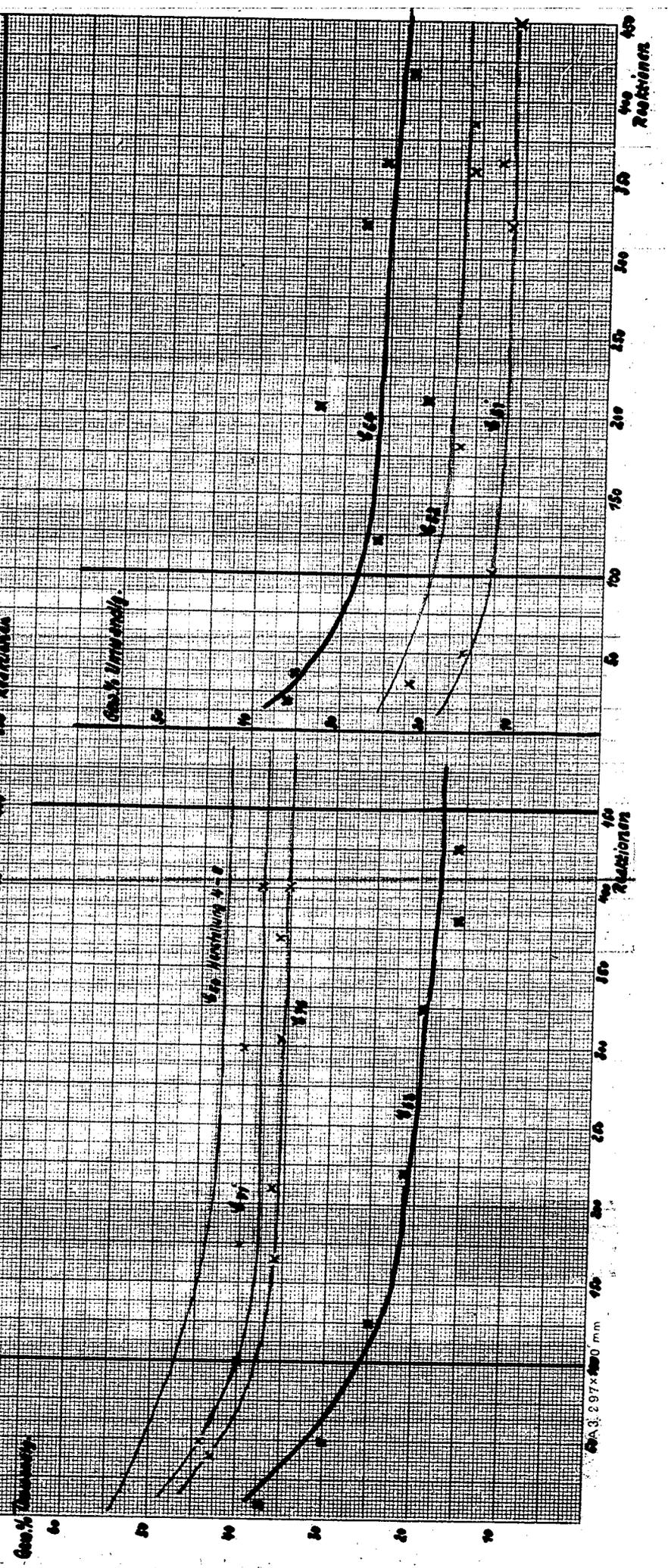
1
2
3
4
5
6
7
8



Ges.%
Umwandlung

Ges.%
Umwandlung

1
2
3
4
5
6
7
8



001075 x 200 mm

Reaktionszeit

Reaktionszeit

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

bei der Spaltung primär eine große Benzinmenge erzielen sollen, sondern bei den für unser Spaltverfahren in Laboratoriums- und halbtechnischen Versuchen mit Granosil als günstigsten erkannten Bedingungen: 12 Vol % Kontaktbelastung, 100 % Wasserdampfzugabe, 40 Min. Reaktionszeit, 500° Reaktionstemperatur. Alle Kontakte wurden bis zu einem Kontaktalter von 450 - 500 Reaktionen gefahren. Dabei wurden jedoch nicht alle Versuche ausgewertet, sondern, wie aus der Abbildung 3 zu erkennen ist, während des Alterungsverlaufes etwa 5 - 7 Auswertversuche durchgeführt. Die Alterungskurven der Abbildung 3 zeigen, daß der Aktivitätsabfall bis etwa zur 100. Reaktion etwas steiler verläuft, daß von da ab aber nur noch eine langsam abfallende Kontaktaktivität zu beobachten war. Als Vergleichswerte für die Höhe der Umwandlung und die Aufteilung und Analyse der Spaltprodukte werden daher im folgenden nur die Mittelwerte der zwischen der 100. und 500. Reaktion durchgeführten Auswertversuche zugrunde gelegt.

Schon Abbildung 3 läßt erkennen, daß verhältnismäßig große Unterschiede in der Aktivität der Kontakte mit verschiedenem ~~SiO₂-Al₂O₃-Molverhältnis bestehen. Noch klarer zeigt diese~~ jedoch die Abbildung 4, in der in Abhängigkeit von dem Molverhältnis bzw. dem Gewichtsanteil SiO₂ die Höhe der Umwandlung, die Aufteilung der Spaltprodukte in der üblichen Bezeichnungswiese, wobei der Ausdruck " $\leq C_2$ " den Gewichtsanteil an C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff darstellt, und Olefingehalte der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe aufgetragen sind. Überraschend ist vor allem das deutlich ausgeprägte Maximum der Umwandlung bei einem Molverhältnis des Kontaktes von 1 SiO₂ : 1 Al₂O₃, während nach beiden Seiten, vor allem nach der Seite der höheren Al₂O₃-Gehalte hin, ein recht scharfer Abfall der Umwandlungshöhe eintritt. Eine eindeutige Erklärung für diese Beobachtung kann im Augenblick noch nicht gegeben werden. Der Aktivitätsabfall nach der Seite der höheren Al₂O₃-Gehalte ist wahrscheinlich durch die zunehmende Wasserempfindlichkeit der stark Al₂O₃-haltigen Kontakte zu erklären, wird doch zum Beispiel der Aromatisierungskontakt mit 80 % Al₂O₃-Gehalt schon überaus stark durch Wasser geschädigt.

001077

Abb. 4

Geo%

10

20

30

40

50

60

70

80

90

100

40.5%

40.5%

Beispiel

Si, u. % SiO₂ (Mol.)

Si, u. % SiO₂ (Gew.)

Aluminaequivalent (Silber)

Beispiel u. % SiO₂ (Mol.)

SiO₂ (Gew.)

Zusatzstoff (Schmelze)

