

Zweiter Bericht

Über Versuche zur katalytischen Spaltung
in der LT-Versuchsanlage.

Im vorliegenden Bericht soll über die Ergebnisse der katalytischen Spaltversuche berichtet werden, die in der Zeit zwischen dem Abschluß des "Ersten Berichtes über Versuche zur katalytischen Spaltung in der LT-Versuchsanlage" im August 1941 und dem Beginn des Jahres 1943 in der LT-Versuchsanlage durchgeführt wurden. Im Januar 1943 wurde die LT-Versuchsanlage wieder auf Aromatisierungsversuche umgestellt und damit die katalytischen Spaltversuche zunächst zu einem vorläufigen Abschluß gebracht. Wenn auch bisher nur Spaltversuche mit Bleicherden (unbehandelte und vorbehandelte Adsorptionserde 7/30 von der Süddeutsche) gefahren wurden, halbertechnische Versuche mit synthetischen Kontakten also noch ausstehen, so sind doch, wie im Folgenden gezeigt werden soll, alle übrigen wesentlichen Probleme, deren Klärung zum Betrieb der Großanlage notwendig erschien, gelöst worden.

1) Allgemeine Versuchsbedingungen

Gegenüber der Versuchsordnung, wie sie eingehend im "Ersten Bericht" geschildert worden ist, wurden keine wesentlichen Änderungen getroffen. Es kann daher hier auf die entsprechenden Ausführungen dieses Berichtes verwiesen werden. Die normale Kontaktbelastung betrug 12 Vol. %, d.h. 12 l Flüssigeinsatz pro 100 l Kontakt und 60 Min. Reaktionszeit, die normale Wasserdampfzugabe 100 %, bezogen auf die eingesetzte Volumenmenge Öl, also 12 kg Wasserdampf bei 12 l Flüssigeinsatz, die normale Reaktionszeit 40 Min., die Reaktionsmitteltemperatur lag zwischen 490° und 525°. Als Einsatzprodukt diente, wie auch bei den im "Ersten Bericht" mitgeteilten Versuchen, eine zwischen 160° und ca. 400° siedende Fraktion der Fischer-Primärprodukte, deren Siedekurve s.B. in Abbildung 17 des "Ersten Berichtes" dargestellt ist. Alle Versuche wurden mit vollkommener Recycle-Aufarbeitung gefahren.

Im Reaktor stellte sich ein Temperaturgefälle von oben nach unten im Sinne der durchtretenden Produkte von 50 - 60° ein, die Schwankungen der Temperatur im Wechsel von Reaktion und Regenerierung betragen in den oberen Kontaktschichten entsprechend der dort etwas stärkeren Umwandlung etwa 70°, in den unteren Kontaktschichten etwa 40°. Die mittlere Schwankung lag also bei 50 - 60°, wie sie sich auch rechnerisch aus der Wärmeaufnahmefähigkeit des Kontaktes und der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge bzw. der für die Reaktion erforderlichen Wärmemenge ergibt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich eine gewisse Wärmebewegung, etwa 10 - 20 % der gesamten Wärmebewegung, durch die Temperatursteigerung der verschiedenen Medien beim Durchtritt durch den Reaktor ergibt. Andererseits kann auch durch eine Überhitzung der großen Wasserdampfmen- gen, die bei der Reaktion auf den Kontakt gegeben werden, ein kleiner Teil der erforderlichen Reaktionswärme leicht gedeckt werden. Liegt die Dampfeintrittstemperatur zum Beispiel 30° über der Temperatur der obersten Kontaktschicht, so sind schon etwa 15 % der Reaktionswärme geliefert. Bei 520° Reaktionsmitteltemperatur lagen die Extremtemperaturen im Reaktor etwa wie folgt:

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

Es traten also Spitztemperaturen von 570° auf, die viele Monate lang ohne Schädigung der Reaktorwand oder des Reaktorsiebes eingehalten wurden, was im Hinblick auf das ganz andere Verhalten des Sicromals 8 bei den Aromatisierungsversuchen bemerkenswert ist. Vielleicht ist dies auf eine schonende Wirkung des Wasserdampfes zurückzuführen.

Die Wärmesteuerung der Umsetzung bereitete während der gesamten Betriebszeit keinerlei Schwierigkeiten. Die Luftmengen konnten auf der geringen Höhe wie früher gehalten werden (Strömungsgeschwindigkeit der Luft im Reaktor 20 cm/Sek., gerechnet auf den leeren Raum). Die Luftblasezeit betrug 15 Min., sodaß einschließlich der kurzen Wasserdampfpflungen die Regenerierzeit etwa 20 Min., also halb so lange wie die normale Reaktionszeit dauerte

Die Gründe für die einfache und sichere Einstellung des Wärmeausgleiches zwischen Reaktion und Regenerierung sind auf den Seiten 35 - 38 des "Ersten Berichtes" bereits erörtert worden.

2) Fortsetzung der Spaltversuche mit der "2. Kontaktfüllung".

Die sogenannte "2. Kontaktfüllung" ist, wie auf Seite 21 des "Ersten Berichtes" dargelegt wurde, praktisch identisch mit der "1. Kontaktfüllung". Sie besteht aus 1200 l normalem körnigen Granosil, oder, wie die Handelsbezeichnung lautet, "Absorptionserde 7/30" von der Südchemie, das zwischen 1 und 3 mm ausgesiebt worden war. Im "Ersten Bericht" sind die Spaltversuche bis zu einem Kontaktalter von 2100 Reaktionen ausgewertet. Die Versuche wurden noch bis zu einem Kontaktalter von 3300 Reaktionen fortgesetzt. Als Anhaltspunkt für die Alterung des Kontaktes können die Versuche 86 - 100 (Seite 50 "Erster Bericht") mit den Versuchen 147, 152, 156, 159, 171 und 173 verglichen werden:

<u>Versuche</u>	<u>Kontaktalter</u>	<u>Vol. % Öl</u>	<u>Vol. % Wasserdampf</u>	<u>Mitteltemperatur</u>	<u>Gew. % Umwandlung</u>
86 - 100	1600 - 1900	12	100	520°	36
147 - 173	2700 - 3300	12	100	525°	28

Die Umwandlungshöhe ist also weiterhin abgefallen. Sie erreicht bei einem Kontaktalter von etwa 3000 Reaktionen trotz der hohen Temperatur von 525° nicht mehr ganz 30 %. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit ist es aber erwünscht, kein allzu hohes Rücklaufverhältnis zu haben. Angestrebt wird eine Umwandlung von 40 %. Eine weitere Steigerung der Reaktionsmitteltemperatur dürfte aber einmal wegen der damit verbundenen Erhöhung der C_2 -Bildung und vor allem wegen der Einstellung von Spitztemperaturen im unteren Teil des Reaktors von 600° und darüber nicht mehr ratsam sein.

Nun gibt es zwei Möglichkeiten, den Aufspaltungsgrad auch ohne Temperatursteigerung zu erhöhen, und zwar 1. durch Erniedrigung der Kontaktbelastung und 2. durch Erniedrigung der Wasserdampfzugabe. In Abbildung 1 sind die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, die bei einem Kontaktalter von 2500 - 3300 Reaktionen bei 490°, 510° und 525° Reaktionsmitteltemperatur durchgeführt worden sind. Die Werte der Abbildung 1 sind Mittelwerte aus durchschnittlich je 2 - 3 Versuchen. Die Kontaktbelastungen

variiert von 4 - 18 %, die Dampfungaben von 100 - 30 %. Aufgetragen sind die Höhen der Umwandlungen, die Gewichtsprozentage der Spaltprodukte: Benzin, C_5 , C_4 , C_3 und $\leq C_2$, wobei $\leq C_2$ die Summe der C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff bedeutet, und die Olefingehalte der C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe. Man sieht, daß bei "normalen" Bedingungen (12 % Öl und 100 % Wasserdampf) die Umwandlung von 17 % bei 490° auf 21 % bei 510° und 28 % bei 525° ansteigt. Mit der Erhöhung der Temperatur verläuft analog eine Erhöhung der $\leq C_2$ -Produkte von 5 % auf 7 % und 11 %. Die C_5 - und C_4 -Anteile bleiben unverändert, praktisch unverändert ebenso der C_3 -Anteil, der Benzinanteil dagegen fällt von 24 % auf 23 % und 20 %.

Wird nun bei prozentual gleichbleibender Dampfmenge (100 % Wasserdampf, bezogen auf das eingesetzte Öl) die Kontaktbelastung erniedrigt bzw. erhöht, so ändert sich die Umwandlung in einer steil verlaufenden Kurve, bei 525° z.B. von 57 % Aufspaltung bei 4 % Kontaktbelastung bis auf 20 % Aufspaltung bei 18 % Kontaktbelastung. Ein ähnlicher Effekt ist bei gleichbleibender Kontaktbelastung durch Erniedrigung der Wasserdampfzusatzmenge zu erzielen, bei 525° z.B. erhöhte sich bei 12 % Kontaktbelastung die Aufspaltung von 28 % bei 100 % Dampfungabe auf 46 % bei 33 % Dampfungabe. Es ist also ohne weiteres möglich, selbst bei derartig gealterten Kontakten noch Umwandlungshöhen von über 40 % zu erreichen. Allerdings geht das, wie aus den anderen Kurven der Abbildung 1 zu erkennen ist, auf Kosten der Ausbeute an verwertbaren Produkten. Erfreulich ist zwar, daß der C_4 -Anteil praktisch unabhängig von der Änderung der Versuchsbedingungen bleibt. Auch der C_5 -Anteil ist nur wenig abhängig. Am stärksten ändert sich der $\leq C_2$ -Anteil, der bei 525° z.B. von 11 % bis auf ca. 16 % ansteigt. Ähnlich verhält sich der C_3 -Anteil, der sich von 21 % auf 24 % erhöht. Die Steigerung der $\leq C_2$ - und C_3 -Anteile geht auf Kosten der Benzinbildung, die bei 525° z.B. von 20 % bis auf 14 - 16 % abfällt.

Da die Änderung der Aufteilung der Spaltprodukte bei gleicher Erhöhung der Umwandlung, wie aus Abbildung 1 hervorgeht, im wesentlichen gleich bleibt, ob man die Kontaktbelastung oder die Wasserdampfungabe verringert, so wird man aus Gründen der

Aufrechterhaltung einer bestimmten Betriebsleistung den zweiten Weg einschlagen. Hier ist allerdings durch die Veränderung des Olefingehaltes der C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe eine Grenze gesetzt. Man erkennt aus den Olefinkurven der Abbildung 1, daß bei Wasserdampfzugen unter 50 % ein Abfall im Olefingehalt dieser Kohlenwasserstoffe eintritt, bei 525° liegen die Werte für den Olefingehalt der C_4 -Kohlenwasserstoffe z.B. wie folgt:

<u>Wasserdampfzugabe</u>	<u>Olefingehalt der C_4-Kohlenwasserstoffe</u>
100 %	94 %
67 %	94 %
50 %	93 %
33 %	89 %

Abschließend kann man sagen, daß es selbst bei einem Kontaktalter von 3000 Reaktionen durch Erniedrigung der Wasserdampfzugabe unter Aufrechterhaltung der gleichen Kontaktbelastung möglich ist, die Umwandlungshöhe bei 525° Reaktionsmitteltemperatur von 28 % auf etwa 40 % zu steigern, wobei der C_4 -Gehalt der Spaltprodukte unverändert bleibt, die C_3 - und $\leq C_2$ -Bildung auf Kosten der Benzin- und C_5 -Bildung erhöht wird, wie es auch folgende Gegenüberstellung zeigt:

Gew. % Umwandlung	525° 12 % Öl		525° 12 % Öl	
	100 % Wasserdampf		50 % Wasserdampf	
	<u>28</u>		<u>40</u>	
Die aufgespaltenen Produkte teilen sich in:	Gew. % Benzin	20	18	
	" C_5	19	17	
	" C_4	<u>24</u>	<u>24</u>	
	" C_3	21	23	
	" $\leq C_2$	<u>11</u>	<u>14</u>	
	" Kohlenstoff	5	4	
Olefingehalt der C_4 -Kohlenwasserst.	<u>94</u>	<u>93</u>		
" " C_3 -	93	93		

Die Frage nach dem Zeitpunkt für das Erneuern einer Kontaktfüllung ist somit eine Frage der Wirtschaftlichkeit.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

In der Versuchsanlage wurde die "2. Kontaktfüllung" bei einem Alter von 3300 Reaktionen ausgebaut. Das sind bei durchschnittlich 40 Min. Reaktionszeit und 20 Min. Regenerierzeit ca. 4,6 Monate reine Betriebszeit, ohne Berücksichtigung der teilweise langen Stillstandszeiten, während der der Kontakt oftmals aufgeheizt und abgekühlt wurde. Beim Ausbau der "2. Kontaktfüllung" wurde beobachtet, daß die gesamte Füllung um ca. 15 cm gesackt war. Die Oberfläche des Kontaktes war durchgehend mit einer ca. 15 mm dicken, stark eisenoxydhaltigen Kruste bedeckt. Der übrige Kontakt dagegen war bezüglich der Lagerung und der Körnung unverändert. Die oberen Schichten hatten infolge Eisenoxydeinwanderung eine nach unten abnehmende Rotfärbung. Aus sechs verschiedenen Höhen des Reaktors wurden Proben gezogen und auf Eisengehalt, Wasser und Glühverlust analysiert.

	<u>% Fe₂O₃</u>	<u>% Wasser</u>	<u>% Glühverlust</u>
Probe 1 (oben)	4,5	0,9	2,3
" 2	3,3	0,8	2,3
" 3	3,2	0,8	2,6
" 4	3,0	0,7	2,3
" 5	2,9	0,7	1,7
" 6 (unten)	2,9	0,6	1,1
Frischer Kontakt	2,6	11,3	7,0

Aktivitätsprüfungen im Laboratorium ergaben keine Unterschiede in der Höhe der Umwandlung und in der Aufteilung der Spaltprodukte bei den verschiedenen Proben des ausgebauten Kontaktes. Die Eisenoxydeinwanderung scheint also keine große Bedeutung zu besitzen.

Der Reaktor war in allen Teilen praktisch unverändert und hatte, wie schon oben erwähnt, die monatelange Belastung mit Temperaturen bis zu 570° gut überstanden. Interessant war, daß Teile des Kontaktes in den unteren Kontaktlagen durch Thénardsblau schwach verfärbt waren. Der Kobaltgehalt dürfte aus den eingesetzten Flüssigprodukten stammen. Wie Laboratoriumsversuche mit mit Kobalt getränkter Bleicherde zeigten, wird die Blaufärbung bei kurzzeitigem Erhitzen erst bei Temperaturen über 700° beobachtet.

