

## Zusammenfassung

der in dem "Ersten und Zweiten Bericht über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage" mitgeteilten Ergebnisse.

Die den katalytischen Spaltversuchen gestellte Aufgabe war die Herstellung von Fliegerbenzin aus den Primärprodukten der Fischer-Tropsch-Synthese. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Erdölprodukte ist es, wie in Laboratoriumsversuchen festgestellt wurde, nicht möglich, die Produkte der Fischer-Synthese durch eine katalytische Spaltung direkt zu hochwertigen Treibstoffen aufzuarbeiten. Der von uns eingeschlagene Weg geht daher so, daß die über  $90^{\circ}$  bzw. über  $160^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoffe der Primärsynthese zunächst in kleine Bruchstücke, vornehmlich in stark ungesättigte verzweigte  $C_3$ - bis  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe zerlegt werden, aus denen dann durch Polymerisation über Phosphorsäurekontakt, und anschließende Hydrierung hauptsächlich höchstwertige Fliegetreibstoffe hergestellt werden. Daneben entstehen Autobenzin, Treibgas und Spaltgas. Da der Prozeß über den Abbau in kleinere Spaltstücke geleitet wird, ist die Ausbeute und Qualität der erhaltenen Produkte weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung und Qualität der Ausgangsprodukte. Im allgemeinen wird man die über  $160^{\circ}$  siedenden Produkte der Primärsynthese zur katalytischen Spaltung einsetzen. Es ist aber auch möglich, die Kohlenwasserstoffe von  $C_6$  bzw.  $C_7$  an aufwärts katalytisch zu spalten. Hierbei tritt vornehmlich eine Mittenspaltung der Moleküle ein, sodaß zum Beispiel  $C_6$  in 2  $C_3$ ,  $C_7$  in  $C_3$  und  $C_4$ , und  $C_8$  in 2  $C_4$  gespalten wird. Mit abnehmender C-Zahl des Einsatzproduktes wird allerdings die Höhe der Aufspaltung kleiner. Es wird daher im allgemeinen wohl nur ratsam sein, Kohlenwasserstoffe von  $C_8$  an aufwärts in die Spaltung einzusetzen, wobei man zweckmäßig  $C_8C_9$ -Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe über  $C_9$  getrennt unter verschiedenen Bedingungen spalten wird. (1. Bericht: Abschnitt  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ; Abbildung 22, 23, 24.)

Nicht nur Produkte der Primärsynthese können auf diese Weise aufgearbeitet werden, sondern auch Benzine und Öle anderer Herkunft. So ist es zum Beispiel möglich, die Restbenzine aus der Schmierölsynthese oder "Polyenden" aus der Polymerisation der  $C_3$ - bis  $C_5$ -Olefine mit gleicher Ausbeute katalytisch zu spalten, also Produkte zu verarbeiten, die einer anderen Verwendung unter Umständen kaum zugeführt werden können. (1. Bericht; Abschnitt C<sub>11</sub>.)

Das von uns ausgearbeitete Verfahren der katalytischen Spaltung unterscheidet sich von den in der Erdölindustrie üblichen Verfahren aber nicht nur, wie oben dargelegt, in chemischer Hinsicht, sondern ist auch in der technischen Durchbildung wesentlich verschieden. Während die amerikanischen katalytischen Spaltverfahren das Problem der Beherrschung der Wärmebewegungen bei endothermer Reaktion und exothermer Regenerierung so gelöst haben, daß sie entweder den Kontakt in enge, von außen beheizte Rohre geben und die Wärme durch die Rohrwand zu- und abführen, oder in das Kontaktbett ein kompliziertes System von mit Salzschnitzeln durchflossenen Rohren einbauen und den Wärmetransport mit der Salzschnitzel durchführen (Houdry), oder gar mit bewegtem Kontakt arbeiten, also einen technisch recht komplizierten Prozeß anwenden, benutzen wir den Kontakt selbst als unmittelbaren Wärmeüberträger. Durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen gelingt es, auf dem Kontakt während der Reaktionsperiode immer gerade soviel Kohlenstoff abzuscheiden, daß bei seiner Verbrennung in der anschließenden Luftregenerierperiode die Menge an Wärme entsteht, die in der Reaktionsperiode verbraucht wird. Der Kontakt dient als Wärmespeicher. Er erwärmt sich in der Regenerierperiode im Mittel um 50 - 60° und kühlt sich in der Reaktionsperiode um den gleichen Betrag ab. Es ist nicht notwendig, Wärme zu- oder abzuführen, es müssen lediglich die eintretenden Produkte, wie Öl, Wasserdampf, Luft, auf die Temperatur der obersten Kontaktschicht aufgewärmt werden. Die erforderliche Reaktionswärme wird durch den Prozeß selbst, und zwar durch den abgeschiedenen Kohlenstoff gedeckt. Da der Wärmeaustausch unmittelbar im Kontaktbett selbst erfolgt, ist die beste Ausnutzung der Kohlenstoffverbrennungswärme gewährleistet. Vor allem aber wird die technische Ausführung des Verfahrens dadurch ganz wesentlich vereinfacht.