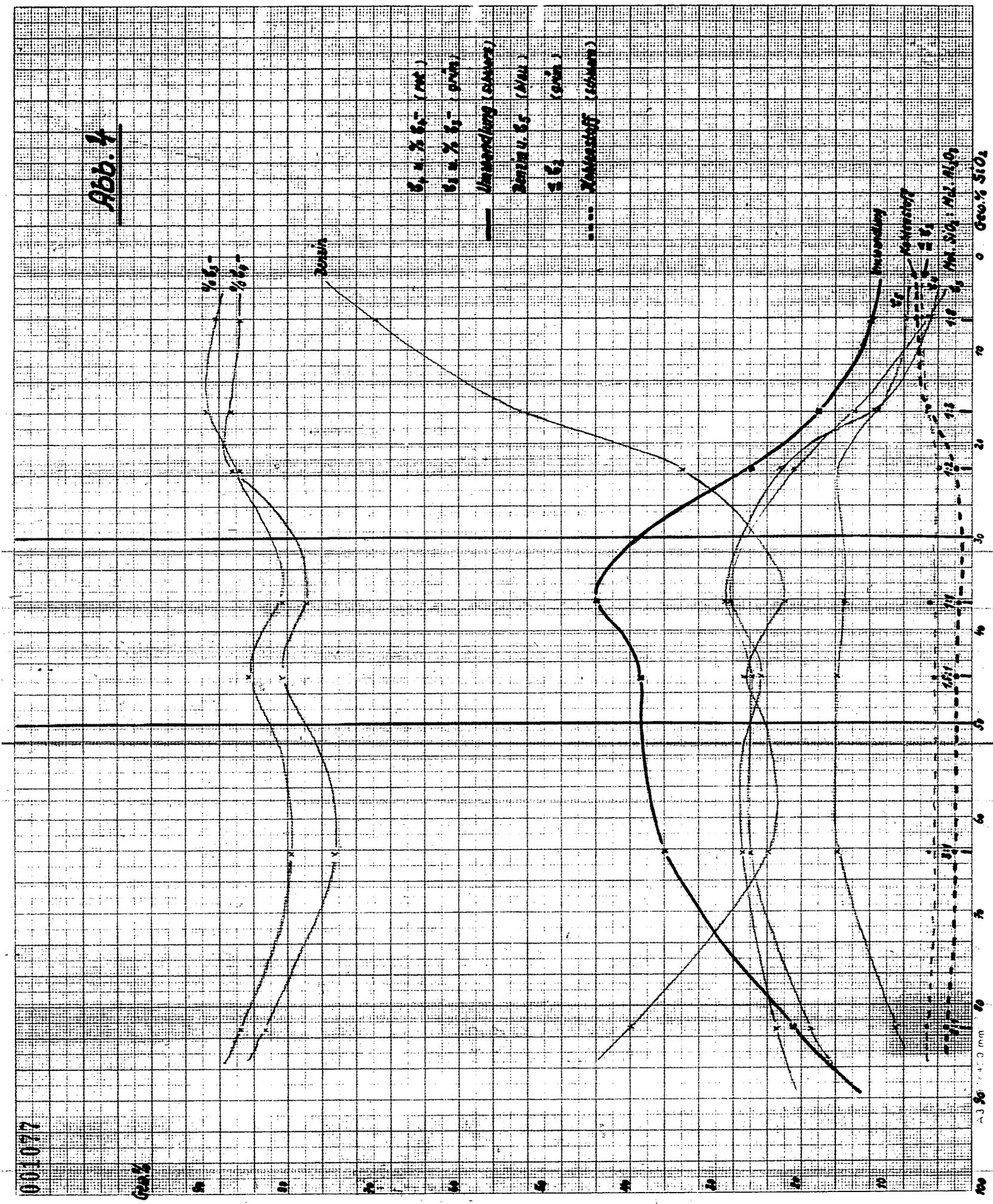
Beispiel

Zusatzstoff

100 Mol. SiO₂ : 1 Mol. Al₂O₃

0 Geo. % SiO₂

100 mm



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Der Aktivitätsabfall nach der Seite der höheren SiO_2 -Gehalte ist dagegen noch unklar. Wir vermuteten, daß vielleicht der höhere Alkaligehalt dieser Kontakte die Ursache ist. Wird nämlich der Kontakt 1 $\text{SiO}_2 : 1 \text{Al}_2\text{O}_3$ mit Alkalizusatz hergestellt (C₅₀ Herstellung 15 und 18), so sinkt die Umwandlung wie folgt ab:

C ₅₀ Herstellung	4 - 8	0,18 %	Alkaligehalt	44	Gew. %	Umwandlung
C ₅₀	" 18	0,44 %	"	30	"	"
C ₅₀	" 15	1,20 %	"	16	"	"

Danach müßte aber der Kontakt 1,5 $\text{SiO}_2 : 1 \text{Al}_2\text{O}_3$ mit 0,32 % Alkaligehalt und vor allem der Kontakt 3 $\text{SiO}_2 : 1 \text{Al}_2\text{O}_3$ mit im Mittel 0,61 % Alkaligehalt eine geringere Umwandlung als 39 % und 36 % besitzen, ja selbst der Kontakt 8 $\text{SiO}_2 : 1 \text{Al}_2\text{O}_3$ mit im Mittel 1,30 % Alkaligehalt liegt mit 21 % Umwandlung danach noch zu hoch. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist außerdem bei Versuchen ohne Wasserdampfzusatz ein Abfall in der Umwandlung bei Kontakten mit hohem SiO_2 -Gehalt trotz Erhöhung des Alkaligehaltes nicht zu beobachten. Trotzdem bleibt die Frage in weiteren Versuchen noch zu klären, ob durch Herabsetzen des Alkaligehaltes der Kontakte mit höherem SiO_2 -Gehalt eine Steigerung der Umwandlung beim Arbeiten mit Wasserdampfzusatz hervorgerufen werden kann. Die Verminderung des Alkaligehaltes dieser Kontakte dürfte jedoch nicht ganz einfach zu erreichen sein, sodaß bei der normalen Herstellungsweise der Kontakte (12 - 14-faches Auswaschen bis zur Ohmzahl 4000 - 5000) mit diesen höheren Alkaligehalten zu rechnen ist und die schlechtere Aktivität der Kontakte sich in diesem Falle sogar zwangsläufig einstellt.

Etwa reziprok zu der Umwandlungskurve der Abbildung 4 verläuft die Benzinkurve. Je geringer die Umwandlungshöhe ist, desto mehr verschiebt sich also die Aufspaltung zur Benzineseite, eine Gesetzmäßigkeit, die wir auch schon bei Granosil-Kontakten feststellen konnten. Bei hoher Umwandlung wird also das Maximum an gasförmigen Spaltprodukten erzielt.

Erfreulich ist dabei, daß die Bildung der Gasanteile $<C_3$ dagegen erst bei Kontakten mit ganz geringem SiO_2 -Gehalt ansteigt. Das Maximum der Umwandlung ist also, auch das Maximum der Bildung an C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffen. Die Olefingehalte der Gasolkohlenwasserstoffe zeigen eine gering steigende Tendenz zur Seite der Kontakte mit kleinem SiO_2 -Gehalt. Durch den starken Abfall der Bildung an C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffen und den starken Abfall der Umwandlungshöhe nach dieser Seite hin bleibt diese Steigerung jedoch ohne Bedeutung. Der Iso-Gehalt der C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe liegt bei allen Kontakten bei etwa 40 - 50 %. Das Ziel unserer katalytischen Spaltung, die Herstellung hochungesättigter verzweigter C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe, wird also am besten mit dem Kontakt vom Molverhältnis 1 SiO_2 : 1 Al_2O_3 erreicht, wobei außerdem hier auch das Maximum in der Kontaktaktivität liegt. Als Begrenzung der günstigsten Kontaktzusammensetzung können daher vielleicht SiO_2 -Gehalte von 30 und 50 Gew. % angegeben werden, als optimaler Wert ein SiO_2 -Gehalt von ca. 35 Gew. %.

Im Gegensatz zu den Behauptungen in der Patentliteratur, wonach der SiO_2 -Gehalt der Aluminiumsilikatkontakte keine große Bedeutung auf die Aktivität und Wirkungsweise der Kontakte besitzt, ist also für unserer katalytisches Spaltverfahren ~~beim Arbeiten unter Bedingungen, bei denen vornehmlich hochungesättigte verzweigte C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe entstehen, also bei Reaktionstemperaturen von 500° oder höher und Wasserdampfzusatz, ein recht ausgeprägtes Maximum bei einem ganz bestimmten SiO_2 -Gehalt des Kontaktes festzustellen.~~

5.

Versuche mit Aluminiumhydroxilikatkontakten
"normaler" Herstellung ohne Wasserdampfzusatz

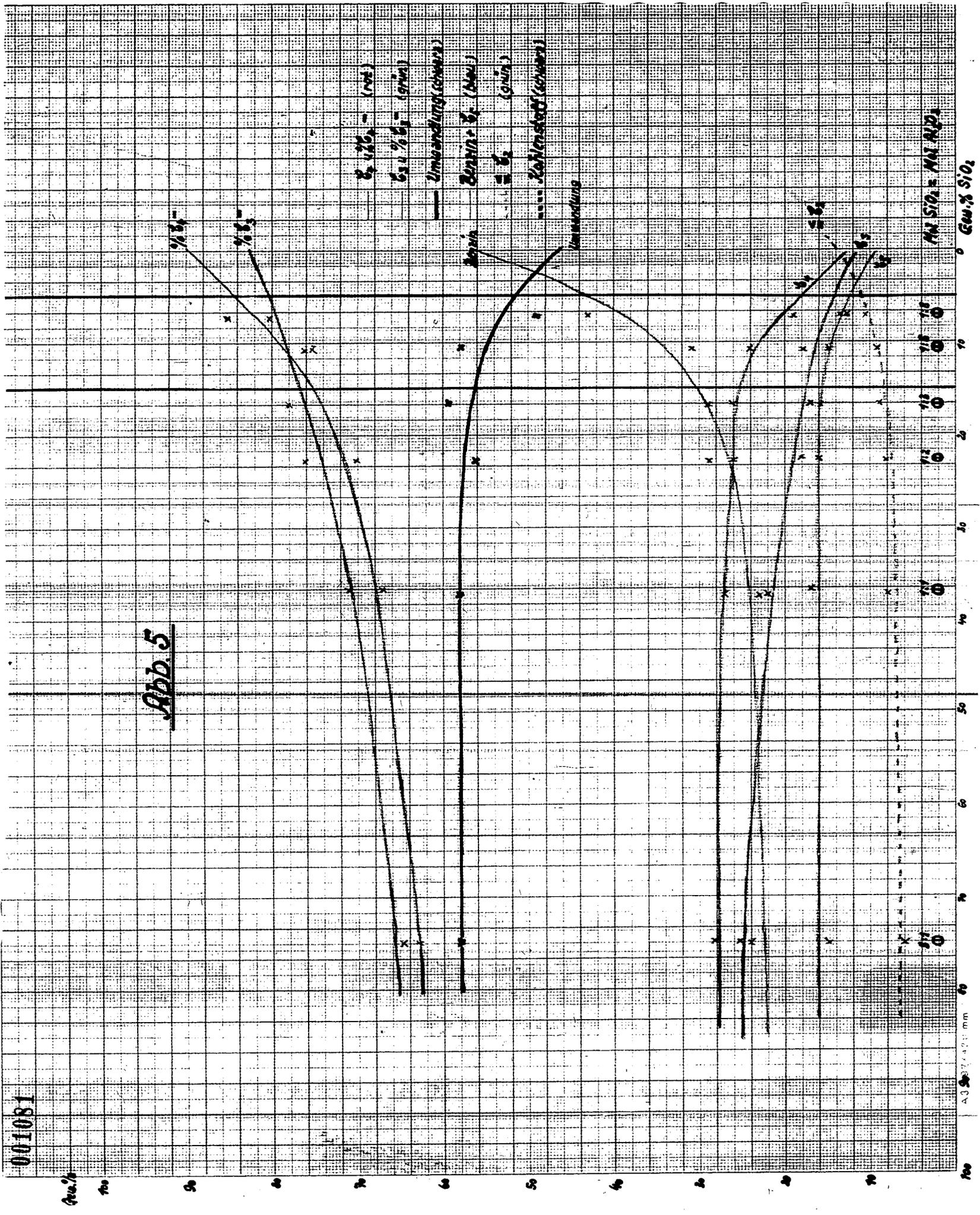
Die günstigsten Versuchsbedingungen, bei denen man die katalytische Spaltung in die von uns gewünschte Richtung lenken kann, waren mit Granosil-Kontakten festgestellt worden (vgl. "Erster