Vielleicht traten also auf der Kontaktoberfläche örtliche Temperatursteigerungen bis zu dieser Höhe auf.

3) Spaltversuche mit der "3. Kontaktfüllung".

Nach den Ergebnissen der Spaltversuche mit der "1. Kontaktfüllung" (vergl. "Erster Bericht" Seite 25 - 27) hatte es den Anschein, als ob der Aktivitätsabfall des verwendeten Granosilkontaktes in der ersten Betriebszeit ganz besonders stark ist. Ganz exakt war allerdings dieser Verlauf damals nicht festzustellen, da die Versuchsbedingungen zu stark variiert worden waren. Nun war in früheren Laborversuchen beobachtet worden, daß mit geringen Mengen Kobalt und Borylphosphat getränkte Eleicherde - solche Kontakte sollten, was sich später jedoch nicht bestätigte, außerdem besonders gute Spaltergebnisse besitzen - die anfängliche Überaktivität nicht zeigten. Als "3. Kontaktfüllung" wurde daher eine mit 1,6 % Borylphosphat und 0,8 % Kobalt getränkte Absorptionserde 7/30 (Granosil), die wiederum sorgfältig zwischen 1 und 3 mm ausgeleibt worden war, eingebaut. Zur Vermeidung der Krustenbildung auf der Reaktoroberfläche wurde die Kontaktschicht mit einer 40 mm dicken Lage von 10 mm-Raschigringen bedeckt. Insgesamt wurden 1500 l Kontakt eingefüllt.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß ein starker Aktivitätsabfall in der ersten Betriebszeit, wie auch erwartet, nicht vorhanden ist. Überraschend ist aber, daß die absolute Höhe der Umwandlung im Vergleich zu den Ergebnissen mit der 1. und 2. Kontaktfüllung recht niedrig ist. Bei einem Kontaktalter von 300 - 500 Reaktionen, 525°, 12 % Kontaktbelastung und 100 % Dampfzugabe werden z.B. nur knapp 30 % Aufspaltung erreicht, während bei der 1. Füllung bei einem Kontaktalter von 850 - 1600 Reaktionen (vergl. "Erster Bericht" Seite 50) bei gleichen Versuchsbedingungen im Mittel 36 % Aufspaltung, bei gleichem Kontaktalter schätzungsweise gut 40 % Aufspaltung beobachtet wurden. Laborversuche mit dem neuen Kontakt bestätigten die LT-Versuche. Auch hier wurde im Gegensatz zu früheren Versuchen mit der 1. und 2. Kontaktfüllung eine wesentlich niedrigere Aktivität des getränkten Kontaktes festgestellt.

Ein Vorteil der geringen Anfangsaktivität des Kontaktes besteht allerdings wohl in der gleich von Anfang an hohen Olefinbildung, die C_4 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe haben Olefingehalte von über 90 %. Die übrigen Daten über die Aufteilung der Spaltprodukte sind, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, mit den auch sonst üblichen Werten vergleichbar. Die $\leq C_2$ -Werte liegen entsprechend der hohen Temperatur von 525° bei 10 und 11 %.

Durch Verringerung der Wasserdampfzugabe von 100 % auf 75 % und 50 % gelingt es, ähnlich wie bei dem gealterten Kontakt der 1. und 2. Füllung, die Aufspaltung auf 32 % bzw. 36 % zu erhöhen, wobei eine leichte Erhöhung der C_3 -Bildung auf Kosten der Benzinbildung, aber noch keine Einbuße in der Olefinbildung zu beobachten ist. Bei Verminderung der Dampfzugabe bis auf 10 % tritt jedoch, wie aus dem letzten Versuch der Tabelle 1 zu erkennen ist, ein erhebliches Absinken des Olefingehaltes ein.

Es ist also abschließend zu sagen, daß der mit Borylphosphat und Kobalt getränkte Kontakt gleich von Anfang an eine geringe, wenn auch dann nur sehr langsam abfallende Aktivität besitzt, daß es aber unter Aufrechterhaltung der hohen Olefinwerte und praktisch ohne Veränderung der Aufteilung der Spaltprodukte möglich ist, durch Verringerung der Wasserdampfzugabe bis auf 50 % die Aufspaltung bei 525° Reaktionsmitteltemperatur wenigstens auf gut 35 % zu erhöhen. Damit ist dann allerdings auch schon, wie bei der Besprechung der Ergebnisse mit der 2. Kontaktfüllung dargelegt wurde, die Grenze der Steigerungsmöglichkeit praktisch erreicht, sodaß bei, wenn auch nur langsam fortschreitender, Alterung des Kontaktes der Betrieb ohne Einbuße der Leistungsfähigkeit der Anlage, sei es durch Verringerung der Kontaktbelastung, sei es durch Erhöhung des Rücklaufverhältnisses, nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Die Kontakttränkung wirkt sich also in dieser Beziehung nur nachteilig aus.

Eine Fortsetzung der Versuche mit der "3. Kontaktfüllung" hatte daher kein großes Interesse mehr, vielmehr erschien es zweckmäßiger, zu versuchen, ob man es auch mit ungetränktem Bleicherdekontakt durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen nicht erreichen könnte, die bei der 1. Kontaktfüllung allem Anschein nach beobachtete anfängliche Überaktivität des Kontaktes zu beherrschen.

Als nächste Kontaktfüllung sollte daher wieder eine unbehandelte Absorptionserde 7/30 eingebaut werden.

Beim Ausbau der "3. Kontaktfüllung" ergab sich das gewohnte Bild. Die oberen Partien waren verhältnismäßig stark mit Rost durchsetzt. Eine Verkrustung der Kontaktfläche war dank der aufgelagerten Raschigringschicht nicht mehr eingetreten. Die gesamte Kontaktfüllung war wiederum um ca. 15 cm abgesackt. Die Blauverfärbung der untersten Teile des Kontaktes war diesmal infolge des Kobaltgehaltes des Kontaktes sehr viel stärker. Teilweise hatten sich dort sogar faust- und tellergroße blau verfärbte, an der Oberfläche zum Teil stark verschmolzene Klumpen gebildet, die in der sonst unveränderten Lagerung des Kontaktes eingebettet waren. Alle Teile des Reaktors waren unverändert geblieben.

4) Spaltversuche mit der "4. Kontaktfüllung".

Als "4. Kontaktfüllung" wurde, wie schon oben erwähnt, wieder wie bei der "2. Kontaktfüllung" die normale Absorptionserde 7/30 (Granosil), die zwischen 1 und 3 mm ausgesiebt worden war, eingebaut. Das Ziel der Versuche war vor allem, den anfänglichen Aktivitätsverlauf des Kontaktes unter Einhaltung möglichst gleichmäßiger Versuchsbedingungen zu studieren, da dies bei der 1. bzw. 2. Kontaktfüllung wegen der damals zu Anfang stark variierten Versuchsbedingungen nicht möglich gewesen war. Die Versuche wurden daher gleich zu Beginn auf die "normalen" Bedingungen: 520° Reaktionsmitteltemperatur, 12 % Ölbelastung und 100 % Dampfzugabe eingestellt. In den ersten Reaktionen trat die übliche starke H₂S- bzw. SO₂-Entwicklung auf. Wahrscheinlich hierdurch bedingt waren die Temperaturerhöhungen bei der Regenerierung zunächst größer als sonst, sodaß zur Erzielung des Wärmeausgleiches Reaktionszeiten von ca. 60 Min. angewandt werden mußten. Doch schon bei dem zweiten Versuch konnten die normalen Zeiten eingehalten werden.

Die Ergebnisse der mit der "4. Kontaktfüllung" durchgeführten Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Eine Versuchsreihe, die mit Zusatz von C₄- und C₅-Olefinen gefahren wurde, ist in Tabelle 2 nicht aufgeführt. Diese Versuche werden in Abschnitt 12 erörtert.

Das wichtigste Ergebnis der in Tabelle 2 zusammengestellten Versuche ist die Beobachtung, daß die bei der 1. Kontaktfüllung vermutete anfängliche Überaktivität des Granosilkontaktes hier nicht auftrat. Bei einem Kontaktalter von ca. 100 Reaktionen bis ca. 1000 Reaktionen tritt, wie aus den Werten des ersten Teiles der Tabelle 2 zu ersehen ist, nur eine geringe, langsam abfallende Aktivitätsverminderung ein. Bei der schon mehrfach erwähnten Unsicherheit der Versuche mit der 1. Füllung bezüglich des Alterungsverlaufes kann nicht gesagt werden, ob solche Unterschiede im anfänglichen Aktivitätsverlauf in den Eigenschaften der Kontakte begründet sein können, oder ob, was wahrscheinlicher ist, die früher vermutete starke Überaktivität der frischen Kontakte vielleicht garnicht besteht.

Die Einhaltung der "normalen" Versuchsbedingungen (520°, 12 % Ölbelastung, 100 % Dampfzugabe) gleich von Anfang an hat den Vorzug, daß die Olefinwerte schon bei wenig gealterten Kontakten auf ca. 90 % liegen. Die früher beobachtete Abhängigkeit der Olefinbildung vom Kontaktalter (bei gleicher Dampfzugabe) (vgl. Seite 28 "Erster Bericht") dürfte, wie später noch näher dargelegt werden soll, zum Teil wohl durch die verschiedene Höhe der Umwandlung bedingt gewesen sein. Da der Aufspaltungsgrad bei den Versuchen der Tabelle 2 sich nicht wesentlich ändert, sondern schon gleich zu Anfang nicht über 35 - 40 % ansteigt, sind die Olefinwerte auch nur wenig verschieden.

Die übrigen Werte der Tabelle 2 sind den früheren Ergebnissen vergleichbar. In einem späteren Abschnitt soll noch näher auf die Unterschiede in der Aufteilung der Spaltprodukte bei den verschiedenen Kontaktfüllungen eingegangen werden.

Bei Verringerung der Wasserdampfzugabe auf 50 % (vgl. zweiter Teil der Tabelle 2) ist es möglich, die gleiche Umwandlung von ca. 35 % einzuhalten und dabei die Reaktionsmitteltemperatur von 520° auf 500° zu senken. Durch die Erniedrigung der Temperatur ist einerseits eine kleine Einbuße im Olefingehalt von 91 % auf 89 %, andererseits aber auch eine Erniedrigung der $\leq C_2$ -Werte von 10 % auf 7 % eingetreten.

Ein Vergleich der absoluten Höhe der Umwandlung der "4. Kontaktfüllung" mit der "2. Kontaktfüllung" ist ohne weiteres nicht zu machen, da bei der "2. Kontaktfüllung" erst bei einem Alter von 1000 Reaktionen gleiche Versuchsbedingungen (520°, 12 % Ölbelastung und 100 % Dampfzugabe) gewählt wurden. Wie im Abschnitt 6 dieses Berichtes noch näher dargelegt, scheint aber die Aktivität der "4. Kontaktfüllung" nicht die der "2. Kontaktfüllung" zu erreichen.

Leider mußten nun bei einem Kontaktalter von ca. 1400 Reaktionen die Alterungsversuche mit der "4. Kontaktfüllung" unterbrochen werden. Bei dem Versuch, die Belastungsgrenze des Benzinofofens festzustellen, um Versuche mit wesentlich höheren Kontaktbelastungen durchführen zu können, gelangten größere Mengen flüssigen Produktes auf die Kontaktfüllung. Da dies zu spät bemerkt wurde, traten bei der nachfolgenden Luftblasung Temperatursteigerungen im oberen Drittel der Kontaktfüllung bis auf 800 - 1000° auf. Die Folge war, wie sich beim Ausbau der Kontaktfüllung zeigte, daß fast das gesamte obere Drittel der Kontaktfüllung zu einer zusammenhängenden gesinterten Masse zusammengebacken war. Nur am Rande des Reaktors waren überhaupt noch Gasdurchtrittsmöglichkeiten offen geblieben. Die nach dieser Zeit noch durchgeführten Versuche zeigten einen Abfall in der Umwandlung und einen starken Anstieg der $\leq C_2$ -Werte bis auf ca. 20 %, was sich teils durch den Ausfall bezw. die Veränderung eines großen Teiles der Kontaktfüllung, teils durch Ablenken der Hauptgasmenge zur Wand des Reaktors, die eine bevorzugte $\leq C_2$ -Bildung verursacht, erklären läßt.

5) Spaltversuche mit der "5. Kontaktfüllung".

Die Versuche mit der "4. Kontaktfüllung" hatten gezeigt, daß eine anfängliche starke Überaktivität des Granosilkontaktes nicht aufgetreten war, und daß auch die absolute Höhe der Umwandlung nicht mehr derjenigen der "2. Kontaktfüllung" gleichkam. Zur Klärung der Frage, ob dies vielleicht eine besondere Eigenschaft des verwendeten Granosils war, das fast ein Jahr in Granosillager der KW-Betriebe gelagert worden war und dabei möglicherweise in der Aktivität gelitten haben konnte, wurde als "5. Kontakt-

füllung" eine Absorptionserde 7/30 (Granosil) eingebaut, die aus einer neu eingetroffenen Sendung stammte. Wiederum wurden etwa 1500 l zwischen 1 und 3 mm ausgesiebt Material eingefüllt.

Die Versuche wurden bei 505° Reaktionsmitteltemperatur, 12 % Ölbelastung und 100 % Wasserdampfsugabe gefahren. Die anfänglichen erhöhten Regenerierauschläge infolge der Schwefelabspaltung konnten durch verlängerte Reaktionszeiten ausgeglichen werden. Die Versuchsergebnisse bringt Tabelle 3. Wichtig ist, daß auch bei dieser neuen Granosilfüllung eine anfängliche Überaktivität des Kontaktes nicht beobachtet wurde, sondern daß sich der Aktivitätsabfall, die Aufteilung der Spaltprodukte und die Höhe der Olefinwerte den Werten, die mit der "4. Kontaktfüllung" erhalten wurden, ziemlich genau anpassen. Auch die absolute Höhe der Umwandlung dürfte sich den Werten der "4. Kontaktfüllung" angleichen. Wie aus den Zahlen, die im Abschnitt 2 dieses Berichtes in Abbildung 1 gegeben wurden, hervorgeht, entspricht einer Temperatursteigerung von 510° auf 525° (hier 505° auf 520°) eine Steigerung der Umwandlung um 7 - 10 Gew. %. Mit der "5. Kontaktfüllung" wurden bei 505° bei einem Alter von etwa 100 - 500 Reaktionen im Mittel etwa 31 % Umwandlung erreicht, das entspräche danach bei 520° 38 - 41 % Umwandlung. Mit der "4. Kontaktfüllung" wurden aber bei gleichem Reaktionsalter etwa 37 % Umwandlung erzielt, die neue 5. Granosilfüllung war also in der Aktivität offenbar nur unwesentlich besser als die alte 4. Granosilfüllung.