Die Grundlage für diese einfache Form der Wärmesteuerung ist durch die besondere Art der Kohlenstoffabscheidung gegeben. Wie in den Abbildungen 11 und 12 des "Ersten Berichtes" dargestellt, verläuft die Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit von der Länge der Reaktionsperiode derart, daß schon in den ersten 10 - 15 Min. die größte Menge des Kohlenstoffs gebildet wird und dann nur noch eine langsam ansteigende Kohlenstoffabscheidung auftritt. Bricht man also die Reaktionsperiode zu verschiedenen Zeiten ab, so wird es, da die Wärmeverbrauchskurve ziemlich gleichmäßig mit der Reaktionszeit ansteigt, Punkte geben, in denen bei der Kohlenstoffverbrennung mehr Wärme entsteht als bei der Reaktion verbraucht wird, und umgekehrt. Bei einem ganz bestimmten Punkt aber besteht Wärmeausgleich, unter den sonst üblichen Bedingungen z.B. bei einer Reaktionszeit von 40 Min. Wird dieser Punkt zunächst nicht ganz genau eingestellt, wird z.B. etwas zu kurze Zeit gefahren, so steigt durch den Wärmeüberschuß die Reaktortemperatur etwas an. Bei der höheren Temperaturlage ergibt sich aber auch eine höhere Umwandlung. Es wird mehr Wärme verbraucht. Die Kohlenstoffbildung ist aber nur sehr wenig von der Höhe der Umwandlung abhängig, sodaß bei einer etwas höheren Temperatur und größeren Umwandlung das System ins Gleichgewicht kommt. Bei zu falscher Einstellung der Reaktionszeit sinken selbstverständlich die Reaktortemperaturen entweder zu tief ab, sodaß die Spaltung nicht mehr richtig arbeitet, oder sie steigen zu hoch an, sodaß ebenfalls die Reaktion gestört wird und außerdem Schädigungen des Kontaktes und des Reaktors eintreten würden. Das "Hochgehen" und "Absinken" der Temperaturlage geschieht aber nicht plötzlich, sondern im Verlauf mehrerer Reaktionen, sodaß man durch Beobachtung des Temperaturbildes und geeignete Veränderung der Länge der Reaktionsperiode jeweils die gewünschte Temperaturlage einstellen kann. Man kann auch gegebenenfalls die Dauer der Reaktionsperiode konstant lassen und durch Veränderung der Kontaktbelastung dieselbe Wärmesteuerung bewirken. Das vorstehend geschilderte Verfahren arbeitet absolut zuverlässig. In der Versuchsanlage traten während der gesamten Betriebszeit von etwa zwei Jahren keinerlei Schwierigkeiten in dieser Richtung auf. (1. Bericht: Abschnitt C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, Abbildung 11, 12 und 13.)