und Zweiter Bericht über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage^{*)}). Hier war vor allem schon oftmals geprüft worden, ob der hohe Wasserdampfzusatz nicht verringert oder gar vermieden werden könnte. Es zeigte sich jedoch immer wieder, daß zwar, zumal bei gealtertem Kontakt, die Wasserdampfzugabe von 100 % bis auf 50 % reduziert werden konnte, daß aber bei weiterer Verringerung ein deutliches Absinken der Olefingehalte der Gasolkohlenwasserstoffe eintrat. Aus Abbildung 3 des "Zweiten Berichtes über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage" ist beispielsweise zu erkennen, daß der Olefingehalt der C₄-Kohlenwasserstoffe bei gealtertem Granosil-Kontakt bei 100 % und 50 % Dampfzugabe auf ca. 90 % liegt, ^{das}er bei 33 % Dampfzugabe auf ca. 87 % und bei 10 % Dampfzugabe auf ca. 73 % absinkt. In Laboratoriumsversuchen mit Granosil-Kontakt ergab sich bei 100 % Dampfzugabe ein C₄-Olefingehalt von 89 %, bei Weglassen des Dampfzusatzes fiel der Olefinwert ebenfalls auf 73 % ab.

Orientierende Versuche mit synthetischem Aluminiumhydrosilikatkontakt 1 SiO₂ : 1 Al₂O₃ mit 100 % Dampfzugabe und ohne Dampfzugabe bestätigten auch für synthetische Kontakte dieses Bild: Der C₄-Olefingehalt sank beispielsweise von ca. 78 % auf ca. 67 % ab. Trotzdem entschlossen wir uns, nicht nur mit dem Kontakt 1 SiO₂ : 1 Al₂O₃, sondern mit Kontakten verschiedensten Mol-Verhältnisses die Vergleichsversuche auch ohne Wasserdampfzusatz durchzuführen, vor allem in der Hoffnung, daß vielleicht Kontakte mit höherem Al₂O₃-Gehalt, die wegen ihrer Wasserempfindlichkeit bei den Versuchen mit Wasserdampfzusatz versagt hatten, die aber auch dort mit steigendem Al₂O₃-Gehalt eine ansteigende C₄-Olefinbildung gezeigt hatten, hier bessere Ergebnisse bringen würden. Die Versuche ohne Wasserdampfzusatz sind deswegen so wichtig, weil bei Wegfall der großen Wasserdampfzusatzmengen neben der Einsparung dieser Wasserdampfmengen und ihrer Erwärmung auf 500° vor allem auch die Kontaktbeaufschlagung mit Öl wesentlich gesteigert werden kann. Unter Aufrechterhaltung derselben Umwandlungshöhe ist es möglich, die Kontaktbelastung von 12 % Öl auf 50 % bzw. sogar 100 % zu steigern, das bedeutet also die 4 - 8-fache Durchsatzmöglichkeit an Einsatzprodukt.

001081

Abb. 5



A3 50/7/40: mm

Mn SiO₂ = Mn Al₂O₃

Gew.-% SiO₂

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

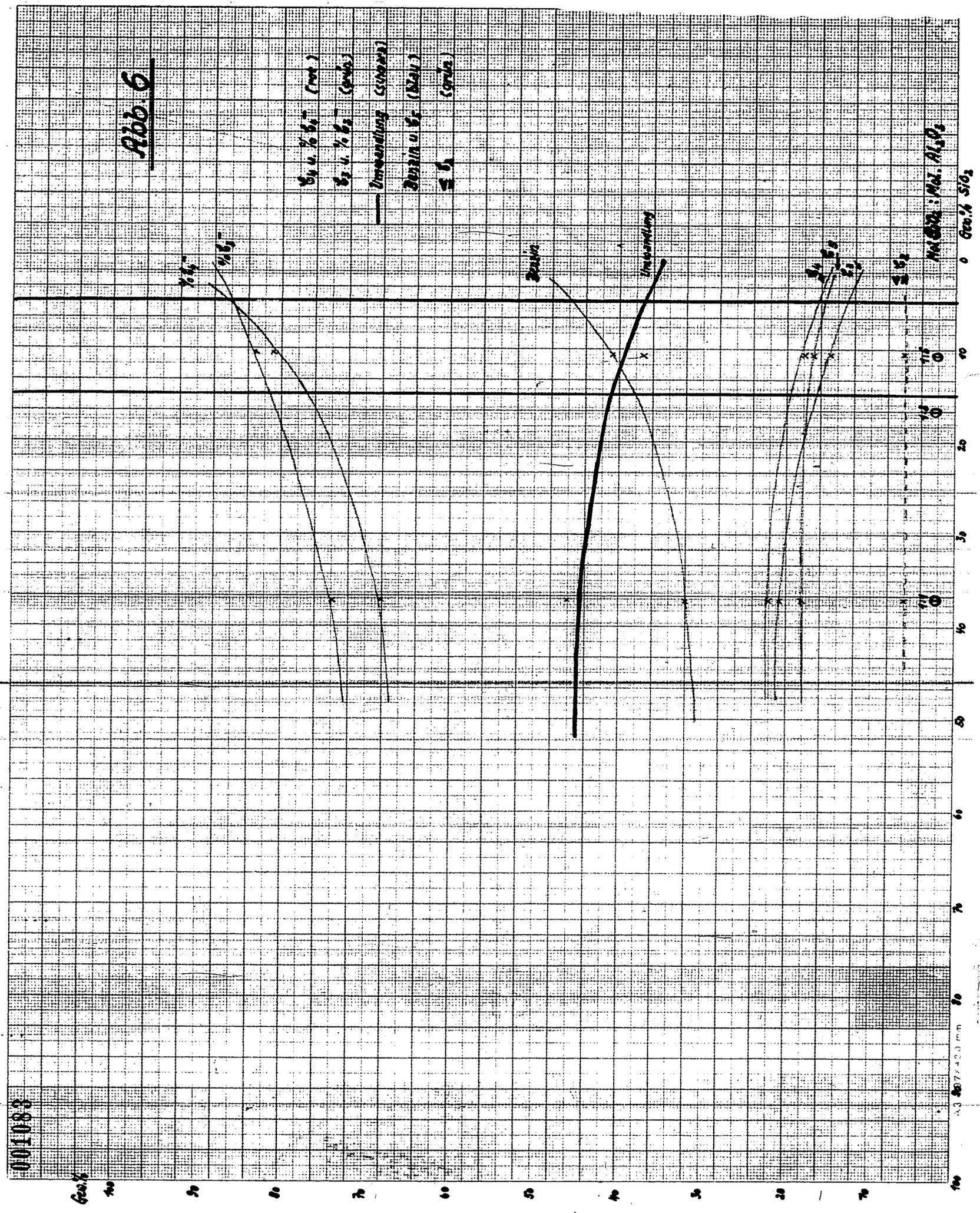
Die Versuche ohne Wasserdampfzusatz wurden bei 500° Reaktions-
temperatur, 40 Min. Reaktionszeit und mit einer Kontaktbe-
lastung von 50 Vol. % bzw. später auch von 100 Vol. % durchge-
führt. Alle Kontakte wurden wiederum bis zu einem Kontaktalter
von 400 - 500 Reaktionen gefahren. Der Alterungsverlauf ent-
spricht dem der Versuche mit Wasserdampfzusatz: bis zur 100.
Reaktion einen etwas steileren Abfall, dann aber nur noch ein
langsameres Absinken der Kontaktaktivität. Als Vergleichswerte
für die Umwandlungshöhe und die Aufteilung und Analyse der
Spaltprodukte werden im folgenden die Mittelwerte der zwischen
der 100. und 500. Reaktion durchgeführten Versuche angenommen.

Abbildung 5 bringt die Versuchsergebnisse in derselben Weise
wie Abbildung 4 für die Wasserdampfzusätze. Das Bild ist hier
ein völlig anderes! Ein ausgeprägtes Maximum in der Umwand-
lungskurve, wie in Abbildung 4, ist nicht mehr zu erkennen.
Die Umwandlungshöhe bleibt bei Kontakten von 80 % bis 20 %
SiO₂-Gehalt praktisch konstant und fällt erst dann etwas ab.
Eine ähnliche Konstanz zeigen auch alle übrigen Werte. Interes-
sant ist, daß die C₃- und C₄-Kurven nicht, wie in Abbildung 4,
fast übereinstimmen, sondern hier recht deutlich verschieden
sind. Bemerkenswert ist ferner die stark steigende Tendenz
der Olefinkurven zur Seite der Kontakte mit hohem Al₂O₃-Gehalt,
wie wir das ja auch erwartet hatten. Gerade diese Beziehung
aber ergibt die Möglichkeit, auch ohne Wasserdampfzusatz gleiche
Olefinwerte zu erzielen wie bei Versuchen mit Wasserdampfzusatz.
Es müssen allerdings dann Kontakte mit hohem Al₂O₃-Gehalt ver-
wendet werden. Es muß ein Gebiet gewählt werden, in dem die
Aktivitätskurve zu fallen und die Benzinkurve stark zu steigen
beginnt. Als günstigste Zone wird man vielleicht das in der
Abbildung 5 zwischen 5 und 15 % SiO₂-Gehalt der Kontakte ab-
gegrenzte Gebiet wählen mit einem optimalen Wert etwa bei
einem SiO₂-Gehalt von ca. 10 Gew. %. Hier werden Olefinwerte
von ca. 80 %, C₄-Werte von ca. 24 % und Umwandlungshöhen von
sogar ca. 55 % erzielt, also Werte, die einen Vergleich zu den
Versuchen mit Wasserdampfzusatz durchaus aushalten.