Bei einem Kontaktalter von ca. 500 Reaktionen wurden die Versuche abgebrochen, da mit der Umstellung der IT-Versuchsanlage auf Aromatisierungsversuche begonnen werden mußte. Beim Ausbau der 5. Kontaktfüllung wurden, bis auf eine geringe Einwanderung von Eisenoxydstaub in die obersten Kontaktschichten, keine Veränderungen in der Kontaktfüllung oder am Reaktor festgestellt.

6) Alterungsverlauf der Granosilkontakte.

Schon in den vorhergehenden Abschnitten war bei der Beschreibung der mit den verschiedenen Kontaktfüllungen ausgeführten Versuche auf die unterschiedliche Aktivität und den verschiedenen Alterungsverlauf der Kontakte hingewiesen worden. Im Folgenden soll

nun nochmal eine kurze vergleichende Betrachtung an Hand der Darstellung der Abbildung 2 durchgeführt werden. In dieser Abbildung sind für die 2. bis 5. Kontaktfüllung die Umwandlungen in Abhängigkeit von dem Alter der Kontakte aufgezeichnet. Als Kontaktalter ist die Anzahl der Reaktionen angegeben. Da die normale Reaktionszeit 40 Min., die normale Regenerierzeit 20 Min. beträgt, so ist die Anzahl der Reaktionen gerade gleich der Anzahl der Gesamtbetriebsstunden (nicht eingerechnet die Stillstandszeiten). Aufgetragen sind nur Versuche, die bei den "normalen" Bedingungen: 520° Reaktionsmitteltemperatur, 12 % Überlastung und 100 % Wasserdampfzugabe gefahren wurden. Nur bei der "5. Kontaktfüllung" betrug die Reaktionsmitteltemperatur statt 520° nur 505° (gestrichelte Kurve).

Da die Versuche mit der "4. Kontaktfüllung", wie früher erwähnt, bei ca. 1000 Reaktionen abgebrochen werden mußten und die Versuche mit der "1. bzw. 2. Kontaktfüllung" erst bei einem Reaktionsalter von 1000 Std. bei vergleichbaren Versuchsbedingungen gefahren wurden, ist ein strenger Vergleich der beiden länger ausgedehnten Versuchsreihen nicht möglich. Sieht man von dem problematischen Alterungsverlauf der 1. bzw. 2. Füllung bis zu einem Alter von 1000 Reaktionen ab - die bis zu diesem Kontaktalter durchgeführten Versuche wurden bei verschiedenen Bedingungen und fast ausschließlich mit Frischmaterial ohne Recycle-Zumischung gefahren - so scheint es gerechtfertigt, wenn man den ungefähren Alterungsverlauf der "2. Kontaktfüllung" durch die obere Gerade der Abbildung 2 darstellt. Ebenso könnte man den vermutlichen Alterungsverlauf der "4. Kontaktfüllung" durch die untere Gerade der Abbildung 2 kennzeichnen, obwohl es natürlich nicht exakt erwiesen ist, ob der weitere Aktivitätsabfall der 4. Füllung die gleiche Neigung beibehält wie zu Anfang. Die Umwandlungshöhe der 3. Füllung (mit Kobalt und Borylphosphat getränktes Granosil) liegt, wie auch schon im 2. Abschnitt dieses Berichtes erörtert, noch tiefer und hat darum wohl kein größeres Interesse. Die mit der "5. Kontaktfüllung" erreichte Aufspaltung ist, wenn man die niedrigere Temperatur berücksichtigt, wie dies am Schluß des 5. Abschnittes erläutert wurde, vielleicht etwas höher als bei der "4. Kontaktfüllung", der Alterungsverlauf dürfte dem der 4. Füllung entsprechen.

Als charakteristische Alterungskurven für Granosilkkontakte können daher die beiden Geraden der Abbildung 2 angesehen werden, wobei die obere Gerade wohl die bestmöglichen Werte, die im IT-Versuchsbetrieb nur bei der "1. bzw. 2. Kontaktführung" erreicht wurden, und die untere Gerade die Begrenzung nach unten darstellt. In Zahlen ausgedrückt ergeben sich aufgrund dieser beiden Geraden etwa folgende Verhältnisse:

	<u>Gew. % Umwandlung</u>			
	<u>Obere Grenze</u>	<u>Mittel</u>	<u>Untere Grenze</u>	<u>Mittel</u>
1. Betriebsmonat	44 - 40	42	36 - 33	34,5
2. "	40 - 36	" 38	33 - 29	" 32
3. "	36 - 33	" 34,5	29 - 26	" 27,5
4. "	33 - 30	" 31,5	26 - 23	" 24,5

Zunächst muß also nochmal festgestellt werden, daß der früher vermutete, im Abschnitt C₂ des "Ersten Berichtes" dargelegte Alterungsverlauf nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Eine anfängliche Überaktivität wird nicht beobachtet. Der Aktivitätsabfall ist, wenn man von den ersten 100 Reaktionen absieht, im gesamten Verlauf ziemlich gleichmäßig. Das stimmt auch mit den Ergebnissen von Alterungsversuchen mit Granosilkkontakt im Laborversuch überein (vgl. dazu den Bericht: Laboratoriumsmäßige Untersuchung der Spaltaktivität verschiedener Bleicherdemuster von der Bleichtongesellschaft München, J.-Nr. 43/6/4).

Zur absoluten Höhe der erreichten Umwandlungen ist folgendes zu bemerken: Die durchschnittliche Aufspaltung im 4. Betriebsmonat liegt bei etwa 25 - 30 Gew. %, erreicht also trotz der verhältnismäßig hohen Reaktionstemperatur von 520° nicht mehr die geforderte Höhe von 35 - 40 Gew. %. Wie aber im 2. Abschnitt dieses Berichtes dargelegt, gelingt es, durch Verringerung der Wasserdampfzugabe von 100 % auf 50 % die Umwandlung auch bei derartig gealterten Kontakten um ca. 10 Gew. % zu steigern, ohne daß eine wesentliche Veränderung in den übrigen Spaltsahlen eintritt. Das würde bedeuten, daß man die mittlere Aufspaltung im 4. Betriebsmonat von 25 - 30 Gew. % auf 35 - 40 Gew. % erhöhen könnte. Damit dürfte dann allerdings wohl die Grenze der Wirtschaftlichkeit erreicht sein, weil eine weitere Erhöhung der Umwandlung nur

durch Verringerung der Kontaktbelastung, also durch eine Leistungsverminderung der Anlage, erzielt werden kann. Eine Steigerung der Umwandlung durch Temperaturerhöhung kann infolge der dann auftretenden Spitztemperaturen von über 600° im unteren Teil des Reaktors und auch wegen der stark ansteigenden $\leq C_2$ -Werte nicht mehr vorgenommen werden. Abschließend kann also gesagt werden, daß man vor allem aus Gründen der Wirtschaftlichkeit die Lebensdauer der Granosilkontakte mit etwa vier Monaten veranschlagen kann.

Im Betrieb könnte man zweckmäßig so fahren, daß man zunächst bei 520° und 12 % Ölbelastung mit 100 % Dampfzugabe anfährt und dann nach ein bis zwei Monaten allmählich mit der Dampfzugabe auf 50 % heruntergeht. Man würde auf diese Weise die Umwandlung während der gesamten Betriebszeit konstant auf 35 - 40 % halten, was im Hinblick auf die Gleichmäßigkeit der Spaltung von Vorteil wäre. Es ist aber auch möglich, die Dampfzugabe gleich von Anfang an auf 50 % einzustellen und so die Umwandlung auch anfangs höher zu fahren, oder durch Temperatursenkung, wie bei den Versuchen der 4. Füllung, diese Erhöhung der Umwandlung auszugleichen. Die letztere Fahrweise hätte den Vorteil, daß man zunächst dann mit kleineren $\leq C_2$ -Werten rechnen könnte, den Nachteil, daß eine geringe Verschlechterung der Olefinwerte einträte.

7) Olefingehalt der Gasolkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur, Höhe der Umwandlung, Wasserdampfzugabe und Kontaktalter.

Im Abschnitt C₃ des "Ersten Berichtes" war gezeigt worden, wie der Olefingehalt der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe von Kontaktalter und Wasserdampfzugabe abhängt. Im Verlauf der späterhin durchgeführten LT- und Laborversuche wurde nun beobachtet, daß zwei weitere Faktoren ebenfalls den Olefingehalt beeinflussen: die Reaktionstemperatur und die Höhe der Umwandlung. Leider können diese früheren Laborversuche für einen exakten Vergleich nicht herangezogen werden, da die absolute Höhe der Olefinwerte nicht die der LT-Versuche erreicht. Der Grund wurde später in der ungleichmäßigen Öl- und Wasserbeaufschlagung beim Laborversuch gefunden. Die neueren Laborversuche mit automatischer Öl- und

Wasserförderung entsprechen den LT-Versuchen, nur liegen hier für Granosil keine derartigen Versuchsreihen vor. Das prinzipielle Ergebnis der alten Versuchsreihe war, daß der Olefingehalt besonders der C_4 -Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur, mit abfallender Höhe der Umwandlung und mit steigender Wasserdampfzugabe wächst. Die Temperatur sollte zweckmäßig auf 500° oder höher liegen, die Wasserdampfzugabe konnte maximal bis 50 % reduziert werden, die Abhängigkeit von der Höhe der Umwandlung schien besonders ausgeprägt bei frischen Kontakten und Temperaturen unter 500° zu sein, während sie bei gealterten Kontakten und Temperaturen über 500° nicht mehr so stark in Erscheinung trat.

In Abbildung 3 sind nun die in den LT-Versuchen erhaltenen C_4 -Olefinwerte in Abhängigkeit von der Höhe der Umwandlung für zwei verschiedene Temperaturbereiche für die Kontaktfüllungen 2 - 5 aufgetragen. Wie schon in den vorhergehenden Abschnitten mehrfach erwähnt, kann die Wasserdampfzugabe ohne Änderung der Olefinwerte von 100 % auf 50 % reduziert werden. Daher sind in Abbildung 3 die Versuche mit Dampfzugaben von 100 - 50 % nicht besonders gekennzeichnet. Mit einiger Exaktheit lassen sich zwei mittlere Linien für die beiden Temperaturbereiche einzeichnen, obwohl, wie aus Abbildung 3 zu ersehen ist, offenbar geringe Unterschiede auch durch die verschiedenen Kontaktfüllungen eintreten.

Zu den Werten der Abbildung 3 ist zu bemerken, daß die Unterschiede in der Höhe der Umwandlung nicht sehr groß sind, weil bei den Versuchen im allgemeinen ähnliche Bedingungen eingehalten wurden. Stärkere Variationen wurden nur mit dem stark gealterten Kontakt der 2. Füllung durchgeführt. Wie schon oben erwähnt, ist aber dann die Abhängigkeit der Olefinwerte von der Höhe der Umwandlung nicht mehr besonders ausgeprägt. Es ergeben sich daher hier zwei Geraden mit nur geringer Neigung, d.h. die Olefinwerte sind nur schwach abhängig von der Höhe der Umwandlung.

Stärker tritt die Abhängigkeit von der Höhe der Reaktionsmitteltemperatur in Erscheinung. Um Olefinwerte von mindestens 90 % zu erreichen, sollte man die Temperatur nicht unter 500° senken.

Im Abschnitt C₃ des "Ersten Berichtes" sind einzelne Versuchsergebnisse aufgeführt, die beweisen, daß man die Dampfzugabe ohne Einbuße im Olefingehalt wohl bis auf 75 %, nicht aber bis auf 50 % erniedrigen darf. Wie aber viele weitere Versuche, teils mit altem Kontakt der 2. Füllung, teils mit frischem Kontakt der 3. und 4. Füllung, gezeigt haben, liegt die Grenze nicht schon bei 75 %, sondern erst bei etwa 50 %. Eine weitere Verringerung der Dampfzugabe ist allerdings nicht mehr tragbar. In Abbildung 3 sind zwei Punkte bei 33 % Dampfzugabe (Mittelwerte aus je zwei Versuchen) und ein Punkt bei 10 % Dampfzugabe eingetragen. Die Olefinwerte sinken im ersten Falle von 90 % auf 87 % bzw. von 92,5 % auf 89 %, im zweiten Falle von 90 % auf 73 %!

Es bleibt nun noch über den Einfluß der Kontaktalterung auf die Höhe der Olefinwerte zu sprechen. Wie schon in den Abschnitten 3 - 5 erwähnt, konnte ein solcher Einfluß bei den Kontaktfüllungen 3 - 5 nicht festgestellt werden, wie dies auch klar aus den Werten der Tabelle 2 zu ersehen ist. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen stehen die im "Ersten Bericht" auf Seite 28 mitgeteilten Zahlen, die zeigen, daß bei der 1. Kontaktfüllung bis zu einem Kontaktalter von 700^o Reaktionen ein Anstieg der Olefinwerte, wenn auch im wesentlichen nur bei den C₄-Werten, eintrat. Nun ist dazu zu sagen, daß durch die Wahl der damaligen Versuchsbedingungen in dieser ersten Kontaktlaufzeit hohe Umwandlungen herbeigeführt wurden. Trägt man die Olefinwerte in Abhängigkeit von der Umwandlung auf, wie dies in Abbildung 4 geschehen ist, so möchte man annehmen, daß nicht so sehr das verschiedene Kontaktalter (gekennzeichnet durch die beigegefügte Nummerierung der Versuche), sondern vielmehr die Höhe der Umwandlung eine Rolle spielt (vgl. Versuch 3 und 4). Allerdings würde das bedeuten, daß die Abhängigkeit der Olefinbildung von der Höhe der Umwandlung sehr groß ist. Dies kann aber möglicherweise der Fall sein, da es sich um einen nicht gealterten Kontakt handelt, bei dem, nicht im Gegensatz zu den neueren LF-Versuchen, bei hohen Umwandlungen und Reaktionstemperaturen von etwa 460^o ein derartiges Absinken der Olefinwerte möglich wäre. Als Vergleich ist in Abb. 4 als Gerade die im Laborversuch (neue Förder-einrichtung) mit frischem synthetischen Aluminiumhydroxylsilikat-

kontakten bei 500° Reaktionstemperatur gefundene Abhängigkeit der C₄-Olefinwerte von der Höhe der Umwandlung eingezeichnet.