Die technische Ausführung des Verfahrens ist durch den Fortfall irgendwelcher Einrichtungen zur Wärmesteuerung recht einfach. Die Reaktoren sind große, aus Sirostal verfertigte Töpfe (in der Versuchsanlage 1 m Durchmesser 2 m Höhe, in der Großanlage vorgesehen 3 m Durchmesser 2 m Höhe) ohne besondere Einbauten, die mit Kontakt gefüllt werden. Öleinsatzprodukt und Wasserdampf - der Zusatz von Wasserdampf ist zur Erzielung hoher Olefingehalte der Gasolkohlenwasserstoffe erforderlich - werden, auf die Temperatur der obersten Kontaktschicht vorgewärmt, von oben nach unten durch den Kontakt geleitet und anschließend kondensiert und fraktioniert. Das nicht aufgespaltene Produkt wird erneut in die Spaltung eingesetzt und vollständig aufgearbeitet. Die Kontaktbelastung beträgt üblicherweise 12 Vol. %, d.h. 12 l flüssiges Einsatzprodukt auf 100 l Kontakt, die Wasserdampfzugabe schwankt von 50 - 100 %, bezogen auf den Öleinsatz, d.h. 50 - 100 l Wasser = 50 - 100 kg Wasserdampf auf 100 l Öleinsatz. Nach Beendigung der Reaktion wird kurz mit Wasserdampf gespült und dann wird ebenfalls auf Reaktionstemperatur vorgewärmte Luft von oben nach unten durch den Kontakt geleitet. Die Menge der Luft wird so bemessen, daß sich im Reaktor eine Strömungsgeschwindigkeit (gerechnet auf den leeren Raum) von 20 cm/Sek. einstellt. Nach abermaliger kurzer Dampfpfüllung beginnt die neue Reaktionsperiode. Die Zeiten sind etwa folgende:

40	Min.	Reaktion
5	"	Dampf
<del>15</del>	<del>"</del>	<del>Luft</del>
2	"	Dampf

sodaß das Verhältnis von Reaktion zu Regenerierung sich wie 2 : 1 verhält. In der geplanten Großanlage sind drei Gruppen von Reaktoren vorgesehen, von denen zwei Gruppen auf Reaktion, eine Gruppe auf Regenerierung stehen. Es ist also ein kontinuierlicher Prozeß geplant, im Gegensatz zu der diskontinuierlichen Arbeitsweise der Versuchsanlage. Über die technischen Einzelheiten der Versuchsanlage geben die Abschnitte A und B 1 - 5 des 1. Berichtes Aufschluß.

Die Art der Wärmesteuerung (adiabatisches System) und die zeitliche und mengenmäßige Art der Luftblasung, die in der gleichen

Richtung wie die Reaktion durch das Kontaktbett geführt wird, bedingen die Ausbildung eines Temperaturgefälles in der Kontaktfüllung in Richtung der durchtretenden Öldämpfe. Neben der Schwankung der Temperatur um 50 - 60°, die durch den Wechsel von Reaktion und Regenerierung hervorgerufen wird, besteht daher noch ein Temperaturgefälle von 50 - 60° von oben nach unten. Bei einer Reaktionsmitteltemperatur von 520° waren beispielsweise die Temperaturen im Reaktor die folgenden:

	<u>Anfang Reaktion</u>	<u>Ende Reaktion</u>	<u>Mittel</u>	<u>Gesamtmittel</u>
oben	525°	455°	490°	520°
unten	570°	530°	550°	

Das Bestehen eines solchen Temperaturgefälles ist vorteilhaft. Würde der gesamte Kontakt eine einheitliche Temperatur besitzen, so würden, wie sich das ja auch schon aus theoretischen Überlegungen ergibt, im wesentlichen überhaupt nur die oberen Kontaktschichten arbeiten. Dies wird zum Teil, jedoch nicht vollständig, durch die ansteigenden Temperaturen ausgeglichen. Die in den verschiedenen Kontaktschichten entstehenden Spaltprodukte unterscheiden sich, infolge der verschiedenen Höhe der Umwandlung und der Temperatur, in ihrer Zusammensetzung, und zwar so, daß die unteren Schichten infolge der dort herrschenden "schärferen" Spaltbedingungen mehr zur Gasseite, die oberen Schichten mehr zur Benzinsseite hin arbeiten. (1. Bericht: Abschnitt C<sub>7</sub>, 2. Bericht: Abschnitt 9, vor allem Abb. 6 und 7.)