001083

Abb. 6

Si_2O_5 (net)
 Si_2O_5 (comb.)
 Umwandlung (Schnur)
 Densität (Blatt)
 Si_2O_5 (Grunder)



Anschließend an die Versuchsreihe mit 50 % Kontaktbelastung wurden noch einige Versuche mit 100 % Kontaktbelastung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt. Man erkennt, daß die Umwandlungshöhe von 50 - 60 % auf 35 - 45 % gesunken ist. Gleichzeitig sind aber die Werte für die Benzinbildung um etwa 10 % angestiegen und die C_5 - und vor allem die C_4 -Werte entsprechend abgefallen. Gegenüber den Versuchen mit 50 % Belastung ist also in jeder Hinsicht eine Verschlechterung eingetreten.

Interessant ist noch folgende Beobachtung: In der Patentliteratur wird, wie schon früher erwähnt, behauptet, daß der SiO_2 -Gehalt der Aluminiumhydroxysilikatkontakte auf die Aktivität der Kontakte, d.h. die Höhe der Bildung an Kohlenwasserstoffen $\geq C_5$ bei einmaligem Durchsatz, keinen maßgebenden Einfluß besitzt. Wenn auch diese Gesetzmäßigkeit streng sicher nur für die Spaltung von Erdöl oder Hydrierungsprodukten bei 460° und 100 % Kontaktbelastung zutrifft, so ist doch auch bei der Spaltung von Fischer-Dieselöl bei ähnlichen Versuchsbedingungen (500° , 100 % Kontaktbelastung) eine ähnliche Konstanz festzustellen. So geben zum Beispiel die beiden Kontakte der Abbildung 6 22 Gew.% und 22,5 Gew.% Benzin + C_5 , bezogen auf den Einsatz.

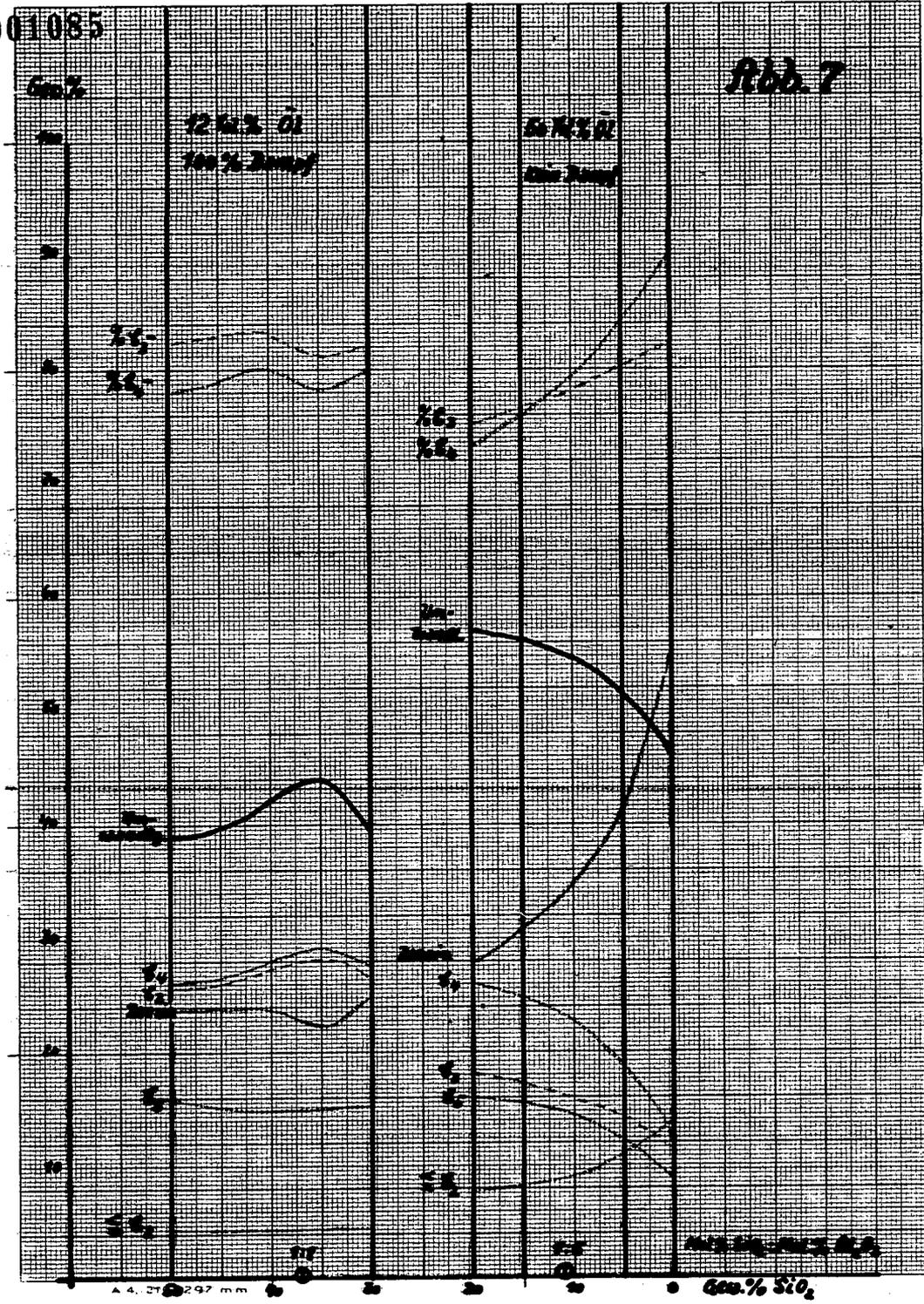
Handelt es sich jedoch darum, wie das bei unseren katalytischen Spaltversuchen gewünscht wird, vornehmlich hochungesättigte verzweigte C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe herzustellen, so müssen, wie wir oben gesehen haben, auch bei den Versuchen ohne Wasserdampfsatz Kontakte mit ganz bestimmtem SiO_2 - Al_2O_3 -Molverhältnis angewendet werden.

6.

Vergleich der Ergebnisse von Versuchen
mit und ohne Wasserdampfsatz.

In den beiden vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß man zur Herstellung von ungesättigten verzweigten C_3 - bis C_5 -

001085



A 4. 27 297 mm

Gm% SiO₂

Kohlenwasserstoffen durch katalytische Spaltung von Fischer-Dieselöl unter Verwendung von synthetischen Aluminiumhydro-silikatkontakten sowohl mit als auch ohne Wasserdampfzusatz arbeiten kann. Bei Versuchen mit Wasserdampfzusatz hatten sich dabei Kontakte mit einem SiO_2 -Gehalt von 30 - 50 %, vornehmlich ca. 35 %, bei Versuchen ohne Wasserdampfzusatz dagegen Kontakte mit einem SiO_2 -Gehalt von 5 - 15 %, vornehmlich ca. 10 %, als vorteilhaft erwiesen. Im folgenden sollen nun die Versuchsergebnisse mit diesen besten Kontakten genauer verglichen werden, um die Vor- und Nachteile des Wasserdampfzusatzes feststellen zu können.

In Abbildung 7 sind die entsprechenden günstigsten Gebiete aus den Abbildungen 4 und 5 herausgegriffen und nebeneinander gezeichnet worden. Man erkennt daraus, daß eine eindeutige Überlegenheit der einen oder anderen Fahrweise nicht besteht. Bezüglich der Höhe der Umwandlung ist zweifellos der wasserdampflose Betrieb, auch schon im Hinblick auf die etwa viermal so hohe Belastbarkeit des Kontaktes mit Einsatzprodukt, überlegen. Die C_4 -Bildung liegt bei den Wasserdampfversuchen besser, ist allerdings dort verbunden mit einer ebenso hohen, nicht ganz so erwünschten C_3 -Bildung, während die C_3 -Anteile bei den wasserdampflosen Versuchen erheblich niedriger sind. Merkwürdigerweise liegt dagegen die C_2 -Bildung bei den wasserdampflosen Versuchen im Gegensatz dazu wieder schlechter. Das Minus an C_4 - und C_3 -Bildung bei den wasserdampflosen Versuchen wird ausgeglichen durch eine höhere Benzinbildung, die jedoch nicht angestrebt wird. Die C_5 -Bildung ist bei beiden Fahrweisen praktisch gleich. Ebenso ergeben sich, wie schon erwähnt, bei den Olefinwerten keine wesentlichen Unterschiede mehr.