Abschließend ist jedenfalls als Ergebnis über den Einfluß des Kontaktalters auf die Olefinwerte festzustellen, daß bei allen späteren Kontaktfüllungen, bei denen gleich von Anfang an "normale" Versuchsbedingungen (Temperaturen über 500°, 50 - 100 % Dampfzugabe, 12 % Ölbelastung) eingehalten wurden, wie schon im vorigen Abschnitt dargelegt, ein anfänglich stärkeres Absinken der Kontaktaktivität nicht beobachtet wurde, und daß bei Umwandlungen von 30 - 40 % sich auch sofort die hohen Olefinwerte von 90 % und darüber ergaben.

8) Der Einfluß der Versuchsbedingungen und der Kontakteigenschaften auf die Aufteilung der Spaltprodukte.

Nachdem in den beiden vorigen Abschnitten der Einfluß des Kontaktalters auf die Umwandlungshöhe und die verschiedenen Faktoren, die die Höhe der Olefinbildung der Gasolkohlenwasserstoffe beeinflussen, erörtert worden sind, soll im Folgenden die Aufteilung der Spaltprodukte bei verschiedenen Versuchsbedingungen und verschiedenen Kontaktfüllungen besprochen werden. Die wichtigsten Beziehungen waren schon im Abschnitt C₉ des "Ersten Berichtes" aufgezeichnet worden, so vor allem die Tatsache, daß bei "schärferen" Versuchsbedingungen, d.h., bei größerer Umwandlung, sich die Spaltung auf Kosten der Benzinbildung mehr zur C₂- bis C₄-Bildung, d.h. mehr zur Gasseite verschiebt, eine auch aus der thermischen Spaltung her geläufige Gesetzmäßigkeit.

Die mit dem gealterten Kontakt der 2. Füllung durchgeführten, in Abschnitt 2 dieses Berichtes beschriebenen Versuche geben eine schöne Bestätigung für diese früheren Beobachtungen. In Abbildung 5 sind in Abhängigkeit von der Höhe der Umwandlung die Gewichtsprocente der einzelnen Spaltprodukte für drei verschiedene Reaktionsmitteltemperaturen aufgetragen und daraus die mittleren Linien konstruiert. Man erkennt, daß neben dem starken Einfluß der Umwandlungshöhe ein zusätzlicher Einfluß der Temperatur nicht zu beobachten ist. Ebenso ist ein Einfluß der verschiedenen Wasserdampfzugaben (in der Abbildung 5 nicht besonders gekennzeichnet) nicht vorhanden. Es scheint also gleichgültig zu sein, wenigstens

innerhalb des verhältnismäßig engen Temperaturbereiches von 490 - 525°, ob man die Höhe der Umwandlung, d.h. die "Schärfe" der Spaltung, durch Veränderung der Kontaktbelastung, der Temperatur oder der Dampfzugabe variiert. Bei den $\leq C_2$ -Werten scheint allerdings ein gewisser zusätzlicher Temperatureinfluß zu bestehen, wie dies auch schon im "Ersten Bericht" festgestellt wurde.

Den Einfluß der verschiedenen Umwandlungshöhe auf die Aufteilung der Spaltprodukte kann man, wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, wie folgt zusammenfassen:

- 1) Der C_4 -Anteil bleibt konstant,
- 2) der C_2 -Anteil ist ebenfalls nur wenig von der Höhe der Umwandlung abhängig,
- 3) der Benzinanteil fällt mit steigender Umwandlung ab,
- 4) der C_3 -Anteil und besonders der $\leq C_2$ -Anteil steigt mit steigender Umwandlung an,
- 5) der Kohlenstoffanteil, bezogen auf die Umwandlung, fällt mit wachsender Umwandlung.

Es tritt also im wesentlichen bei steigender Umwandlung eine Erhöhung der $\leq C_2$ - und C_3 -Werte auf Kosten der Benzinbildung ein. Zu dem Abfall der Kohlenstoffwerte ist zu sagen, daß, wie im "Ersten Bericht" ausführlich dargelegt, bei der katalytischen Spaltung über Bleicherdekontakt die absolute Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs von der Höhe der Umwandlung kaum beeinflusst wird, sondern bei gegebener Kontaktbeaufschlagung eine nahezu konstante Größe hat. Daher wird bei geringerer Umwandlung, hervorgerufen z.B. durch Erhöhung der Wasserdampfzugabe, der prozentuale Anteil der Kohlenstoffbildung an der Gesamtumwandlung ansteigen. Der Kohlenstoffwert bei 57 % Umwandlung fällt deswegen heraus, weil bei diesem Versuch die Kontaktbelastung sehr gering gewählt wurde.

Die obigen Gesetzmäßigkeiten beziehen sich streng genommen nur auf den stark gealterten Kontakt der 2. Füllung. Prinzipiell aber treten ähnliche Verhältnisse auch bei anderen Kontaktfüllungen auf. Wie vor allem in Laborversuchen festgestellt wurde, ist bei frischen Kontakten auch ein Ansteigen der C_4 -Werte, ähnlich wie bei den C_3 -Werten, zu beobachten. Dafür verläuft dort die Benzinkurve noch etwas steiler. In solchen Fällen müßte man zur

Erzielung einer großen C_4 - und C_5 -Ausbeute die Umwandlung möglichst hoch wählen, was natürlich dann durch einen Abbau des Benzins zu C_3 und besonders zu $\leq C_2$ zu bezahlen wäre. Im Falle des gealterten Kontaktes der 2. Füllung (Abb. 5) kann man dagegen die Umwandlung kleiner halten, wenn man nicht die Leistung der Anlage zu sehr erniedrigen will oder nicht lieber C_3 statt Benzin herstellen möchte.

Abschließend kann man feststellen, daß man durch die Wahl der Umwandlungshöhe eine gewisse Möglichkeit besitzt, die Aufteilung der $\leq C_2$ -, C_3 - und Benzinspaltprodukte zu verschieben. Andererseits ist es von Vorteil, daß die wichtigsten Produkte unserer katalytischen Spaltung, die C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe, nicht sehr stark von der Höhe der Umwandlung abhängig sind, sodaß man bei verschiedenster Kontaktaktivität hier eine recht gute Konstanz erwarten kann. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang noch die geringe, im vorigen Abschnitt gezeigte Abhängigkeit der Olefinwerte von der Höhe der Umwandlung.

Aus allen diesen Abhängigkeiten eine allgemein gültige Fahrregel aufzustellen, ist schwer. Zur Erzielung einer hohen Olefinausbeute sollte man, wie früher erläutert, bei Temperaturen über 500° und mit Dampfzugaben über 50 % arbeiten. Die Höhe der Umwandlung ist dann noch vom Kontaktalter und von der Kontaktbelastung abhängig. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sollte man nicht unter 35 - 40 % Aufspaltung arbeiten. Man kommt dann unter Umständen auch in Gebiete, bei denen bei frischen Kontakten die C_4 -Werte abfallen. Der umgekehrt laufende Einfluß der Umwandlung auf die Olefinwerte der C_4 -Kohlenwasserstoffe ist nur gering. Bei Veränderung der Umwandlungshöhe verschiebt sich dann im wesentlichen, wie wir oben gesehen haben, der Benzin- und Kohlenstoffanteil in der einen Richtung und der $\leq C_2$ - und C_3 -Anteil in der anderen Richtung. Welchen Punkt man hier wählen wird, hängt davon ab, wie man die einzelnen Produkte bewertet.

Im halbertechnischen Betrieb der LT-Anlage versuchten wir meist Umwandlungshöhen von 30 - 40 % zu erzielen. Die Aufteilung der Spaltprodukte ist daher bei den normalen Versuchen nicht sehr verschieden. In der folgenden Zusammenstellung sind die im "Ersten Bericht" auf Seite 50 mitgeteilten Mittelwerte der mit

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

der "1. und 2. Kontaktfüllung" durchgeführten Versuche und die in Abb. 1 und in den Tabellen 1 bis 3 dieses Berichtes aufgeführten Mittelwerte der "2. bis 5. Kontaktfüllung" zusammengefaßt.

Spalte	Kontaktalter Anzahl Reaktionen	Vol.-% O ₂	Vol.-% Benzendampf	Reaktions- mittel- temperatur	Ges.-% Umwandlung	Die umgewandelten Produkte teilen sich in Ges.-%							
						Benzin	C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	CH ₄	% C ₄ - C ₅	% C ₅ - C ₃
1. und 2. Kontaktfüllung													
1	850 - 1600	12	100	<u>520°</u>	<u>35</u>	<u>20</u>	20	27	<u>22</u>	8	3	91	94
2	1600 - 1900	12	100	<u>520°</u>	<u>36</u>	<u>14</u>	19	26	<u>26</u>	<u>11</u>	4	93	93
3	1950 - 2150	12	100	460°	29	24	18	26	22	5	5	90	90
4	2700 - 3300	12	100	525°	28	20	19	24	21	11	5	94	93
5	2700 - 3300	12	90	<u>525°</u>	<u>40</u>	<u>18</u>	17	24	<u>23</u>	<u>14</u>	4	93	93
6	2700 - 3300	12	100	510°	21	23	19	24	20	7	7	91	90
7	2700 - 3300	12	90	510°	30	20	19	24	22	10	5	90	88
8	2700 - 3300	12	100	490°	17	24	19	24	20	5	8	90	85
9	2700 - 3300	12	90	490°	25	22	22	24	20	7	6	90	85
3. Kontaktfüllung													
10	300 - 600	12	100	525°	29	20	19	26	20	10	5	92	91
11	300 - 600	12	90	525°	<u>36</u>	<u>17</u>	18	26	<u>24</u>	<u>11</u>	5	92	91
12	100 - 200	12	100	505°	24	21	22	25	20	6	5	90	92
4. Kontaktfüllung													
13	100 - 1000	12	100	<u>520°</u>	<u>35</u>	<u>15</u>	20	27	<u>24</u>	<u>10</u>	4	91	92
14	100 - 1000	12	90	<u>500°</u>	<u>34</u>	<u>17</u>	20	28	<u>24</u>	<u>7</u>	4	88	88
5. Kontaktfüllung													
15	100 - 480	12	100	505°	31	16	19	30	25	6	4	91	91

Erfreulich ist die Feststellung, daß bei allen Versuchen, wie erwartet, eine recht gute Konstanz der C₄- und C₅-Werte auftritt, wobei anscheinend die gealterten Kontakte etwas geringere C₄-Werte ergeben (24 % gegen 26 - 30 %). Bezüglich der Unterschiede, die im Benzinanteil auftreten, ist auf den oben dargelegten Einfluß der Höhe der Umwandlung zu verweisen. Vergleicht man die bei einer Umwandlung von 35 - 40 % erhaltenen Benzinwerte (unterstrichene

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Werte), so erkennt man, daß die Werte im allgemeinen zwischen 14 und 18 % liegen. Die Schwankungen in den Benzinwerten werden ausgeglichen durch die C_3 -Werte (im allgemeinen zwischen 23 und 26 %) und die $\leq C_2$ -Werte. Bei den $\leq C_2$ -Werten ist beim Vergleich der Spalten 13 und 14 sehr deutlich der schon erwähnte zusätzliche Temperatureinfluß zu erkennen.

Neben diesen Einflüssen der Umwandlungshöhe und der Temperatur scheinen weitere Einflüsse, wie Kontaktalter und Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Kontaktfüllungen, in nennenswertem Maße nicht vorhanden zu sein. Als Durchschnittswerte für den normalen Betrieb können daher bei einer Reaktionsmitteltemperatur von ca. 520° etwa folgende Ausbeutezahlen angegeben werden:

Umwandlung 35 - 40 %

Die umgewandelten Produkte teilen sich in:

Gew. % Benzin	17
" C_5	19
" C_4	26
" C_3	24
" $\leq C_2$	11
" Kohlenstoff	4

Bei frischen, noch wenig gealterten Kontakten kann man zunächst gegebenenfalls bei 50 % Dampfzugabe und Temperaturen von ca. 500° fahren. Dadurch erniedrigt sich bei gleicher Umwandlung der $\leq C_2$ -Wert von 11 % auf ca. 7 % bei gleichzeitiger entsprechender Steigerung der Benzinwerte. Die Gesamtausbeute an "gut verwertbaren" Produkten, C_3 -, C_4 -, C_5 - und Benzinkohlenwasserstoffen, beträgt also bei 520° etwa 85 %, bei 500° , d.h. bei weniger gealterten Kontakten, 89 %. Die $\leq C_2$ -Verluste setzen sich zusammen aus 40 - 45 Gew. % C_2H_4 , 25 - 30 Gew. % C_2H_6 , 20 - 25 Gew. % CH_4 und 5 - 10 Gew. % H_2 , bestehen also noch fast zur Hälfte aus wertvollem Äthylen. Zu den Kohlenstoffverlusten ist zu bemerken, daß durch die Kohlenstoffbildung die gesamte, für die endotherme Reaktion erforderliche Wärme aufgebracht wird. Über die analytischen Untersuchungen der C_3 - bis Benzinkohlenwasserstoffe und die verschiedenen Möglichkeiten, aus diesen Produkten Flieger- und Autotreibstoff herzustellen, wird in einem weiteren Abschnitt berichtet werden.

9) Untersuchung über die Wirksamkeit des Kontaktes
in verschiedenen Höhen des Reaktors.

In dem gleichnamigen Abschnitt des "Ersten Berichtes" sind bereits die grundlegenden Beobachtungen über die Wirksamkeit des Kontaktes in den verschiedenen Schichten der Reaktorfüllung mitgeteilt worden. Es wurde damals festgestellt, daß das Arbeitsvermögen des Kontaktes, d.h. die erzielte Umwandlung der Einsatzprodukte, nicht gleichmäßig über die Höhe des Reaktors verteilt ist. Bei gleicher Temperatur der gesamten Kontaktfüllung würden aus thermodynamischen Gründen im wesentlichen überhaupt nur die oberen Schichten arbeiten. Durch das im Reaktor erzeugte Temperaturgefälle wird dies zum großen Teil, jedoch nicht vollständig ausgeglichen. Weiterhin wurde damals beobachtet, daß die oberen Kontaktpartien zur Benzinseite, die unteren Kontaktschichten zur Gasseite hin arbeiten.