In der halbtechnischen Versuchsanlage wurden bisher Spaltversuche nur mit Granosilkontakten durchgeführt. In einem Falle wurde eine mit kleinen Mengen Borylphosphat und Kobalt getränkte Bleicherde verwendet, die jedoch schlechtere Resultate als normale Bleicherde gab. (2. Bericht: Abschnitt 3.) Das verwendete Granosil - Adsorptionserde 7/30 von der Süddeutsche - wurde vor dem Einfüllen sorgfältig zwischen 1 und 3 mm ausgesiebt, da es verhältnismäßig große Anteile unter 1 mm enthielt. Eine Kontaktfüllung wurde bis zu einem Kontaktalter von 3300 Reaktionen, d. s. 4,6 Monate reine Betriebszeit, gefahren. Die übrigen Kontaktfüllungen mußten aus bestimmten Gründen schon eher abgebaut werden. (2. Bericht: Abschnitt 2, 4 und 5.) Der Aktivitätsabfall der Granosilkontakte verläuft ziemlich gleichmäßig, wenn man von den ersten 100 Stunden

absieht. Die absolute Höhe der Umwandlung ist je nach der Aktivität des betreffenden Kontaktes etwa durch folgende Zahlen gegeben:

	<u>Mittlere Umwandlung</u>	
	<u>obere Grenze</u>	<u>untere Grenze</u>
1. Betriebsmonat	42 %	34,5 %
2. "	38 %	32 %
3. "	34,5 %	27,5 %
4. "	31,5 %	24,5 %

Dabei sind Reaktionstemperaturen von 520° und Kontaktbelastungen von 12 % bei 100 % Wasserdampfzugabe zugrunde gelegt. Im 4. Betriebsmonat erreicht also die Umwandlung nicht mehr die Sollhöhe von 35 - 40 %. Eine weitere Temperatursteigerung ist aus verschiedenen Gründen nicht ratsam. Eine Steigerung der Umwandlung durch Verminderung der Kontaktbelastung ist zwar durchführbar, verringert aber die Leistung der Anlage. Es ist man möglich, die Umwandlung auch im 4. Betriebsmonat noch auf 35 - 40 % zu erhöhen ohne Leistungsverminderung der Anlage und ohne wesentliche Verschlechterung der Spaltausbeuten, und zwar durch Herabsetzen der Dampfzugabe von 100 % bis auf 50 %. Eine weitere Verringerung der Dampfzugabe ist ohne Einbuße im Olefingehalt der Gasolkohlenwasserstoffe nicht mehr durchführbar. Damit dürfte also die Lebensdauer des Kontaktes aus Gründen der Wirtschaftlichkeit auf etwa vier Monate veranschlagt werden können.  
(2. Bericht: Abschnitt 6 und Abbildung 2.)

Für die Wahl der Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Kontaktbelastung, Wasserdampfzugabe, Dauer der Reaktionsperiode - davon ist die Dauer der Reaktionsperiode bzw. die Kontaktbelastung durch die oben erläuterte Wärmesteuerung festgelegt - ist besonders die Höhe der Olefingehalte der Gasolkohlenwasserstoffe ausschlaggebend, da die Durchführung des Verfahrens auf der Herstellung von Olefinkohlenwasserstoffen beruht. Der Olefingehalt der Gasolkohlenwasserstoffe aber ist abhängig von der Reaktionstemperatur, von der Wasserdampfzugabe, von der Höhe der Umwandlung und gegebenenfalls vom Kontaktalter. Wie in Abschnitt 7 des "Zweiten Berichtes" dargelegt, sollte man bei Temperaturen über 500°, mit Wasserdampfzugaben nicht unter 50 % und bei etwa 12 % Kontaktbelastung arbeiten. Bei diesen Bedingungen spielt dann

das Alter des Kontaktes keine Rolle mehr, es gelingt von Anfang der Kontaktlaufzeit an, einen Olefingehalt von 90 % und darüber zu erhalten.