Greift man die Spitzenwerte beider Gebiete heraus, so kann man etwa folgende Werte vergleichen:

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

 Kontakt mit 35 Gew.-% SiO_2 Kontakt mit 10 Gew.-% SiO_2
 $\sim 1 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $\sim 1 \text{ SiO}_2 : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$
 12 % O_2 , 100 % Wasserdampf 30 % O_2 , kein Wasserdampf

Gew.-% Umwandlung	44	55
Gew.-%, bezogen auf die umgewandelten Produkte		
C_4	29	23
C_5	15	15
C_3	28	16
Benzin	22	34,5
$\cong \text{C}_2$	4,5	9
Kohlenstoff	1,5	2,5
Olefingehalt der		
C_4 -Kohlenwasserstoffe	73	73
C_5 -Kohlenwasserstoffe	78	78
C_3 -Kohlenwasserstoffe	61	78
Iso-Gehalt der C_4 -Kohlenwasserstoffe		
	40	40
Gew.-%, bezogen auf die umgewandelten Produkte		
C_4^-	23	16
C_5^-	11	11
C_3^-	23	13
$\text{C}_4^- + \text{C}_5^-$	33	29
$\text{C}_3^- + \text{C}_4^- + \text{C}_5^-$	58	41
Gew.-%, bezogen auf die umgewandelten Produkte		
$\text{C}_3^+ + \text{C}_4^+ + \text{C}_5^+$	16	13
$\cong \text{C}_2 + \text{C}_3^+ + \text{C}_4^+ + \text{C}_5^+$	21	22

Besonders wichtig sind die unteren Spalten der obigen Tabelle, hier vor allem die Werte für " $\text{C}_4^- + \text{C}_5^-$ ", weil sie ein direktes Maß für die Menge des herzustellenden Fliegerbensins vom Iso-oktantyp geben. Hier liegen die Wasserdampfversuche mit 33 %, bezogen auf die umgewandelten Produkte, nur wenig besser als die wasserdampflosen Versuche mit 29 %. Berücksichtigt man die C_3 -Olefine, bei deren Polymerisation ebenfalls ein Benzin

entsteht, das in Mischung mit dem Polymerisat der C_4 - und C_5 -Olefine einen Fliegertreibstoff normaler Qualität ergibt, so wird der Vorteil der Wasserdampfversuche größer, zumal der Anfall an Treibgas + C_5 -Paraffinen ($C_3^* + C_4^* + C_5^*$) und Kohlenwasserstoffen $\leq C_2$ bei beiden Verfahren mit 21 % bzw. 22 % etwa gleich groß ist.

Zusammenfassend läßt sich also über die Aufteilung der Spaltprodukte bei beiden Verfahren im wesentlichen folgendes sagen:

- 1) Die Menge an gebildeten C_4 - und C_5 -Olefinen (Fliegerbenzin I) ist bei den Wasserdampfversuchen nur wenig höher (33 % gegen 29 %).
- 2) die wasserdampflosen Versuche haben weniger C_3 -Olefine als die Wasserdampfversuche (13 % gegen 23 %), dafür einen vermehrten Benzinanfall (34,5 % gegen 22 %).
- 3) der Anfall an "Treibgas + C_5 -Paraffinen + $\leq C_2^*$ " ist etwa gleich groß (21 % gegen 22 %), wobei allerdings der Anteil des eigentlichen Treibgases + C_5 -Paraffinen bei den Wasserdampfversuchen höher ist (16 % gegen 13 %).
- 4) die Umwandlung ist bei den wasserdampflosen Versuchen höher (55 % gegen 44 %). Außerdem kann hier die Kontaktbelastung auf das 4-fache gegenüber den Wasserdampfversuchen gesteigert werden.

Es hängt von der Bewertung der einzelnen Komponenten ab, welchem Verfahren man endgültig den Vorteil geben wird. Im Hinblick auf die Herstellung von möglichst viel Fliegerbenzin (eingeschlossen C_3 -Polybenzin) dürften die Wasserdampfversuche zur Zeit noch gewisse Vorteile besitzen, wenn auch bezüglich der größeren Umwandlungshöhe und damit wahrscheinlich längeren Lebensdauer und der größeren Belastbarkeit der Kontakte und auch aus Gründen der Energieeinsparung die wasserdampflosen Versuche einen großen Anreiz bieten.

Wir möchten auch glauben, daß beim weiteren Studium der wasserdampflosen Versuche ein Teil der jetzigen Nachteile gegenüber den Wasserdampfversuchen noch beseitigt werden kann. So er-

scheint es, wenn man den Unterschied der Versuche mit 50 % und 100 % Kontaktbelastung betrachtet, sehr wahrscheinlich, daß bei weiterer Steigerung der Höhe der Umwandlung, hervorgerufen durch Verminderung der Kontaktbelastung von 50 % vielleicht auf 25 - 30 %, eine weitere Verschiebung der Spaltprodukte von den Benzinkohlenwasserstoffen zu den gasförmigen Bestandteilen hin, vornehmlich zur Bildung von C_4 -Kohlenwasserstoffen, eintreten wird. Damit würden sich dann vielleicht sogar noch gewisse Vorteile der wasserdampflosen Versuche auch bezüglich der Aufteilung der Spaltprodukte ergeben, weil wahrscheinlich der C_3 -Anteil nicht in dem Maße ansteigen dürfte, wie der C_4 -Anteil.

Auch durch eine weitere Entwicklung des Kontaktes mit ca. 10 Gew. % SiO_2 sind voraussichtlich noch Verbesserungen zu erzielen. Hier muß die Arbeit noch geleistet werden, die bei den Versuchen mit Wasserdampfzusatz durch ein genaues Studium des Kontaktes 1 SiO_2 : 1 Al_2O_3 im wesentlichen schon abgeschlossen ist.

7.

Weiterentwicklung des für die Versuche mit Wasserdampfzusatz günstigsten Kontaktes mit dem Molverhältnis 1 SiO_2 : 1 Al_2O_3 .

Im Abschnitt 4 dieses Berichtes waren nur Versuche mit Wasserdampfzusatz beschrieben worden, die mit Aluminiumhydroxidsilikatkontakten "normaler" Herstellung durchgeführt worden waren. Nach Beendigung der in den vorigen Abschnitten erörterten Vergleichsversuche wurde nun versucht, zunächst den Spitzenkontakt für die Versuche mit Wasserdampfzusatz, den Kontakt mit dem Mol-Verhältnis 1 SiO_2 : 1 Al_2O_3 in seiner Wirkung noch zu steigern.

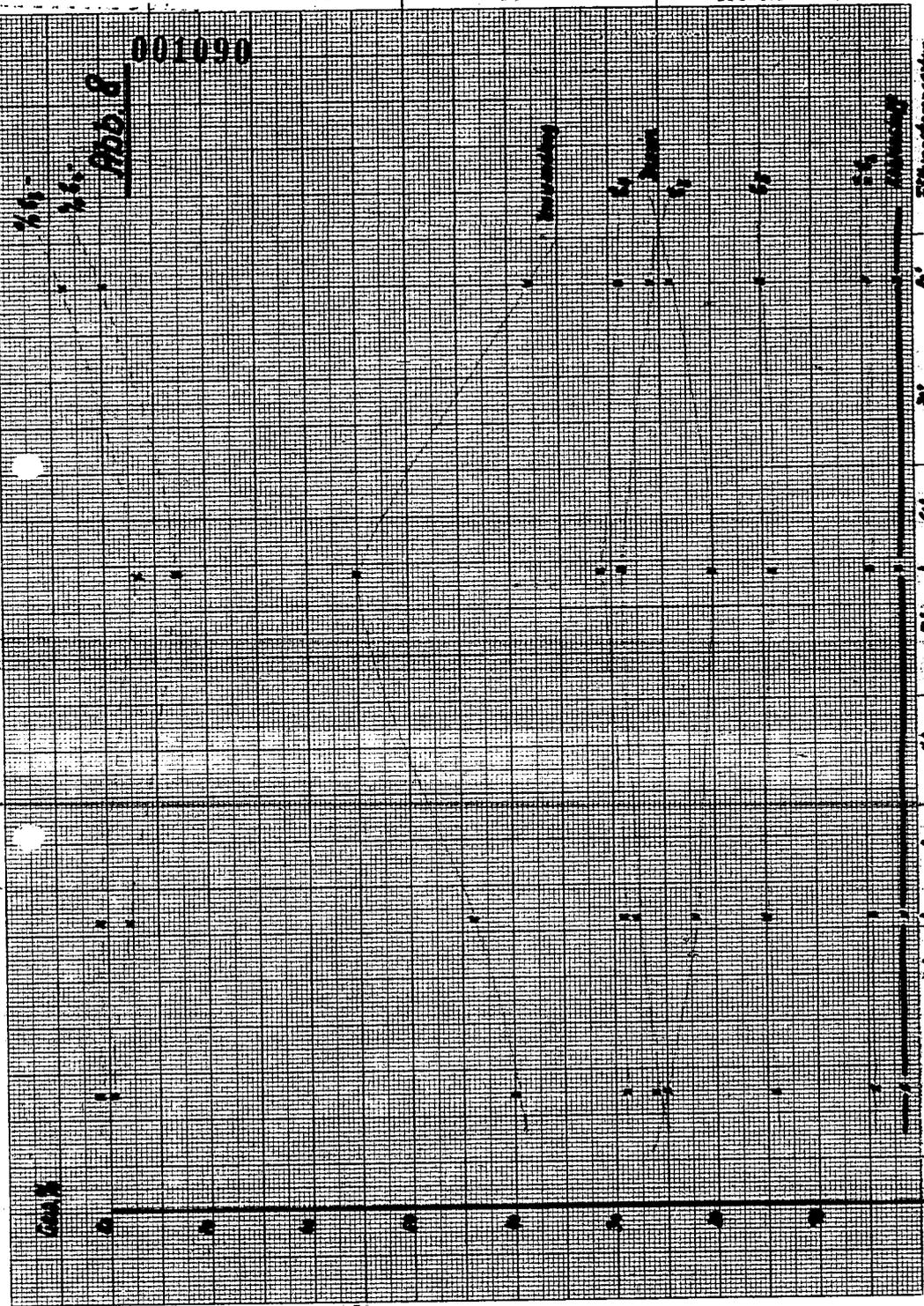
Überraschenderweise ergab sich hier schon ein verhältnismäßig großer Effekt durch Veränderung der Fällungstemperatur unter Beibehaltung der übrigen Herstellungsmethode. In Abbildung 8