In einigen weiteren Untersuchungen, die teils mit dem stark gealterten Kontakt der 2. Füllung, teils mit dem Kontakt der 3. Füllung durchgeführt wurden, konnten nun die früheren Messungen bestätigt werden. In Abbildung 6 sind zunächst neben den im "Ersten Bericht" mitgeteilten Werten noch zwei neue Messungen über die Verteilung der Umwandlung in Abhängigkeit von der Kontakthöhe aufgetragen. Bei der Berechnung der erzielten Umwandlung sind hierbei die Kohlenstoffwerte nicht berücksichtigt. Die Kurven zeigen eine abfallende Wirksamkeit der Kontaktschichten in Richtung des Durchsatzes der Produkte durch den Reaktor. Besonders deutlich ist das auch aus dem neben den Kurven dargestellten Schaubild zu ersehen, in dem die mittleren Umwandlungen, die von je 20 % Kontaktfüllung hervorgerufen werden, aufgetragen sind.

In Abbildung 6 sind außerdem noch die bei dem Versuch 187 festgestellten Kohlenstoffwerte (dargestellt als CO_2 -Werte) aufgetragen. Das Ergebnis entspricht dem der Abbildung 16 des "Ersten Berichtes" und muß genauso gedeutet werden. Obwohl die Kohlenstoffbildung von der Höhe der Umwandlung praktisch unabhängig ist, sind etwas höhere Kohlenstoffwerte in den oberen Kontaktschichten festzustellen. Der Grund muß darin gesehen werden, daß

eine bevorzugte Absorption entweder von höher siedenden oder von harzbildenden (Diolfine) Anteilen des Einsatzproduktes stattfindet, die dann bei der Regenerierung als Kohlenstoff erscheinen.

Von den Messungen über die Aufteilung der Spaltprodukte in den verschiedenen Kontakthöhen sollen als besonders charakteristisch nur die von Versuch 187 mitgeteilt werden:

Mitteltemperatur bei der Reaktion oben 490°, unten 560°,
12 % Kontaktbelastung, 100 % Dampfzugabe,
40 Min. Reaktion, 3. Kontaktfüllung.

	Probestelle A 15 % des Kontaktes	Probestelle B 46 % des Kontaktes	Probestelle C 77 % des Kontaktes
Gew. % Umwandlung	8,0	23,1	27,8
" Benzin	63	23	17
" C ₅	14	23	20
" C ₄	8	27	30
" C ₃	6	20	25
" ≤ C ₂	10	7	8
% C ₄ -	90	90	92
% C ₃ -	90	91	94

Man sieht aus den obigen Zahlen, daß die oberen Kontaktschichten bei kleinerer Umwandlung (hervorgerufen durch die hohe Kontaktbelastung, die sich für die oberen Schichten ergibt) zur Benzinsseite hin spalten, während die Gesamtwerte, die sich bis zu den unteren Kontaktschichten ergeben, entsprechend der durch die normale Kontaktbelastung hervorgerufenen höheren Umwandlung die übliche Aufteilung zwischen Benzin- und Gasprodukten zeigen. Das Ergebnis ist keineswegs überraschend. Es entspricht prinzipiell den Ergebnissen, die im 8. Abschnitt dieses Berichtes und besonders in Abbildung 5 dargestellt sind, wenn auch die Abhängigkeit der einzelnen Werte von der Höhe der Umwandlung, d.h. von der "Schärfe der Spaltung", hier stärker ist, weil die Voraussetzungen nicht die gleichen sind. Bei den Zahlen des Versuchs 187 ist besonders auf die sehr unterschiedliche Temperatur, oben 490°, unten 560°, hinzuweisen, die sicher eine zusätzliche Wirkung hat.

Berechnet man aus den oben wiedergegebenen Zahlen von Versuch 187 die absolute Menge der einzelnen Spaltprodukte, die beispielsweise aus 1000 g Einsatzmaterial bis zu den drei verschiedenen Probestellen gebildet werden, so ergibt sich das in Abbildung 7 dargestellte Bild. Man erkennt die starke Benzinbildung im oberen Teil der Kontaktfüllung und sieht, daß im unteren Teil das zunächst entstandene Benzin teilweise wieder abgebaut wird. Die Bildung der C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe steigt ziemlich steil an, die C_5 -Kohlenwasserstoffe nehmen eine Mittelstellung zwischen Benzin und C_4C_3 ein. Interessant ist der Verlauf der $\cong C_2$ -Kurve. Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe ist anscheinend rein thermisch bedingt und steigt daher ziemlich gleichmäßig, ähnlich wie die Reaktionstemperatur, von oben nach unten an. Es darf angenommen werden, daß die Kurve nicht durch den Ordinatenanfangspunkt geht, sondern daß ein Teil der $\cong C_2$ -Bildung schon im leeren Teil des Reaktors über dem Kontakt entsteht.

Abschließend ist zu sagen, daß die Untersuchung über die Aufteilung der Spaltprodukte in den verschiedenen Kontaktschichten die alte Beobachtung bestätigt, daß hohe Umwandlungen, also "scharfe" Spaltbedingungen, ein Anwachsen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe bedingt, ein Effekt, der durch die verhältnismäßig großen Temperaturunterschiede in den Kontaktschichten noch verstärkt wird.

10) Zusammensetzung und motorische Eigenschaften des katalytischen Spaltbenzins.

In Ergänzung zu den Ausführungen des Abschnittes C_{10} des "Ersten Berichtes" sollen im Folgenden die Ergebnisse einiger analytischer und motorischer Untersuchungen des katalytischen Spaltbenzins erörtert werden. Die im "Ersten Bericht" mitgeteilte Siedeanalyse (1 m-Laborfüllkörperkolonne) sowie die Dichte- und Anilinzahlkurve für hydriertes Spaltbenzin ließen den Schluß zu, daß neben einer gewissen Isomerisierung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe auch Naphtene im hydrierten Spaltbenzin vorhanden waren. Inzwischen liegen nun Ergebnisse einer exakten Feindestillation

vor. Die Destillationen wurden in einer 2 m hohen Laborfüllkörperkolonne, die eine Wirksamkeit von 45 theoretischen Böden hatte, durchgeführt. Zunächst wurden fünf Vorschnitte mit den Siedegrenzen 50 - 85°, 85 - 105°, 105 - 130° und 150 - 155° hergestellt. Jede dieser Fraktionen wurde dann in Einzelschnitte von Grad zu Grad zerlegt und von jeder Einzelfraktion Dichte und Jodzahl bestimmt. Abbildung 8 bringt in graphischer Darstellung die Volumenanteile, die Dichten und die Olefinzahlen für jede dieser Einzelschnitte. Bei den Werten für die Volumenprozent sind charakteristische Maxima bei 60 - 70° (Hexen, Hexan), 90 - 99° (Hepten, Heptan), 110 - 111° (Toluol), 120 - 126° (Okten, Oktan), 135 - 140° (Xylole, Äthylbenzole) und 149 - 150° (Nonane) zu erkennen. Berücksichtigt man die Maxima und Minima in den Olefin- und Dichtewerten, so kann man folgende Kohlenwasserstoffe unterscheiden:

- 1) 54 - 60°, einfachverzweigte Hexene, charakterisiert durch Olefinzahlmaximum;
- 2) 60 - 62°, einfach verzweigte Hexane, charakterisiert durch Siedekurve, Dichteminimum und Olefinzahlminimum;
- 3) 63°, 1-Hexen (Literaturzahl 63,6°) charakterisiert durch Siedekurve;
- 4) 66 - 68°, 2-Hexen und 3-Hexen (Literaturzahlen 68,0° und 66,8°), charakterisiert durch Olefinzahlmaximum;
- ~~5) 69°, n-Hexan (Literaturzahl 68,8°), charakterisiert durch Siedekurve;~~
- 6) 80°, Benzol (Literaturzahlen 80,1°, $d_{20} = 0,879$), charakterisiert durch Dichtemaximum;
- 7) 84 - 91°, einfach verzweigte Heptene, charakterisiert durch Olefinzahlmaximum;
- 8) 90 - 94°, einfach verzweigte Heptane, charakterisiert durch Siedekurve, Dichteminimum und Olefinzahlminimum;
- 9) 95 - 96°, 1-Hepten und 3-Hepten (Literaturzahlen 94,9° und 95,9°), charakterisiert durch Siedekurve und Olefinzahlmaximum;
- 10) 98°, n-Heptan (Literaturzahl 98,4°) charakterisiert durch Siedekurve und Olefinzahlminimum;

- 11) 110^o, Toluol (Literaturzahlen 110,8^o, $d_{20} = 0,867$) charakterisiert durch Siedekurve, Dichtemaximum und Olefinzahlminimum;
- 12) 120^o, 1-Okten (Literaturzahl 120,1^o), charakterisiert durch Siedekurve und Olefinzahlmaximum;
- 13) 121 - 123^o, 3-Okten und 4-Okten (Literaturzahlen 122,8^o und 120,7^o), charakterisiert durch Siedekurve;
- 14) 125^o, n-Okten (Literaturzahl 125,6^o), charakterisiert durch Siedekurve, Dichteminimum und Olefinzahlminimum;
- 15) 135 - 140^o, Äthylbenzol (Literaturzahl 136,2^o, $d_{20} = 0,867$), m-Xylol (Literaturzahl 137,0^o, $d_{20} = 0,866$), p-Xylol (Literaturzahl 138,4^o, $d_{20} = 0,861$), besonders stark ausgeprägt m-Xylol bei 137^o durch Siedekurve, Dichtemaximum und Olefinzahlminimum. o-Xylol scheint in merklichen Mengen nicht vorhanden zu sein.
- 16) 148 - 150^o, unverzweigte Nonene und n-Nonan (Literaturzahlen 145 - 150,7^o) charakterisiert durch Siedekurve und Dichteminimum.

Die Dichten steigen anschließend wieder an, vermutlich wegen geringer Mengen Propylbenzol.

Eine vollständige Trennung der oben aufgezählten Komponenten ~~ist selbstverständlich durch eine Blasendestillation mit einer~~ Kolonne von 45 theoretischen Böden, selbst bei vorheriger Herstellung von Vorschnitten, nicht möglich. Sie ist auch teilweise theoretisch unmöglich, siedend doch zum Beispiel 2-Hepten (98,2^o) und n-Heptan (98,4^o) bzw. 2-Okten (125,5^o) und n-Okten (125,6^o) bei der gleichen Temperatur, oder überschneiden sich sogar zum Teil, wie zum Beispiel bei den einfach verzweigten Heptenen und einfach verzweigten Heptanen. Immerhin ist es erstaunlich, daß bei der Vielzahl der Komponenten noch die oben erläuterten feinen Unterschiede in Siede-, Dichte- und Olefinzahlwerten zu beobachten waren.

Mehrfach verzweigte paraffinische oder olefinische Kohlenwasserstoffe scheinen in merklichen Mengen nicht vorhanden zu sein. Ebenso scheinen neben Aromaten keine naphthenischen Kohlenwasser-

stoffe vorzukommen. Das Benzin besteht danach in der Hauptsache also aus unverzweigten und einfach verzweigten paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen C_6 bis C_9 , und enthält daneben Benzol, Toluol, Äthylbenzol und Xylol. Damit ist das Ergebnis der früheren Untersuchungen (Erster Bericht) bestätigt, daß bei der Hydrierung des katalytischen Spaltbenzins über Fischer-Kontakt die Aromaten in Naphtene umgewandelt werden.

Es interessiert nun zu wissen, in welchen ungefähren Mengenverhältnissen die einzelnen Komponenten vorkommen. Hierzu soll folgende Überlegung dienen, die natürlich nur Anspruch auf angenäherte Richtigkeit erheben kann. Am Beispiel der C_6 -Fraktion sei die Rechnung erläutert. Von $65 - 73^\circ$ (C_6 -Fraktion) sieden 38,5 Vol. %. Die Gesamtfraktion hat 76 % Olefine, 24 % Paraffine. Nimmt man an, daß von $65 - 73^\circ$ nur unverzweigte C_6 -Paraffine sieden, so erhält man, da von $65 - 73^\circ$ 24,9 Vol. % übergehen, bei einem Olefingehalt dieser Fraktion von 83 %, 4,2 Vol. % unverzweigte C_6 -Paraffine. Von den insgesamt vorhandenen $38,5 \cdot 24 = 9,2$ % C_6 -Paraffinen bestehen danach $4,2$ % = 46 % aus unverzweigten und $5,0$ % = 54 % aus einfach verzweigten Paraffinen. Die zwischen 61 und 73° siedenden C_6 -Olefine kann man in ähnlicher Weise als unverzweigte Olefine ansehen. Da von $61 - 73$ % 32,5 Vol. % sieden, der Olefingehalt dieser Fraktion 76 % beträgt, so errechnen sich $32,5 \cdot 76 = 24,7$ % unverzweigte Olefine. Von den insgesamt vorhandenen $38,5 \cdot 76 = 29,3$ % C_6 -Olefinen bestehen also $24,7$ % = 84 % aus unverzweigten und $4,6$ % = 26 % aus einfach verzweigten Olefinen. Der so ermittelte Isogehalt der C_6 -Olefine ist aber sicher etwas zu niedrig, da die Voraussetzung, daß oberhalb 61° nur unverzweigte Olefine sieden, wegen der in der Literatur bekannten Siedelagen der einfach verzweigten Olefine nicht so exakt wie bei den Paraffinen zutreffen dürfte. In ähnlicher Weise kann die Rechnung bei der C_7 - ($84 - 102^\circ$), C_8 - ($118 - 129^\circ$) und C_9 - ($146 - 155^\circ$) Fraktion durchgeführt werden.

Die dazwischen liegenden aromatischen Fraktionen sollen als "Benzol"- ($73 - 84^\circ$), "Toluol"- ($102 - 118^\circ$) und "Xylol"- ($129 - 146^\circ$) Fraktion bezeichnet werden. Hier sei am Beispiel der Toluolfraktion die Rechnung erläutert. Diese Fraktion hat einen Olefingehalt von 23 %. Maximal können also 77 % Aromaten vorhanden

sein. Aus der Dichte der Fraktion von 0,817 errechnet sich bei Zugrundelegung einer Vergleichsdichte von 0,700 (als Mittel aus $n-C_7^+$, $i-C_8^-$ und $i-C_8^+$) eine Toluolkonzentration von 70 %. Von den insgesamt zwischen 102 und 118° siedenden 9,7 Vol. % sind demnach 6,8 Vol. % Toluol und 2,9 Vol. % paraffinischer bzw. olefinischer Rest, davon schätzungsweise etwa 50 % $n-C_7^+$, 25 % $i-C_8^-$ und 25 % $i-C_8^+$.