Der Einfluß, den die verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Aufteilung der Spaltprodukte besitzen, kann im wesentlichen als Abhängigkeit von der Höhe der Umwandlung angesehen werden. Im Rahmen der noch zur Verfügung stehenden Variationsmöglichkeiten ist es praktisch gleichgültig, ob die Höhe der Umwandlung durch Veränderung der Wasserdampfzugabe, der Temperatur oder der Kontaktbelastung oder durch verschiedene Aktivität des Kontaktes (Kontaktalterung) hervorgerufen wird. Ganz allgemein gilt die Regel, daß mit steigender Umwandlungshöhe, das bedeutet bei Verschärfung der Spaltbedingungen, folgende Änderungen in der Aufteilung der Spaltprodukte erfolgen:

- 1) der  $C_4$ -Anteil steigt nur wenig oder bleibt konstant,
- 2) der  $C_5$ -Anteil wird ebenfalls nur wenig verändert,
- 3) der Benzinanteil fällt ab,
- 4) der  $C_3$ -Anteil, besonders der  $\leq C_2$ -Anteil steigt an (bei den  $\leq C_2$ -Werten ist ein kleiner zusätzlicher Temperatureinfluss festzustellen),
- 5) der Kohlenstoffwert fällt ab.

Bezüglich Einzelheiten sei hier auf die näheren Ausführungen des 8. Abschnittes im "Zweiten Bericht" verwiesen. Erfreulich ist, daß die  $C_4$ - und  $C_5$ -Werte als wichtigste Produkte der katalytischen Spaltung ziemlich unabhängig von Veränderungen der Versuchsbedingungen bleiben. Im übrigen besteht eine gewisse Möglichkeit, die Spaltung wahlweise zur Benzineseite oder zur  $C_3$ - und  $\leq C_2$ -Seite zu lenken.

Im Versuchsbetrieb der LF-Anlage wurden meist Umwandlungshöhen von 30 - 40 % eingehalten. Die Aufteilung der Spaltprodukte ist daher bei diesen normalen Versuchen nicht sehr verschieden. Es ist deshalb möglich, die gesamten Versuchswerte zu vergleichen und zu mitteln. Für eine Versuchstemperatur von  $520^\circ$  ergeben sich dabei die folgenden Zahlen:

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Gew. % Benzol		Olefingehalt	Isobgehalt der Olefine
		-	-
"	C <sub>5</sub>	88	45
"	C <sub>4</sub>	92	40
"	C <sub>3</sub>	92	-
"	C <sub>2</sub>	-	-
"	C <sub>1</sub>	-	-
"	Wasserstoff	-	-
"	Kohlenstoff	4	-

Bei 500° Reaktionsmitteltemperatur können die  $\leq C_2$ -Werte auf 7 % gesenkt werden bei entsprechender Steigerung der Benzinwerte.

Die analytische Untersuchung der eingesetzten und ausgebrachten Kohlenwasserstoffe ist eingehend im Abschnitt C<sub>10</sub> des "Ersten Berichtes" behandelt. Interessant ist vor allem die Tatsache, dass das nicht gespaltene Recycle-Material einen geringeren Olefingehalt als das Einsatzprodukt hat, was im Zusammenhang mit der leichteren Spaltbarkeit der Olefinkohlenwasserstoffe die Begründung für die schwerere Spaltbarkeit des Recycle-Materials im Vergleich zum Frischeinsatz gibt. Eine Aufteilung der Einsatz- und Spaltprodukte nach C-Zahlen ist in den Abbildungen 18 und 20 des "Ersten Berichtes" gegeben. Man erkennt die bevorzugte Bildung der C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe, einen besonders starken Abbau der höchst siedenden Kohlenwasserstoffe und anscheinend auch eine bevorzugte Aufspaltung der C<sub>12</sub>- und C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffe, also von Kohlenwasserstoffen mit durch 4 teilbaren C-Zahlen.