001090

Prob 8

1/11

1/11



Füllungsparameter

Hand. 7-11e

Hand. 9-96

Hand. 4-8

Hand. 10-16

sind die Mittelwerte der zwischen 100 und ca. 400 Reaktionen Kontaktalter mit den Kontakten C₅₀ Herstellung 4 - 8 (25° Fällungstemperatur), C₅₀ Herstellung 10 und 16 (10° Fällungstemperatur), C₅₀ Herstellung 9 und 9b (55° Fällungstemperatur) und C₅₀ Herstellung 11 und 11a (80° Fällungstemperatur) durchgeführten Versuche eingetragen. Man erkennt ein deutliches Maximum der Kontaktaktivität bei ca. 55° Fällungstemperatur, während sowohl bei niedrigerer als auch bei höherer Fällungstemperatur Kontakte mit schlechterer Aktivität entstehen. Die Aufteilung der Spaltprodukte ist nicht sehr verschieden, man beobachtet wieder einen Anstieg der C₃- und C₄-Werte und einen Abfall der Benzolwerte bei steigender Umwandlungshöhe. Ähnlich wie bei den Versuchen mit Granosil-Kontakt besteht auch anscheinend, zumindestens bei wenig gealterten Kontakten, eine Abhängigkeit der Olefinwerte der Gasolkohlenwasserstoffe von der Höhe der Umwandlung. Der bei 55° gefällte Kontakt C₅₀, Herstellung 9, gibt in der 100. bis 400. Reaktion bei 55 % Umwandlung im Mittel nur 73 % C₄-Olefins und 77 % C₃-Olefins, im Vergleich zum "normalen" Kontakt C₅₀, Herstellung 4 - 8 (55° Fällungstemperatur), der bei 44 % Umwandlung 78 % C₄-Olefins und 81 % C₃-Olefins brachte. Trotzdem dürfte der bei 55° gefällte Kontakt eine erhebliche Verbesserung darstellen, da er, wie aus Abbildung 9, in der der Alterungsverlauf von C₅₀, Herstellung 9, und von C₅₀, Herstellung 4 - 8, verglichen ist, zu erkennen ist, nicht nur zu Anfang, sondern über viele weitere hundert Stunden eine höhere Aktivität beibehält und von der 400. bis 1300. Reaktion im Mittel dabei einen C₄-Olefingehalt von 79 % und einen C₃-Olefingehalt von 80 % ergibt.

Eine ähnliche Verbesserung der Kontaktaktivität, wie sie durch die Steigerung der Fällungstemperatur von ca. 25° auf ca. 55° hervorgerufen werden kann, ist auch durch die im 3. Abschnitt dieses Berichtes schon näher beschriebene Ammonitrat-Behandlung des "normalen", bei 25° gefällten Kontaktes C₅₀ zu erzielen (C₆₇). Obwohl der Alkaligehalt durch die Ammonitratkochen nicht verändert wird, tritt eine Aktivierung des Kontaktes ein. Die Umwandlung liegt in den ersten 400 Reaktionen im Mittel bei 59 Gew. %, die Aufteilung der Spaltprodukte

ähnelt, wie aus der weiter unten aufgeführten Tabelle zu ersehen ist, den Werten von C₅₀. Der Olefingehalt der C₄-Kohlenwasserstoffe ist, wie bei C₅₀ Herstellung 9, infolge der hohen Umwandlung mit 72 % zunächst etwas tief, steigt aber von der 400. bis 1400. Reaktion auf 81 % an. Der Alterungsverlauf entspricht, wie man aus der Darstellung der Abbildung 9 erkennen kann, dem des Kontaktes C₅₀ Herstellung 9, wie überhaupt der Kontakt C₆₇ in seinen Eigenschaften praktisch mit dem bei 55^o gefällten Kontakt C₅₀ identisch ist.

Bei dem Kontakt C₇₀ wurde statt einer Ammonitrat- eine Ammonchromatbehandlung durchgeführt. Der fertige Kontakt hatte einen Chromoxydgehalt von etwa 2 %. Wie die folgende Tabelle zeigt, ist wiederum eine Aktivierung des Kontaktes C₅₀, Herstellung 4 - 8, eingetreten. Anscheinend ist auch durch den Chromgehalt bei dem wenig gealterten Kontakt eine zusätzliche Olefinbildung eingetreten, die C₄-Kohlenwasserstoffe haben von der 100. bis 400. Reaktion 80 % Olefingehalt, der gealterte Kontakt gibt jedoch keine höheren Olefinwerte mehr. Gegenüber C₅₀, Herstellung 9, oder C₆₇ bedeutet daher C₇₀ keinen Fortschritt.

Kontakt	C ₅₀ Herstellung 4-8	C ₅₀ Herstellung 9,9b		C ₆₇	C ₇₀		C ₇₈	
Alter in Reaktionen	100-400	100-400	400-1300	100-400	400-1400	100-400	400-200	100-400
Gen. % Umwandlung	44	55	45	50	48	55	40	53
Gen. %, bezogen auf die ungesättigten Produkte:								
C ₄	29	31	29	27	28	28	27	27
C ₅	15	14	15	15	13	14	15	11
C ₃	28	29	31	28	29	30	27	30
Benzin	22	20	19	24	23	21	25	22
≤ C ₂	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	5	4	6
Kohlenstoff	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2	2	4
Olefingehalt der								
C ₄ -Kohlenwasserstoffe	78	72	79	72	81	80	81	72
C ₃ -Kohlenwasserstoffe	81	77	80	80	82	80	82	78

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Helfen

Eine geringe Steigerung hat bei C₇₀ die Kohlenstoffbildung erfahren. Das ist sogar erwünscht, geben doch die synthetischen Kontakte mit ca. 0,7 - 0,8 Gew. % Kohlenstoff, bezogen auf den Einsatz, weniger Kohlenstoff als die Granosil-Kontakte, die mit 1,5 - 1,8 Gew. % Kohlenstoff, bezogen auf den Einsatz, gerade soviel Kohlenstoff bringen, wie es für die Aufrechterhaltung des Wärmeausgleiches zwischen Reaktion und Regenerierung beim normalen Betrieb notwendig ist (vgl. "Erster und Zweiter Bericht über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LF-Versuchsanlage). Gemessen an dieser Kohlenstoffmenge bringt allerdings der chromhaltige Kontakt C₇₀ immer noch zu wenig Kohlenstoff. Es mußte daher eine Möglichkeit geschaffen werden, den Kohlenstoffgehalt der synthetischen Kontakte in der gewünschten Höhe einstellen zu können. Das ist mit der Herstellung des Kontaktes C₇₈ (vgl. Abschnitt 3 dieses Berichtes), der einen Eisenoxydgehalt von 1,6 % besitzt, gelungen. Wie aus der obigen Tabelle zu erkennen ist, liegt hier der Kohlenstoffwert bei 4 %, das sind 2,1 Gew. % Kohlenstoff, bezogen auf den Einsatz. Es wird sicher möglich sein, durch Verändern des Eisenoxydgehaltes verschiedene Kohlenstoffwerte einzustellen. Die übrigen Werte sind durch den Eisenoxydsatz nicht wesentlich beeinflusst. Wohl infolge der gestiegenen Umwandlungshöhe (55 % statt 44 %) liegt der Olefingehalt zunächst bei 72 statt, wie üblich, bei 78 %, doch dürfte wohl, ähnlich wie bei C₅₀, Herstellung 9, und C₆₇, bei gealterten Kontakten dieser Unterschied verschwinden.

Zusammenfassend ist über die Weiterentwicklung des Kontaktes 1 SiO₂ : 1 Al₂O₃ (C₅₀) für Versuche mit Wasserdampfsatz zu sagen, daß durch eine Behandlung mit Ammonitrat oder einfacher lediglich durch eine Erhöhung der Fällungstemperatur von 25° auf 55° eine erhebliche Steigerung der Kontaktaktivität erreicht werden kann, wobei die Aufteilung der Spaltprodukte sogar noch etwas mehr in die von uns gewünschte Richtung gelenkt wird und die in den ersten 400 Reaktionen wohl durch die gesteigerte Umwandlung hervorgerufene Verringerung der Olefinwerte der Gasolkohlenwasserstoffe nach dieser Zeit wegfällt. Weiter ist es durch Tränken des halbfertigen Kontaktes mit

geeignet konzentrierten Eisennitratlösungen möglich, die Kohlenstoffbildung auch bei den synthetischen Kontakten so zu erhöhen, wie es für die Durchführung unseres "adiabatischen" katalytischen Spaltverfahrens notwendig ist.