In der "Xylof-Fraktion" siedeln von insgesamt 14,2 % 9,2 % = 65 % der Menge zwischen 137 und 138°. Nach analytischer Untersuchung von Dr. R o t t i g besteht die von 137 - 138° siedende Fraktion aus 82 % *m*-Xylol (Siedepunkt 137,0°), 9 % *p*-Xylol (Siedepunkt 138,4°) und 9 % Äthylbenzol (Siedepunkt 136,2°). Überwiegend bestehen also die "Xylol"-Fraktionen aus *m*-Xylol.

Das Ergebnis der oben erläuterten Rechnung ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Fraktion	Siedegrenzen	Vol. %	% Paraffine	% Olefine	Isogehalt der Paraffine	Isogehalt der Olefine	% Aromaten
C_6	50 - 73	38,5	24	76	94	≥ 26	-
Benzol	73 - 84	3,0	-	-	-	-	33
C_7	84 - 102	12,7	43	57	53	≈ 20	-
Toluol	102 - 118	9,7	-	-	-	-	70
C_8	118 - 129	8,0	72	28	28	≈ 8	-
Xylol	129 - 146	14,2	-	-	-	-	78
C_9	146 - 155	13,9	94	6	2	~ 0	-

Wie erwartet, sinkt also mit steigender C-Zahl sowohl der Olefin- wie auch der Isogehalt der paraffinbasierten Kohlenwasserstoffe. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß der Olefingehalt der C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe bei 90 - 95 %, der C_5 -Kohlenwasserstoffe bei 85 - 90 %, der Isogehalt der C_4 - und C_5 -Paraffine zwischen 60 und 65 %, der Isogehalt der C_4 - und C_5 -Olefine zwischen 35 und 50 % liegt. Der Gehalt des katalytischen Spaltbensins an Aromaten beträgt nach obiger Tabelle etwa 20 %.

Aus den Zahlen über die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen können nun an Hand der Literaturwerte die Motoroktanzahlen berechnet und mit den tatsächlich ermittelten Werten verglichen werden. Bei Übereinstimmung dieser Werte ist ein Beweis für die

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Richtigkeit der obigen Rechnung gegeben. Als Literaturwerte wurden dabei die folgenden Motoroktanzahlen zugrunde gelegt. Das Symbol "i-C₇" bedeutet dabei einfach verzweigte Kohlenwasserstoffe.

	<u>MOZ</u>		<u>MOZ</u>
n-C ₆ ⁺	25	n-C ₈ ⁻	55
i-C ₆ ⁺	74	i-C ₈ ⁻	~ 75
n-C ₆ ⁻	78	n-C ₉ ⁺	-45
i-C ₆ ⁻	~ 100	i-C ₉ ⁺	25
n-C ₇ ⁺	0	n-C ₉ ⁻	~ 45
i-C ₇ ⁺	45	Benzol	108
n-C ₇ ⁻	66	Toluol	105
i-C ₇ ⁻	~ 80	Xylol	96
n-C ₈ ⁺	-17		
i-C ₈ ⁺	35		

Bei der Bewertung der Aromaten muß man bei kleiner Aromatenkonzentration den Blendwert einsetzen (im Falle der Benzolfraktion 120), bei höherer Aromatenkonzentration (wie bei der Toluol- und Xylolfraktion) ist die Rechnung mit der Motoroktanzahl wohl exakter. Die folgende Tabelle bringt den Vergleich der errechneten und gemessenen Motoroktanzahlen.

<u>Fraktion</u>	<u>MOZ berechnet</u>	<u>MOZ gemessen</u>
C ₆	76	77
Benzol	68	69
C ₇	50	51
Toluol	82	83
C ₈	13	10
Xylol	80	83
C ₉	-38	~ -30

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. In Abbildung 9 sind die gemessenen Motoroktanzahlen mit und ohne Bleizusatz sowie die gemessenen Research-Oktanzahlen aufgetragen. Aus diesen Einzelwerten können auch die Werte für das ^{Gesamt} Benzin errechnet werden. Dabei ergibt sich:

MOZ berechnet	55
MOZ gemessen	60
ROZ berechnet	63
ROZ gemessen	66

Die gemessenen Werte liegen hier etwas höher, wahrscheinlich deshalb, weil bei der Gesamtmischung mit etwa 20 % Aromatengehalt die Aromaten nicht mit ihren Oktanzahlen, sondern mit den höheren Blendwerten eingesetzt werden müßten.

Das katalytische Spaltbenzin ist also als Autobenzin durchaus brauchbar. Im Folgenden soll geprüft werden, wie weit es als Zumischkomponente für das Fliegerbenzin Verwendung finden kann. Es ist möglich, bei einer Druckhydrierung über Aromatisierungskontakt die Aromaten unverändert zu erhalten. Man könnte also durch Feindestillation die entsprechenden Aromaten bezw. auch wertvolle paraffinische Komponenten, wie $i-C_6$, abtrennen. Versuche liegen hierüber noch nicht vor. Es können aber aus den oben mitgeteilten Werten über die Zusammensetzung des Spaltbenzins und den Literaturwerten für die Motoroktanzahlen die Oktanzahlen der einzelnen Fraktionen ohne weiteres berechnet werden.

Dabei ergibt sich:

<u>Fraktion</u>	<u>MOZ (hydriert)</u>
C_6	41
Benzol	63
C_7	15
Toluol	76
C_8	- 9
Xylol	68
C_9	-44
Gesamtbenzin	30

Mit einer großtechnischen Feindestillation wäre es sicher möglich, sauberere Schnitte herzustellen. Rechnet man daher die maximal erreichbaren Werte so aus, daß man für eine Fliegerbenzin-komponente das reine Benzol, Toluol und Xylol sowie das $i-C_6$ abtrennt, so erhält man etwa 32 % des gesamten Benzins mit einer Motoroktanzahl von etwa 90 (mit 0,9 Pb/l schätzungsweise 95 - 100), nimmt man auch noch das $i-C_7$ dazu, so würde man etwa 36 % des Gesamtbenzins mit einer Motoroktanzahl von etwa 84 (mit 0,9 Pb/l schätzungsweise 90 - 95) gewinnen können. Bei Einbezug des gesamten C_6 würden etwa 57 % des Benzins mit einer Motoroktanzahl von etwa 60 (mit 0,9 Pb/l schätzungsweise 80), bei einem Teil des $n-C_6$ dagegen etwa 45 % des Gesamtbenzins mit einer

Motoroktanzahl von 66 (mit 0,9 Pb/l etwa 86) erhalten werden können. Man hat also etwa folgende Möglichkeit:

<u>% des Gesamtbenzins</u>	<u>MOZ</u>	<u>MOZ + 0,9 Pb/l</u>
32	90	95 - 100
36	84	90 - 95
45	66	~ 86
57	60	~ 80

Es wären somit etwa 40 % des katalytischen Spaltbenzins zu einer stark aromatischen Fliegerzumischkomponente (Aromatengehalt etwa 50 %) abzuzweigen. Da das hydrierte Restbenzin Motoroktanzahlen von ungefähr 0 besitzen würde, müßte man dabei so verfahren, daß man aus dem unhydrierten Benzin durch Feindestillation die gewünschten Komponenten abtrennt und dann erst hydriert. Das unhydrierte restliche Spaltbenzin hätte dann im Falle der Herstellung von etwa 40 % Fliegerbenzinfraction eine Motoroktanzahl von etwa 40, die nach Zusatz von 0,45 Pb/l auf schätzungsweise 60 heraufgehen würde. Durch Zumischung der bei der Polymerisation der C₃- bis C₅-Olefine anfallenden, von 165 - 200° siedenden Poly-Produkte bzw. der unter 50° siedenden Kohlenwasserstoffe würde man daraus noch ein brauchbares Autobenzin herstellen können.

11) Bei der katalytischen Spaltung und nachfolgenden Polymerisation und Hydrierung erzielte Ausbeuten an Fliegerbenzin, Autobenzin, Treibgas und Spaltgas.

Am Schluß des 8. Abschnittes dieses Berichtes sind die bei der katalytischen Spaltung der Fraktion 160 - 400° der Fischer-Synthese über Granosilkontakt als Durchschnittswerte erzielten Ausbeuten zusammengestellt. Je nach dem Alter des Kontaktes schwanken dabei die Werte für $\leq C_2$ von 7 - 11 %. Der Sicherheit halber soll bei den folgenden Betrachtungen ein Wert von 10 zugrundegelegt werden.

Bei der analytischen Untersuchung der C₃, C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe wurden als Mittelwerte im LT-Versuchsbetrieb etwa folgende Zahlen erhalten:

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

C ₃	92 % Olefine	
C ₄	92 % "	40 % Isogehalt der Olefin-K.W.
C ₅	88 % "	45 % - 50 % "

Die Analyse der $\leq C_2$ -Kohlenwasserstoffe ist bereits im 8. Abschnitt dieses Berichtes gegeben worden.

Als Mittelwerte für die Ausbeutezahlen der katalytischen Spaltung können daher folgende Werte angesehen werden:

		Olefingehalt	Isogehalt der Olefine
Gew. % Benzin	17	-	-
" C ₅	19	88	45
" C ₄	26	92	40
" C ₃	24	92	-
" C ₂	7	60	-
" C ₁	2	-	-
" H ₂	1	-	-
" Kohlenstoff	4	-	-

Über die Zusammensetzung und die motorischen Eigenschaften des Benzins ist bereits im vorigen Abschnitt gesprochen worden. Die Produkte: Wasserstoff, Methan, Äthan und Äthylen sollen im Folgenden als "Spaltgas" bezeichnet werden. Die 4 % Äthylen könnten gegebenenfalls einer besonderen Verwendung zugeführt werden. Der Kohlenstoff wird, wie schon früher erwähnt, als Wärmespender für die gesamte Reaktion verwertet. Es bleibt nun noch zu sprechen über die Aufteilung der C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffe zu Polybenzin. Hier kann auf die entsprechenden Berichte von Dipl.-Ing. S p i s k e verwiesen werden, vor allem auf die Berichte "Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen" (Journal-Nr. 39/7/2) und "Herstellung des R₄- und R₅-Flugkraftstoffes für Berlin" (Journal-Nr. 42/6/5).

Danach gelingt es, aus C₃-Olefinen mit 90 % Polyausbeute ein Polybenzin herzustellen, von dem 65 % zwischen 60 und 165° sieden und hydriert eine Motoroktanzahl von 64, nach Zusatz von 1,2 Pb/l von 88 besitzen. Diese Fraktion ist also, nach der Motoroktanzahl beurteilt, als normaler Fliegartreibstoff zu bewerten. Die Überla

dekurve liegt allerdings etwa 2 kg/cm^2 unter "B₄-Kraftstoff", sodaß sie den neueren Anforderungen, die an Fliegerbenzin gestellt werden, nicht mehr entspricht.

Die C₄-Olefine geben bei geeignet geleiteter Polymerisation 90 % Polyausbeute. Vom Polybenzin sieden 85 % zwischen 50 und 165°, besitzen hydriert eine Motoroktanzahl von 92, nach Zusatz von 1,2 Pb/l von 104. Die Überladekurve dieser Fraktion liegt 1,0 - 1,5 kg/cm^2 unter "ET 100".

Die Polymerisation der C₅-Olefine ist noch nicht ganz geklärt. Meist wurde bei einer 60 %igen Polymerisation der Olefine und einer Destillationsausbeute (50 - 165°) von 82 % gearbeitet. Nach neueren Versuchen hatte es jedoch den Anschein, als ob auch bei einer 90 %igen Polymerisation und etwas niedrigeren Destillationsausbeute die erhaltenen Benzine die gleiche Überladefähigkeit besäßen. Bei der folgenden Rechnung soll mit einem Mittelwert von 75 % Polyausbeute und 80 % Destillationsausbeute gerechnet werden. Die zwischen 50 und 165° siedende Fraktion hatte nicht hydriert eine Motoroktanzahl von 91, nach Zusatz von 1,2 Pb/l von 101. Die Überladekurve liegt etwa 2 kg/cm^2 unter "ET 100".

Die über 165° siedenden Anteile der Polybenzine haben etwa 70 % zwischen 165 und 200° siedende Anteile, die als Zumischkomponente zum Autobenzin verwertet werden können, und etwa 30 % über 200° siedende sogenannte "Polyenden", die zusammen mit dem übrigen Spalteinsatz erneut in die katalytische Spaltung eingesetzt werden. Die Oktanzahlen der hydrierten Fraktionen 165 - 200° sind bei der C₃-Polymerisation: MOZ 64, MOZ + 0,45 Pb/l 82, bei der C₄- und C₅-Polymerisation: MOZ 90, MOZ + 0,45 Pb/l 100.

Die nicht umgesetzten C₃- und C₄-Olefine geben zusammen mit den C₃- und C₄-Paraffinen das sogenannte "Treibgas". Die nicht umgesetzten C₅-Olefine und die C₅-Paraffine bilden die Fraktion "<50°", die als Zumischkomponente zum Autobenzin dient. Die Motoroktanzahl dieser Fraktion kann wegen des niedrigen Siedepunktes nicht bestimmt werden. Aus der Zusammensetzung des Produktes errechnet sich aufgrund der Literaturwerte eine Motoroktanzahl von 79, nach Zusatz von 0,45 Pb/l schätzungsweise von 95.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Aus den C₃-, C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffen der katalytischen Spaltung können daher hergestellt werden:

	C ₃	C ₄	C ₅
Gew. % bezogen auf Spalteinsatz	24	26	19
" Olefine	92	92	88
" Polyausbeute	90	90	75
" Destillationsausbeute	65	85	80
Fraktion 50 - 165°	12,9	18,3	10,0
" 165 - 200°	4,8	2,2	1,8
" >200°	2,1	1,0	0,7
" <50°	-	-	6,5
Treibgas	4,2	4,5	-

Insgesamt entstehen somit 28,3 Gew. % Fliegertreibstoff von angenäherter ET 100-Qualität, im Folgenden als "Fliegerbenzin I" bezeichnet, und 12,9 Gew. % Fliegertreibstoff von angenäherter B₄-Qualität, im Folgenden als "Fliegerbenzin II" bezeichnet. Daneben werden erhalten 8,8 Gew. % Autobenzinkomponente 165 - 200°, 6,5 Gew. % Autobenzinkomponente <50°, 8,7 Gew. % Treibgas und 3,8 Gew. % "Polyenden".