Im 10. Abschnitt des "Zweiten Berichtes" ist über eine Untersuchung der Zusammensetzung und der motorischen Eigenschaften des Spaltbenzins berichtet. Das Spaltbenzin besteht danach in der Hauptsache aus unverzweigten und einfach verzweigten paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen und enthält außerdem etwa 20 % aromatische Kohlenwasserstoffe, vor allem Toluol und m-Xylol. Es besitzt eine Motoroktanzahl von 60, nach Zusatz von 0,45 Blei/l von 75, ist also als Autobenzin gut geeignet. Es besteht aber gegebenenfalls auch die Möglichkeit, durch Feindestillation etwa 40 % des katalytischen Spaltbenzins als Fliegerbenzinkomponente abzuscheiden. Dieses Produkt besteht etwa zur Hälfte aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, zur anderen Hälfte aus C<sub>6</sub>-Kohlenwasser-

stoffen, vor allem verzweigten  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen. Das restliche Spaltbenzin hätte dann eine Motoroktanzahl von 40, die nach Zusatz von 0,45 Blei/l auf etwa 60 heraufgehen würde.

Die erreichbaren Gesamtausbeuten an Fliegerbenzin, Autobenzen, Treibgas und Spaltgas sind im 11. Abschnitt des "Zweiten Berichtes" errechnet. Unter Zugrundelegung der oben mitgeteilten Mittelwerte der katalytischen Spaltung der zwischen  $160^\circ$  und  $400^\circ$  siedenden Primärfraktion und der bei der Polymerisation der Gasolkohlenwasserstoffe erhaltenen Ausbeutezahlen ergeben sich folgende Werte:

	Gew. %		MOZ		MOZ + 1,2 bzw. 0,45 Pb/l	
	Fall I	Fall II	Fall I	Fall II	Fall I	Fall II
Fliegerbenzin I	29,4	29,4	92	92	103	103
Fliegerbenzin II	13,4	20,5	64	68	88	88
Autobenzen	33,6	26,5	68	62	83	79
Treibgas ( $C_3, C_4, C_5$ )	9,0	9,0	-	-	-	-
Spaltgas	$C_2$ mit 60 % $C_2H_4$	7,3	-	-	-	-
	$C_1$	2,1	10,4	2,1	10,4	-
	$H_2$	1,0	1,0	-	-	-
Kohlenstoff	4,2	4,2	-	-	-	-

Fall I ist der normale Fall, Fall II ist errechnet bei Hinzunahme eines Teiles des katalytischen Spaltbensins zum Fliegerbenzin.

Die Qualität des "Fliegerbensins I" entspricht etwa der ET 100 Qualität, "Fliegerbenzin II" erreicht nicht ganz die Qualität des  $B_4$ -Kraftstoffes. Es ist also gelungen, die Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese vornehmlich in Fliegertreibstoff umzuwandeln, wobei gleichzeitig kleinere Mengen eines guten Autobensins, eines normalen Treibgases und eines Spaltgases mit etwa 40 % Äthylengehalt anfallen. Der gebildete Kohlenstoff dient, wie schon erwähnt, zur Deckung der erforderlichen Reaktionswärme, ist also voll verwertet.

Eine weitere Steigerung der Fliegerbenzinausbeute bei dem Verfahren der katalytischen Spaltung ist noch dadurch gegeben, daß es gelingt, unverzweigte  $C_4$ - und  $C_5$ -Olefine, die aus anderer Quelle (Kreislaufsynthese, Dubbs-Spaltung) zur Verfügung stehen, durch einmaliges

001112

- 10 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Mitdurchleiten durch die Kontaktkammer praktisch ohne Beeinflussung des normalen Spaltprozesses auf einen Isogehalt von 40 - 50 % zu bringen, um daraus dann in der üblichen Weise durch Polymerisation Pfliegerbenzin I herzustellen. Die  $C_4$ -Olefine erleiden dabei sonst keine Veränderung, von den  $C_5$ -Olefinen werden etwa 25 %, vornehmlich zu  $C_3$ - und  $C_2$ -Kohlenwasserstoff und Kohlenstoff, aufgespalten. Nähere Einzelheiten sind aus dem 12. Abschnitt des "Zweiten Berichtes" zu ersehen.

11/11/11