8.

Vergleich der Wirkungsweise von synthetischen Aluminiumhydro-silikatkontakten und Granosil.

Während also die Entwicklung des für Versuche mit Wasserdampfzusatz geeigneten synthetischen Aluminiumhydro-silikatkontaktes heute schon zu einem gewissen Abschluß gekommen ist, ist bei den Versuchen ohne Wasserdampfzusatz, wie am Schluß des 6. Abschnittes dieses Berichtes ausgeführt wurde, sowohl in der Kontaktentwicklung als auch in der Festlegung der günstigsten Versuchsbedingungen noch manche Verbesserung zu erwarten. Es kann daher über die Wirkungsweise der synthetischen Kontakte heute noch kein endgültiges Urteil abgegeben werden. Trotzdem erscheint es zweckmäßig, auch jetzt schon einmal einen Vergleich der Versuchsergebnisse mit synthetischem Kontakt und der im Laboratorium und im halbtechnischen Betrieb erreichten Versuchsergebnisse mit Granosil-Kontakt zu ziehen.

Über die mit Granosil-Kontakt erhaltene Aufteilung der Spaltprodukte geben der "Zweite Bericht über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage" und der Bericht "Laboratoriumsmäßige Untersuchung der Spaltaktivität verschiedener Bleicherdemuster von der Bleichton-Gesellschaft, München" (J.-Nr. 43/6/4) Auskunft. Als Mittelwerte können daraus etwa die folgenden Zahlen entnommen werden:

	<u>LT-Versuche</u>		<u>Laborversuche</u>
	520°	500°	500°
C ₄	26	26	25
C ₅	19	19	17
C ₃	24	24	21

	LT-Versuche		Laborversuche
	520°	500°	500°
Benzin	17	21	25
SC ₂	10	6	6
Kohlenstoff	4	4	6
% C ₄ -	92	90	89
% C ₃ -	92	91	90

Für den Vergleich mit synthetischen Kontakten sollen im folgenden die Werte der Laboratoriumsversuche herangezogen werden.

Für die Aufteilung der Spaltprodukte bei synthetischen Kontakten können die Zahlen aus der Tabelle auf Seite 20 dieses Berichtes genommen werden, da die mit dem aktiveren Kontakt C₅₀, Herstellung 9, erhaltenen Werte, wie aus der Tabelle auf Seite 24 zu erkennen ist, bei gealtertem Kontakt praktisch identisch mit den Anfangswerten von C₅₀, Herstellung 4 - 8, sind.

Die Kohlenstoffwerte der synthetischen Kontakte liegen wesentlich niedriger als die der Granosil-Kontakte. Da es aber aus Gründen des Wärmehaushaltes notwendig ist, die Kohlenstoffbildung bei den synthetischen Kontakten zu erhöhen, sind in der nachfolgenden Tabelle die Werte über die Aufteilung der Spaltprodukte ohne Berücksichtigung der Kohlenstoffbildung angegeben.

Gew. %, bezogen auf die ungesättigten Produkte	12 % O ₂ , 100 % Dampfzugabe	50 % O ₂ , keine Dampfzugabe	12 % O ₂ , 100 % Dampfzugabe
	Kontakt 1 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃	Kontakt 1 SiO ₂ : 5 Al ₂ O ₃	Kontakt Granosil
C ₄	29,5	23,8	26,6
C ₅	15,2	15,4	18,1
C ₃	28,5	16,4	22,4
Benzin	22,3	35,4	28,8
≤ C ₂	4,6	9,2	6,4
Olefingehalt der			
C ₄ -Kohlenwasserstoffe	79	79	88
C ₅ -Kohlenwasserstoffe	73	73	85
C ₃ -Kohlenwasserstoffe	81	78	90

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Helfen

Gew. %, bezogen auf die ungeschmolzenen Produkte	12 % O ₂ , 100 % Dampfzugabe	90 % O ₂ , keine Dampfzugabe	12 % O ₂ , 100 % Dampfzugabe
	Kontakt 1 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃	Kontakt 1 SiO ₂ : 5 Al ₂ O ₃	Kontakt Granosil
C ₁	23,3	18,6	23,7
C ₂	11,1	11,3	15,4
C ₃	23,1	12,6	20,2
C ₄	34,4	29,9	38,1
C ₅	57,5	42,7	59,3
C ₆	15,7	12,7	7,8
C ₇	20,3	21,9	14,2

Aus den oberen Spalten der Tabelle ergibt sich, daß die Granosil-Werte etwa in der Mitte zwischen den Versuchen mit synthetischem Kontakt mit und ohne Wasserdampfzusatz liegen. Wenn man sich an das in Abschnitt 6 dieses Berichtes Gesagte erinnert, so erscheinen die Wasserdampfversuche mit synthetischem Kontakt auch den Versuchen mit Granosil überlegen und es ist zu hoffen, daß später auch die Versuche ohne Wasserdampfzusatz gleiche, wenn nicht sogar noch bessere Ergebnisse bringen werden als die Granosil-Versuche. In einem Punkt allerdings sind die synthetischen Kontakte bisher immer noch schlechter: die Olefinwerte der Gasolkohlenwasserstoffe liegen um etwa 10 % niedriger. Damit verschieben sich aber auch die Werte der unteren Spalte der obigen Tabelle zu Ungunsten der synthetischen Kontakte. Der Unterschied ist teilweise zwar nicht besonders groß, so würde zum Beispiel der Anfall an Fliegertreibstoff von B₄-Qualität bei synthetischen Kontakten mit Dampfzugabe und Granosil fast gleich groß werden, doch ist dafür bei dem synthetischen Kontakt auch der Anfall an Treibgas größer.

Es müßte also gelingen, die Olefinbildung der synthetischen Kontakte noch zu erhöhen, sei es durch Zusatz anderer Metallverbindungen zum Kontakt, sei es durch geeignete Maßnahmen bei der Versuchsdurchführung. Ein kleiner Schritt auf diesem Wege ist bereits durch einige bei 520° durchgeführte Versuche mit Wasserdampfzusatz und Kontakt C₅₀ getan. Bei Granosil-Kontakt

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

bringt eine Temperatursteigerung von 500 auf 520°, wie aus der Tabelle auf Seite 27 zu ersehen ist, eine Erhöhung der C₄-Olefinwerte nur noch um 2 - 3 Punkte, beim synthetischen Kontakt sind jedoch Steigerungen von ca. 6 Punkten erreicht worden. Es ist also zu erwarten, daß die C₄-Olefinwerte zum Beispiel von 79 auf ca. 85 % ansteigen werden und damit den Granosil-Werten von ca. 90 % schon wesentlich näher rücken.

Während also die synthetischen Kontakte bezüglich der Aufteilung der Spaltprodukte zwar in einigen Punkten bessere Werte als die Granosil-Kontakte geben, wegen des bisher immer noch etwas geringeren Olefingehaltes der Gasolkohlenwasserstoffe andererseits aber auch gewisse Nachteile besitzen, bestehen zwei Tatsachen, die eine eindeutige Überlegenheit der synthetischen Kontakte gegenüber den natürlichen Kontakten verursachen, und zwar sind das 1. die bedeutend höhere Aktivität der synthetischen Kontakte und 2. die Möglichkeit, synthetische Kontakte auch ohne Wasserdampfzusatz fahren zu können.

Die Vorteile, die sich durch die mit synthetischem Kontakt durchgeführten Versuche ohne Wasserdampfzusatz gegenüber den Wasserdampfversuchen ergeben, bestehen, wie am Schluß des 6. Abschnittes dieses Berichtes ausgeführt wurde, neben einer durch das Weglassen des Wasserdampfes verursachten Energieeinsparung, vor allem in der größeren Belastbarkeit des Kontaktes mit Einsatzprodukt bei gleichzeitiger noch höherer Aufspaltung. Mit Granosil-Kontakt ist es dagegen wegen der bedeutenden Erniedrigung der Olefinwerte nicht möglich, ohne Wasserdampfzusatz zu fahren.