Verwertet man das gesamte Spaltbenzin (MOZ = 60, MOZ mit 0,45 Pb/l=75) als Autobenzin, so erhält man, bezogen auf den Spalteinsatz:

Fliegerbenzin I		28,3	
Fliegerbenzin II		12,9	
Autobenzin	$\left\{ \begin{array}{l} 165 - 200^\circ (C_3) \\ 165 - 200^\circ (C_4 \text{ u. } C_5) \\ < 50^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,8 \\ 4,0 \\ 6,5 \end{array} \right.$	32,3
	Spaltbenzin	17,0	
Treibgas		8,7	
Polyenden		3,8	
Spaltgas	$\left\{ \begin{array}{l} C_2 \\ C_1 \\ H_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7,0 \\ 2,0 \\ 1,0 \end{array} \right.$	10,0
Kohlenstoff		4,0	
		100,0	

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Helten

Rechnet man die Polyenden als Spalteinsatz mit den gleichen Ausbeutezahlen wie für den übrigen Spalteinsatz, so ändern sich die obigen Zahlen wie folgt:

	Gew. %	MOZ	MOZ + Blei
Fliegerbenzin I	29,4	92	103 (1,2 Pb/l)
Fliegerbenzin II	13,4	64	88 (1,2 Pb/l)
Autobenzin	165 - 200° (C ₃)	5,0	100 83 (0,45 Pb/l)
	165 - 200° (C ₄ C ₅)	4,1	
	< 50°	6,8	
	Spaltbenzin	17,7	
	33,6	68	82
Treibgas	9,0	-	-
Spaltgas	C ₂ mit 60% Olefingehalt	7,3	-
	C ₁	2,1	-
	H ₂	1,0	-
Kohlenstoff	4,2	-	-
	10,4	-	-

In abgerundeten Zahlen werden also erhalten:

43 Gew. %	Fliegertreibstoff
34 "	Autobenzin
9 "	Treibgas
10 "	Spaltgas
4 "	Kohlenstoff

Im 10. Abschnitt dieses Berichtes war gezeigt worden, daß es möglich ist, aus dem Spaltbenzin noch etwa 40 % einer stark aromatischen Fliegerbenzinkomponente (MOZ + 0,9 Pb/l = 86 - 90) abzutrennen, die als "Fliegerbenzin II" zu verwerten wäre. Das restliche Spaltbenzin hat dann eine Motoroktanzahl von ca. 40, nach Zusatz von 0,45 Pb/l von ca. 60. Die Ausbeutezahlen ändern sich dann wie folgt:

	<u>Gew. %</u>	<u>MOZ</u>	<u>MOZ + Blei</u>
Fliegerbenzin I	29,4	92	103 (1,2 Pb/l)
Fliegerbenzin II	{ 13,4 } 7,1 } 20,5	64 ~75	88 ~88 } (1,2 Pb/l)
Autobenzin	{ 165 - 200° (C ₃) 165 - 200° (C ₄ C ₅) <50°	5,0 } 4,1 } 6,8 } 26,5	64 } 90 } 79 } ~62
Spaltbenzin	10,6	~40	~60 } ~79 (0,45 Pb/l)
Treibgas	9,0	-	-
Spaltgas	{ C ₂ mit 60 % Olefingeh. C ₁ H ₂	7,3 } 2,1 } 10,4	- - -
Kohlenstoff	4,2	-	-

In abgerundeten Zahlen werden erhalten:

50 Gew. %	Fliegertreibstoff
27 "	Autobenzin
9 "	Treibgas
10 "	Spaltgas
4 "	Kohlenstoff.

- 12) Isomerisierung von unverzweigten C₄- und C₅-Olefinen der Primärsynthese zusammen mit der katalytischen Spaltung der Fraktion 160 - 400°.

Durch den Prozeß der katalytischen Spaltung gelingt es, die zwischen 160 und 400° siedenden Produkte der Primärsynthese, sowie mit etwas anderen Ausbeuten auch die zwischen 90 und 160°, evtl. sogar die zwischen 60 und 160° siedenden Primärkohlenwasserstoffe (vgl. "Erster Bericht" Abschnitt C₁₂ - C₁₄) vornehmlich in C₃- bis C₅-Spaltstücke von hohem Olefin- und Isogehalt abzubauen und daraus, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, durch Polymerisation über Phosphorsäurekontakt und anschließende Hydrierung hauptsächlich hochwertige Fliegertreibstoffe herzustellen. Daneben fallen kleinere Mengen an Autobenzin, Treibgas und Spaltgas an. Da der Prozeß über den Abbau in kleinere Spaltstücke arbeitet, ist die Ausbeute und Qualität der erhaltenen Produkte praktisch unabhängig von Änderungen in der Qualität und Zusammensetzung der Ausgangsprodukte. Ja, es ist sogar ohne Störung des Verfahrens

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höfen

möglich, wie zum Teil in Abschnitt C₁₁ des "Ersten Berichtes" gezeigt wurde, andere, sonst kaum zu verwertende Produkte mit in die katalytische Spaltung einzusetzen, wie zum Beispiel Schmierölvorlauf, Restbenzin von der Schmierölsynthese, Polyenden usw.

Ein weiterer zusätzlicher Effekt des katalytischen Spaltverfahrens ist nun noch durch folgende Möglichkeit gegeben. Es gelingt nämlich, praktisch verlustfrei und ohne wesentlich störenden Einfluß auf die katalytische Spaltung selbst, d.h. also praktisch kostenlos, C₄- und C₅-Olefine aus der Primärsynthese auf einen Isogehalt von 40 - 50 % dadurch zu bringen, daß man sie während der normalen Spaltreaktion mit durch die Kontaktfüllung leitet. Es ist auf diese Weise möglich, die Ausbeute an Fliegertreibstoff, und zwar an Fliegerbenzin I (ET 100-Qualität), erheblich zu steigern. Voraussetzung ist allerdings, daß C₄- und C₅-Olefine zur Verfügung stehen, sei es aus der Kreislaufsynthese oder aus einer thermischen Spaltanlage.

Schon im Abschnitt C₁₅ des "Ersten Berichtes" wurde ein Versuch mitgeteilt, bei dem C₅-Kohlenwasserstoffe der Primärsynthese einer katalytischen Spaltung unterworfen worden waren. Es hatte sich dabei gezeigt, daß die Aufspaltung zwar sehr gering geblieben war, daß aber eine starke Isomerisierung der C₅-Kohlenwasserstoffe aufgetreten war. Ausgehend von dieser Beobachtung versuchten wir, C₄- und C₅-Olefine nicht als Spalteinsatz, sondern als Zusatz zum normalen Spalteinsatz (Fraktion 160 - 400°) über dem Spaltkontakt zu isomerisieren. Die Versuche verliefen positiv und zeigten, daß schon bei einem einmaligen Überleiten dieser Kohlenwasserstoffe eine ausreichende Isomerisierung eintrat.

Nachdem zunächst einige Kurzversuche mit kleinen Mengen C₄- und C₅-Olefinen gefahren worden waren, bei denen lediglich analytisch die erfolgte Isomerisierung festgestellt werden konnte, wurden zur exakten Prüfung aus Gasol- und Kühlbenzin der Dabbs-Spaltanlage etwa 4 m³ einer Fraktion herausgeschnitten, die etwa 35 Gew.-% C₄ und 65 Gew.-% C₅ - das entspricht dem in der KS-Anlage vorgesehenen Mischverhältnis - enthielt. Die genaue Analyse der Fraktion war folgende:

C ₃	2,1 Gew. %		
C ₄	32,8 "	mit 78 % Olefingehalt	und 8 % Isogehalt der Olefine
C ₅	65,1 "	" 88 % "	" 9 % "

Diese Fraktion wurde nun in verschiedenem Mengenverhältnis zum normalen Spalteinsatz mit durch das Kontaktbett geschickt, und zwar 5 - 8 kg, 13 kg und 39 kg pro 100 kg Ölspalteinsatz. In der KS-Anlage sind 18 kg pro 100 kg Ölspalteinsatz vorgesehen. Nimmt man an, daß die bei der katalytischen Spaltung des Öls einsetzes entstehenden C₄- und C₅-Olefine den normalen Isogehalt von 40 bzw. 45 - 50 % besitzen, so errechnen sich folgende Isogehalte für die C₄- und C₅-Olefine, die aus der eingesetzten Dubbs-Fraktion stammen:

Gew.% Zusatz an Dubbs-Fraktion	Isogehalt der C ₄ -Olefine	Isogehalt der C ₅ -Olefine
5 - 8	40	~ 60
13	35 - 40	~ 55
39	~ 30	~ 50

Das thermodynamische Gleichgewicht n-Buten - i-Buten liegt nach A.V. Frost, URSS (Chemisches Zentralblatt 37 II, 1346), bei 500° bei ca. 42 % i-Butengehalt. Bei Zusatz von ca. 10 % wird es also bei den C₄-Kohlenwasserstoffen nahezu erreicht. Bei dem in der Großanlage vorgesehenen Zusatz von 18 % dürften ebenfalls nach obigen Ergebnissen die eingesetzten C₄- und C₅-Olefine den sonst üblichen Isogehalt von 38 - 40 % bzw. 45 - 50 % erreichen. Die Mehrzahl unserer Versuche wurde mit 13 Gew. % Zusatz gefahren. Daher ergab die Analyse der gesammelten C₄-Fraktion (aus der Spaltung und aus der zugesetzten Dubbs-Fraktion) einen Isogehalt der Olefine von 40 %, die Analyse der gesammelten C₅-Fraktion einen Isogehalt der Olefine von 55 %.

Die Frage, ob die eingesetzten C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe in der Menge unverändert wiedererhalten werden und wie weit durch den Zusatz des Gasols die normale Spaltung beeinflußt wird, ist nicht sehr leicht zu beantworten. Am Beispiel eines Versuches sei erläutert, wie diese Frage gelöst werden kann.

Eingesetzt wurden 1036 kg Öl (160 - 400°) und 450 kg C₄C₅-Fraktion. Von den 1036 kg Öl wurden 293 kg aufgespalten, 743 kg Öl zurückerhalten. Die Umwandlung des Öles beträgt daher 28,3 Gew. %.

Die bei gleichen Versuchsbedingungen kurze Zeit vorher durchgeführten Versuche ohne Gasolzusatz hatten 32 Gew. % Umwandlung. Durch den Gasolzusatz ist also die Umwandlung auf etwa 90 % des alten Wertes abgesunken. Die umgewandelten Produkte teilten sich bei den letzten Versuchen ohne Gasolzusatz wie folgt auf: 15 Gew. % Benzin, 19 Gew. % C₅, 27 Gew. % C₄, 24 Gew. % C₃, 11 Gew. % \leq C₂ und 4 Gew. % Kohlenstoff. Ohne Gasolzusatz wären also wahrscheinlich aus den 293 kg aufgespaltenen Produkten entstanden: 44 kg Benzin, 56 kg C₅, 79 kg C₄, 70 kg C₃, 32 kg \leq C₂ und 12 kg Kohlenstoff. Die weiteren Zahlen sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen. Hierin bringt die erste Spalte die tatsächlich ermittelte Zusammensetzung der ausgebrachten Produkte, die zweite Spalte die aus der normalen Ölspaltung vermutlich entstandenen Produkte, die dritte Spalte die Differenz dieser beiden Werte, die vierte Spalte die Menge der eingesetzten Gasolkohlenwasserstoffe und die fünfte Spalte die Differenz der dritten und vierten Spalte.

Spalte		Öl	Benzin	C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	OH
1	ausgebracht	743	70	253	249	108	44	19
2	aus normaler Ölspaltung entstanden	-	44	56	79	70	32	12
3	Differenz 1 - 2	-	+26	+197	+170	+38	+12	+7
4	inges. Gasol-K.W.	-	-	293	148	9	-	-
5	Differenz 3 - 4	-	+26	- 96	+22	+29	+12	+7

Man erkennt, daß ein Teil der eingesetzten C₅-Kohlenwasserstoffe abgebaut worden ist, und zwar 96 kg von den eingesetzten 293 kg, d. s. 33 %. Dafür sind neu entstanden: 26 kg Benzin, 22 kg C₄, 29 kg C₃, 12 kg \leq C₂ und 7 kg Kohlenstoff. Die C₅-Kohlenwasserstoffe haben sich also aufgespalten in 27 Gew. % Benzin, 23 Gew. % C₄, 30 Gew. % C₃, 13 Gew. % \leq C₂ und 7 Gew. % Kohlenstoff. Eine Aufspaltung der eingesetzten C₄-Kohlenwasserstoffe ist danach nicht eingetreten.

In gleicher Weise ist nun für die gesamten zwölf Versuche mit Gasolzusatz die Rechnung durchgeführt worden. Bei der Unsicherheit der Rechnung als Differenzrechnung schwanken die Aufspaltungsgrade für die C₅-Fraktion von 15 - 50 %. Ebenso errechnen sich auch verhältnismäßig große Unterschiede in der Aufteilung

der aufgespaltenen C_5 -Menge. Mittelt man die gesamten Versuche, so erhält man folgende Zahlen:

Aufspaltung der eingesetzten
 C_5 -Kohlenwasserstoffe 30 %

Die aufgespaltenen Produkte teilen sich in:

28	Gew. %	Benzin
12	"	C_4
38	"	C_3
15	"	$\leq C_2$
7	"	Kohlenstoff.

Eine Aufspaltung der eingesetzten C_4 -Kohlenwasserstoffe wurde in keinem Fall beobachtet. Die Aufspaltung der eingesetzten Ölkohlenwasserstoffe ging durchschnittlich auf 90 % der alten Werte zurück, dafür werden jedoch 30 % der eingesetzten C_5 -Kohlenwasserstoffe gespalten. Der Rückgang der Aufspaltung des Öleinsatzes ist nicht zu erklären durch eine Verkürzung der Aufenthaltszeit der Öldämpfe in der Kontaktfüllung, da bei der großen Wasserdampfzusatzmenge die Aufenthaltszeit in erster Linie durch die Menge des zugesetzten Wasserdampfes bestimmt wird. Selbst die größte Menge des verwendeten Gasolzusatzes würde, in Wasserdampfzusatz ausgedrückt, nur bedeuten, daß der Wasserdampfzusatz von 100 % auf 110 % erhöht worden wäre, was erfahrungsgemäß praktisch keinen Einfluß auf die Höhe der Umwandlung ausmacht. Man muß daher annehmen, daß der geringe Rückgang des Öleinsatzes hauptsächlich durch die Beanspruchung des Kontaktes für den Prozeß der Isomerisierung bzw. teilweisen Aufspaltung der zugesetzten Gasolkohlenwasserstoffe hervorgerufen worden ist.