Aber auch bei Versuchen mit Wasserdampfzusatz geben die synthetischen Kontakte, wie aus der Darstellung der Abbildung 9 klar zu erkennen ist, eine weitaus höhere Aufspaltung als die Granosil-Kontakte. In Abbildung 9 sind in Abhängigkeit vom Kontaktalter (Anzahl der Reaktionen) die Werte für "Gew. % Umwandlung" eingetragen. Die beiden gestrichelten schwarzen Geraden geben den Alterungsverlauf der Granosil-Kontakte im halbertechnischen Betrieb der LT-Anlage für eine Reaktionstemperatur von 520° an,

001008

Abb. 9

Gew. %

80

70

60

50

40

30

20

10

mm 300

400

500

600

700

800

900

1000

1100

1200

1300

1400

1500

1600

1700

1800

1900

2000

653 (ohne Dampf)

650 H 4-8

650 LT (normal)

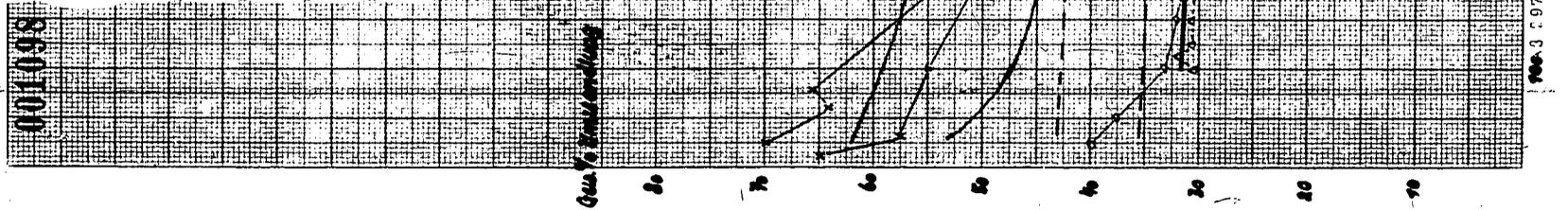
650 Lohr (normal)

650 H 4-8

650 LT (normal)

650 LT (normal)

650 (normal)



wobei die obere Gerade die besten und die untere Gerade die schlechtesten Werte darstellt (vgl. "Zweiter Bericht über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage" Abbildung 2). Für eine Temperatur von 500° sind zwei Alterungskurven bis zu 400 Reaktionen eingetragen. Betriebs- und Laboratoriumswerte stimmen hier recht gut überein. In Anlehnung an die beiden Geraden der LT-Versuche ist der vermutliche weitere Alterungsverlauf der 500°-Versuche mit Granosil durch die unterste schwarze Gerade gegeben. Ferner sind in Abbildung 9 der mittlere Alterungsverlauf der Kontakte C₅₀, Herstellung 4 - 8 (1 SiO₂ : 1 Al₂O₃, Fällungstemperatur 25°) bis zu 500 Reaktionen, der Alterungsverlauf des Kontaktes C₅₀, Herstellung 9 (1 SiO₂ : 1 Al₂O₃, Fällungstemperatur 55°) bis zu 1300 Reaktionen und des Kontaktes C₆₇ (1 SiO₂ : 1 Al₂O₃, Ammonitratbehandlung) bis zu 1400 Reaktionen eingezeichnet. Als bester synthetischer Kontakt für Wasserdampfversuche kann wohl der Kontakt C₅₀, Herstellung 9, gelten. Sein Alterungsverlauf ist, ebenso wie auch für die übrigen synthetischen Kontakte, von etwa 200 Reaktionen an ziemlich gleichmäßig und kann etwa durch die obere schwarze Gerade bezeichnet werden. Sie hat praktisch die gleiche Neigung wie die Granosil-Gerade, der Aktivitätsabfall der synthetischen und der natürlichen Kontakte dürfte also etwa der gleiche sein. Zu berücksichtigen ist aber, daß die absolute Umwandlungshöhe bei dem synthetischen Kontakt fast 20 Punkte höher liegt. Das bedeutet, daß erst nach ca. 3500 Reaktionen, das ist nach fast fünf Monaten Betriebszeit, die Anfangsumwandlung des Granosil-Kontaktes erreicht wird. Setzt man, wie im "Zweiten Bericht über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage" dargelegt wurde, die Lebensdauer des Granosil-Kontaktes mit vier Monaten ein, so könnte man die Lebensdauer des synthetischen Kontaktes 1 SiO₂ : 1 Al₂O₃ für Versuche mit Wasserdampfsatz mit voraussichtlich neun Monaten veranschlagen.

Als oberste Kurve ist in Abbildung 9 noch der Alterungsverlauf des synthetischen Kontaktes C₅₃ (1 SiO₂ : 5 Al₂O₃, Fällungstemperatur 25°) eingetragen. Trotz der etwa viermal so hohen Kontaktbelastung im Vergleich zu den Wasserdampfversuchen liegt bei diesem ohne Wasserdampfsatz mit C₅₃ durchgeführten

Versuch die Umwandlungshöhe noch um etwa 5 Punkte höher als bei den besten Wasserdampfversuchen. Das bedeutet, wie man graphisch leicht ermitteln kann, eine weitere Verlängerung der Kontaktlebensdauer um ein bis zwei Monate, sodaß also als Lebensdauer des synthetischen Kontaktes 1 SiO₂ : 5 Al₂O₃ für Versuche ohne Wasserdampfzusatz zehn bis elf Monate eingesetzt werden können, vorausgesetzt, daß der weitere Alterungsverlauf dieselbe Neigung beibehält wie zu Anfang. Hier liegen leider zur Zeit nur Alterungsversuche bis zu 400 Reaktionen vor, sodaß die obigen Zahlen nur mit allem Vorbehalt angegeben werden können. Überhaupt müssen natürlich die Prüfungen der Lebensdauer der synthetischen Kontakte durch halbtechnische Versuche in der LT-Anlage bestätigt werden.

9.

Zusammenfassung

Für die Durchführung unseres katalytischen Spaltverfahrens, das aus Produkten der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese vornehmlich verzweigte ungesättigte C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffe herstellen soll, aus denen durch Polymerisation und Hydrierung Fliegetreibstoffe aufgebaut werden sollen, wurden bisher im halbtechnischen Betrieb der LT-Anlage nur Granosil-Kontakte verwendet. Es bestand jedoch der Wunsch, synthetische Kontakte mit größerer Aktivität und Lebensdauer zu entwickeln.

Zu diesem Zwecke wurde eine Laboratoriumsapparatur gebaut, mit der es möglich ist, mit geringen Kräften Daueraktivitätsprüfungen einer größeren Anzahl von Kontakten durchzuführen, wobei die erhaltenen Versuchsergebnisse bei gleichem Kontakt mit den Ergebnissen der halbtechnischen LT-Versuche identisch sind.

Als Kontakte wurden weitporige Aluminiumhydroxylsilikatkontakte mit verschiedenem SiO₂-Al₂O₃-Molverhältnis hergestellt. Die Patentsituation wird kurz besprochen.

Im Gegensatz zu Veröffentlichungen der Patentliteratur besteht beim Arbeiten unter Bedingungen, die für unser Verfahren als besonders vorteilhaft gefunden wurden (500° , geringe Kontaktbelastung, hohe Wasserdampfzugabe), eine starke Abhängigkeit der Kontaktwirksamkeit vom Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Als scharf ausgeprägtes Maximum ergibt sich ein Kontakt mit dem Molverhältnis von $1 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Während mit Granosil-Kontakt die katalytische Spaltung ohne Wasserdampfzusatz wegen der erheblichen Verringerung der Olefinbildung nicht durchzuführen ist, ist dies mit synthetischem Aluminiumhydrosilikatkontakt mit 5 - 15 Gew. % SiO_2 ohne Einbuße im Olefingehalt möglich. Als besonders günstig erweist sich ein Kontakt mit dem Molverhältnis $1 \text{ SiO}_2 : 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Der Vorteil der wasserdampflosen Versuche liegt neben einer Energieeinsparung vor allem in der höheren Belastbarkeit des Kontaktes mit Einsatzprodukt. Bisher sind allerdings die Versuche ohne Wasserdampfzusatz bezüglich der Aufteilung der Spaltprodukte den Wasserdampfversuchen noch nicht ganz ebenbürtig, es besteht jedoch Grund zu der Annahme, daß hier noch Verbesserungen erzielt werden können.

Durch Behandlung des Kontaktes $1 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ mit Ammonitrat oder einfacher lediglich durch eine Erhöhung der Fällungstemperatur von 25° auf 55° kann die Aktivität dieses Spitzenkontaktes für die Versuche mit Wasserdampfzusatz noch erheblich gesteigert werden.

Die synthetischen Kontakte geben weniger Kohlenstoff, als für die Steuerung des Wärmehaushaltes unseres "adiabatischen" Spaltverfahrens notwendig ist. Es besteht jedoch die Möglichkeit, durch Einbau eines bestimmten Eisenoxydgehaltes in den Kontakt die gewünschte Kohlenstoffbildung einzustellen.

Im Vergleich zu den mit Granosil-Kontakten erzielten Ergebnissen ist die Aufteilung der Spaltprodukte bei den synthetischen Kontakten zum Teil vorteilhafter, wegen der um etwa 10 % niedri-

geren Olefingehalte der C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe ist jedoch der synthetische Kontakt, im ganzen gesehen, bisher noch etwas unterlegen. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 500° auf 520° ist bei den synthetischen Kontakten eine Steigerung der Olefingehalte um ca. 5 % zu erzielen. Es muß versucht werden, durch geeignete Zusätze zum Kontakt die Olefinbildung noch weiter zu verstärken. Ein Chromoxydsatz ergibt im Dauerbetrieb hier keinen Fortschritt.

Die Aktivität der synthetischen Kontakte ist im Vergleich zum Granosil-Kontakt erheblich verbessert. Der Abfall der Aktivität beim Altern des Kontaktes ist bei beiden Kontakten etwa gleich stark. Unter Zugrundelegung einer Lebensdauer von vier Monaten für den Granosil-Kontakt läßt sich für die synthetischen Kontakte eine Lebensdauer von neun bis elf Monaten veranschlagen.

Die Entwicklung der synthetischen Kontakte ist noch nicht abgeschlossen, vor allem müssen noch die Versuche ohne Wasserdampfzusatz, die eine große technische Bedeutung haben können, fortgesetzt werden. Nach Beendigung dieser Laboratoriumsuntersuchungen sollten dann die Versuchsergebnisse im halbertechnischen Betrieb der LT-Anlage nachgeprüft werden.

H. M. M.