Um eine Bestätigung für die aus der oben geschilderten Differenzrechnung ermittelte Höhe der Aufspaltung der zur Isomerisierung eingesetzten C_5 -Kohlenwasserstoffe und für die Aufteilung der Produkte der C_5 -Spaltung zu bekommen, wurde noch ein Versuch durchgeführt, bei dem nur die C_4C_5 -Olefin-Fraktion ohne Zusatz von Öleinsatz über den Spaltkontakt geleitet wurde. Die Versuchsbedingungen wurden dabei so gewählt, daß Temperatur und Aufenthaltszeit über dem Kontakt den oben geschilderten Versuchen entsprach. Die erhaltenen Werte waren folgende:

Aufspaltung 25 %

Die aufgespaltenen Produkte teilen sich in:

7 Gew.%	Benzin
56 "	C ₃
20 "	C ₂ (davon 11 Gew.% C ₂ , 8 Gew.% C ₁ , 1 Gew.% H ₂)
17 "	Kohlenstoff
Isogehalt der C ₄ -Olefine 39 %	
Isogehalt der C ₅ -Olefine 50 %.	

Die eingesetzten C₄-Kohlenwasserstoffe wurden 100 %ig wiedererhalten. Eine Neubildung von C₄ wurde ebenfalls nicht beobachtet. Die Aufspaltung der C₅-Kohlenwasserstoffe betrug nur 25 % statt wie oben berechnet 30 %. Die Spaltung erfolgt vornehmlich in C₃- und C₂-Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff. Die größere Benzinbildung und die C₄-Bildung, die sich aus den oben geschilderten Versuchen ergab, dürfte auf die Unsicherheit der Differenzrechnung zurückgeführt werden müssen.

Die bei der katalytischen Spaltung einer C₅-Fraktion der Primärsynthese erzielte Aufspaltung betrug, wie im Abschnitt C₁₅ des "Ersten Berichtes" dargelegt worden ist, nur 8,5 %. Der Grund für die jetzt bei der Spaltung der C₄C₅-Dubbsfraktion beobachtete höhere Aufspaltung ist in dem Unterschied der Olefingehalte des Einsatzproduktes zu suchen. Wie früher dargelegt, werden Olefine wesentlich leichter aufgespalten als Paraffine.

Abschließend ist also festzustellen, daß bei einem Zusatz von 15 - 20 Gew. % C₄C₅-Fraktion, bezogen auf den Öleinsatz, der Isogehalt der eingebrachten C₄- und C₅-Olefine von 8 % bzw. 9 % auf 35 - 40 % bzw. ca. 55 % ansteigt, wobei die eingesetzten C₄-Kohlenwasserstoffe sonst ohne Veränderung bleiben, während die eingesetzten C₅-Kohlenwasserstoffe zu etwa 25 %, vornehmlich in C₃- und C₂-Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff aufgespalten werden. Die Ölspaltung bleibt, bis auf eine geringe Verminderung der Umwandlungshöhe (etwa 90 % der alten Werte) durch den Zusatz der C₄C₅-Fraktion unbeeinflusst.

11/11/11

Anlagen

001155

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Helfen

Tabelle 1

Kontaktkörper	Vol.-% O ₂	Vol.-% Wasserdampf	Reaktions- mittels- temperatur	Ges.-% Umwandlung	Die umgewandelten Produkte teilen sich in Ges.-%								
					Benzol	C ₅	C ₄	C ₃	C ₂	Cl	$\frac{1-C_2}{C_5}$	$\frac{1-C_3}{C_5}$	$\frac{1-C_4}{C_5}$
90	12	100	505	27,9	20	23	25	21	6	5	88	94	40
107	"	"	"	29,9	22	21	25	21	6	5	88	91	42
130	"	"	"	28,1	19	22	27	20	6	5	90	91	39
150	"	"	"	24,1	19	22	26	21	6	6	88	92	42
195	"	"	"	24,6	25	22	28	17	7	5	91	91	43
215	"	"	"	25,0	21	24	24	18	7	6	91	92	44
230	"	"	"	23,9	20	22	25	21	7	5	91	91	42
				24	21	22	25	20	6	5	90	92	42
306	12	100	525	30,1	16	17	29	23	11	5	91	89	39
325	"	"	"	29,5	18	21	25	22	10	5	92	88	42
345	"	"	"	28,3	23	18	26	19	9	5	91	92	41
405	"	"	"	28,2	20	19	26	19	11	5	94	92	39
550	"	"	"	29,7	24	18	23	19	10	5	93	90	33
				29	20	19	26	20	10	5	92	91	39
365	12	75	525	32,0	20	19	24	20	11	5	92	92	43
385	12	50	525	34,6	17	17	26	23	11	6	92	93	38
440	"	"	"	38,9	17	18	27	25	8	4	92	89	40
				36	17	18	26	24	11	5	92	91	39
525	16,5	10	505	42,6	21	13	17	20	15	4	73	82	40

001156

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Helfen

Tabelle 2

Kontaktkatode	Vol.-% O ₂	Vol.-% Wasserdampf	Reaktionsmitteltemperatur	Gew.-% Umwandlung	Die umgewandelten Produkte verteilen sich in Gew.-%						$\frac{\% C_2}{\% C_1}$	$\frac{\% C_3}{\% C_2}$
					Benzin	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	GI		
90	12	100	520	36,5	15	22	25	26	9	4	90	86
110	"	"	"	35,9	14	19	28	29	7	4	88	84
140	"	"	"	35,1	16	24	26	24	7	4	88	88
305	"	"	"	33,7	15	19	27	26	10	4	88	82
370	"	"	"	34,5	15	20	24	27	9	4	90	91
400	"	"	"	36,0	17	18	27	24	10	4	90	91
435	"	"	"	35,2	15	20	26	24	12	4	82	83
475	"	"	"	35,5	14	19	28	24	11	5	88	87
500	"	"	"	32,9	14	17	28	25	11	5	90	92
540	"	"	"	33,8	16	20	27	22	11	4	92	91
730	"	"	"	31,0	15	21	27	22	10	4	91	93
970	"	"	"	31,5	19	20	26	22	8	4	92	93
				35	15	20	27	24	10	4	91	92
250	12	50	500	33,7	12	21	29	26	8	3	86	91
260	"	"	"	33,2	14	20	25	25	12	4	89	88
765	"	"	"	34,0	20	21	25	24	6	4	89	88
805	"	"	"	33,1	15	20	26	25	10	4	-	87
840	"	"	"	33,0	16	19	29	26	6	4	90	88
880	"	"	"	29,0	17	20	30	21	8	4	88	92
1050	"	"	"	33,5	16	20	30	22	7	4	90	87
1075	"	"	"	34,6	16	20	29	25	6	4	88	-
1150	"	"	"	33,4	20	18	32	21	5	3	90	90
1170	"	"	"	32,7	21	17	29	23	7	4	88	91
				34	17	20	28	24	7	4	89	88

001157

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Helten

Tabelle 3

Kontaktalter	Wt.-% O ₂	Wt.-% Wasserdampf	Reaktionsmitteltemperatur	Gew.-% Umwandlung	Die ungesättigten Produkte teilen sich in Gew.-%						$\frac{\sum C_5}{C_4}$	$\frac{\sum C_5}{C_3}$
					Buten	C ₅	C ₄	C ₃	$\leq C_2$	OH		
94	12	100	505	31,0	16	23	27	24	6	4	94	94
114	"	"	"	31,7	18	17	31	25	5	4	89	89
134	"	"	"	31,9	23	20	25	23	5	4	89	89
174	"	"	"	29,6	15	19	30	27	5	4	91	-
194	"	"	"	31,0	13	21	30	26	6	4	90	90
216	"	"	"	30,8	13	20	31	25	7	4	89	89
256	"	"	"	30,5	18	18	30	26	6	4	93	93
298	"	"	"	29,0	14	15	31	29	7	4	88	88
423	"	"	"	32,2	13	17	33	24	9	4	95	95
				31	16	19	30	25	6	4	91	91

001158

Abb. 1

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

400 3.207 x 420 mm

500°

510°

520°

530°

540°

550°

560°

570°

580°

590°

600°

610°

620°

630°

640°

650°

660°

670°

680°

690°

700°

710°

720°

730°

740°

750°

760°

770°

780°

790°

800°

810°

820°

830°

840°

850°

860°

870°

880°

890°

900°

910°

920°

930°

940°

950°

960°

970°

980°

990°

1000°

1010°

1020°

1030°

1040°

1050°

1060°

1070°

1080°

1090°

1100°

1110°

1120°

1130°

1140°

1150°

1160°

1170°

1180°

1190°

1200°

1210°

1220°

1230°

1240°

1250°

1260°

1270°

1280°

1290°

1300°

1310°

1320°

1330°

1340°

1350°

1360°

1370°

1380°

1390°

1400°

1410°

1420°

1430°

1440°

1450°

1460°

1470°

1480°

1490°

1500°

1510°

1520°

1530°

1540°

1550°

1560°

1570°

1580°

1590°

1600°

1610°

1620°

1630°

1640°

1650°

1660°

1670°

1680°

1690°

1700°

1710°

1720°

1730°

1740°

1750°

1760°

1770°

1780°

1790°

1800°

1810°

1820°

1830°

1840°

1850°

1860°

1870°

1880°

1890°

1900°

1910°

1920°

1930°

1940°

1950°

1960°

1970°

1980°

1990°

2000°

2010°

2020°

2030°

2040°

2050°

2060°

2070°

2080°

2090°

2100°

2110°

2120°

2130°

2140°

2150°

2160°

2170°

2180°

2190°

2200°

2210°

2220°

2230°

2240°

2250°

2260°

2270°

2280°

2290°

2300°

2310°

2320°

2330°

2340°

2350°

2360°

2370°

2380°

2390°

2400°

2410°

2420°

2430°

2440°

2450°

2460°

2470°

2480°

2490°

2500°

2510°

2520°

2530°

2540°

2550°

2560°

2570°

2580°

2590°

2600°

2610°

2620°

2630°

2640°

2650°

2660°

2670°

2680°

2690°

2700°

2710°

2720°

2730°

2740°

2750°

2760°

2770°

2780°

2790°

2800°

2810°

2820°

2830°

2840°

2850°

2860°

2870°

2880°

2890°

2900°

2910°

2920°

2930°

2940°

2950°

2960°

2970°

2980°

2990°

3000°

3010°

3020°

3030°

3040°

3050°

3060°

3070°

3080°

3090°

3100°

3110°

3120°

3130°

3140°

3150°

3160°

3170°

3180°

3190°

3200°

3210°

3220°

3230°

3240°

3250°

3260°

3270°

3280°

3290°

3300°

3310°

3320°

3330°

3340°

3350°

3360°

3370°

3380°

3390°

3400°

3410°

3420°

3430°

3440°

3450°

3460°

3470°

3480°

3490°

3500°

35

101159

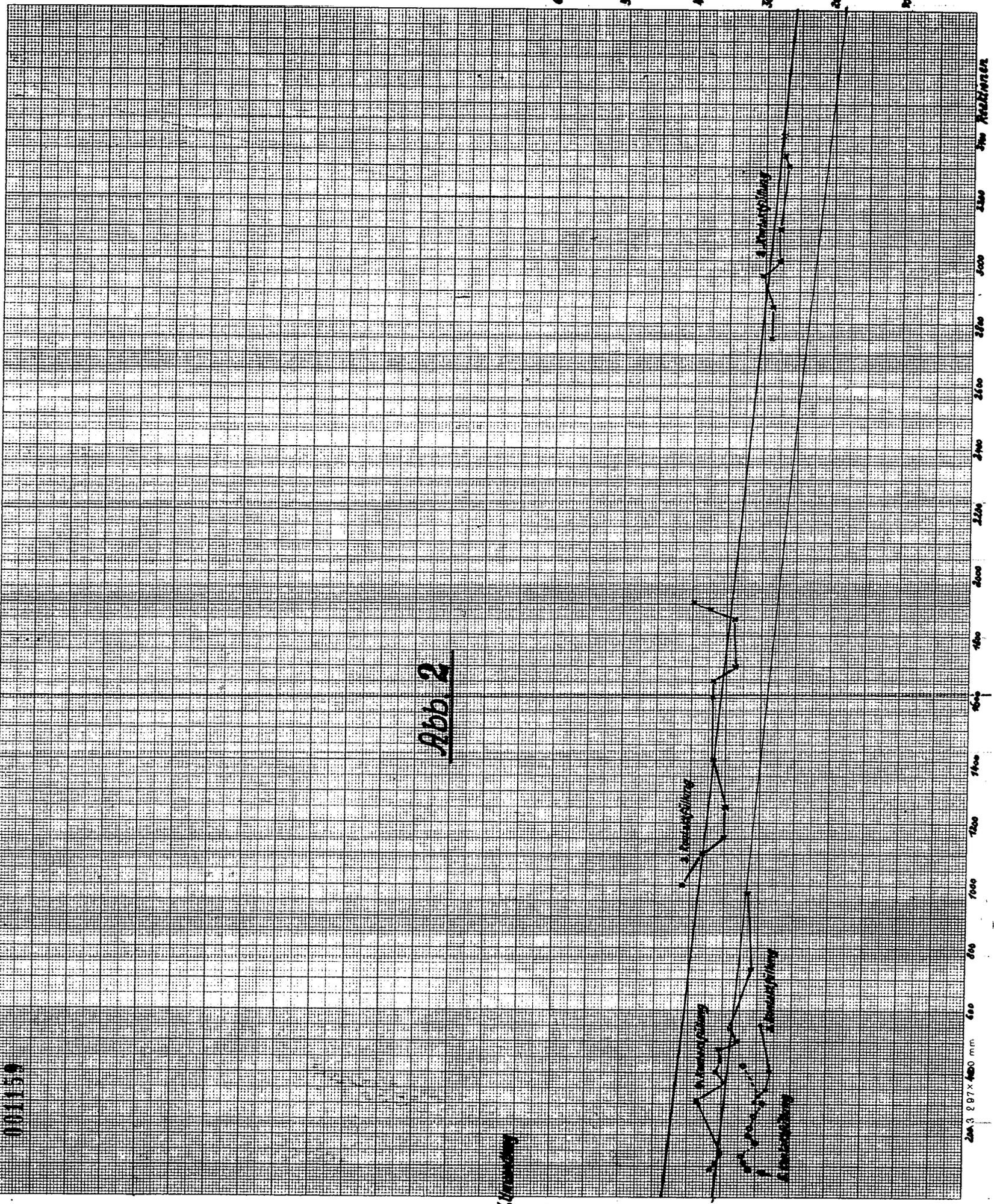
Abb. 2

Gen. % Humidity

60
50
40
30
20
10

2000 187 x 400 mm

700 600 500 400 300 200 100



001150

% abfr. der 2. - Konzentration

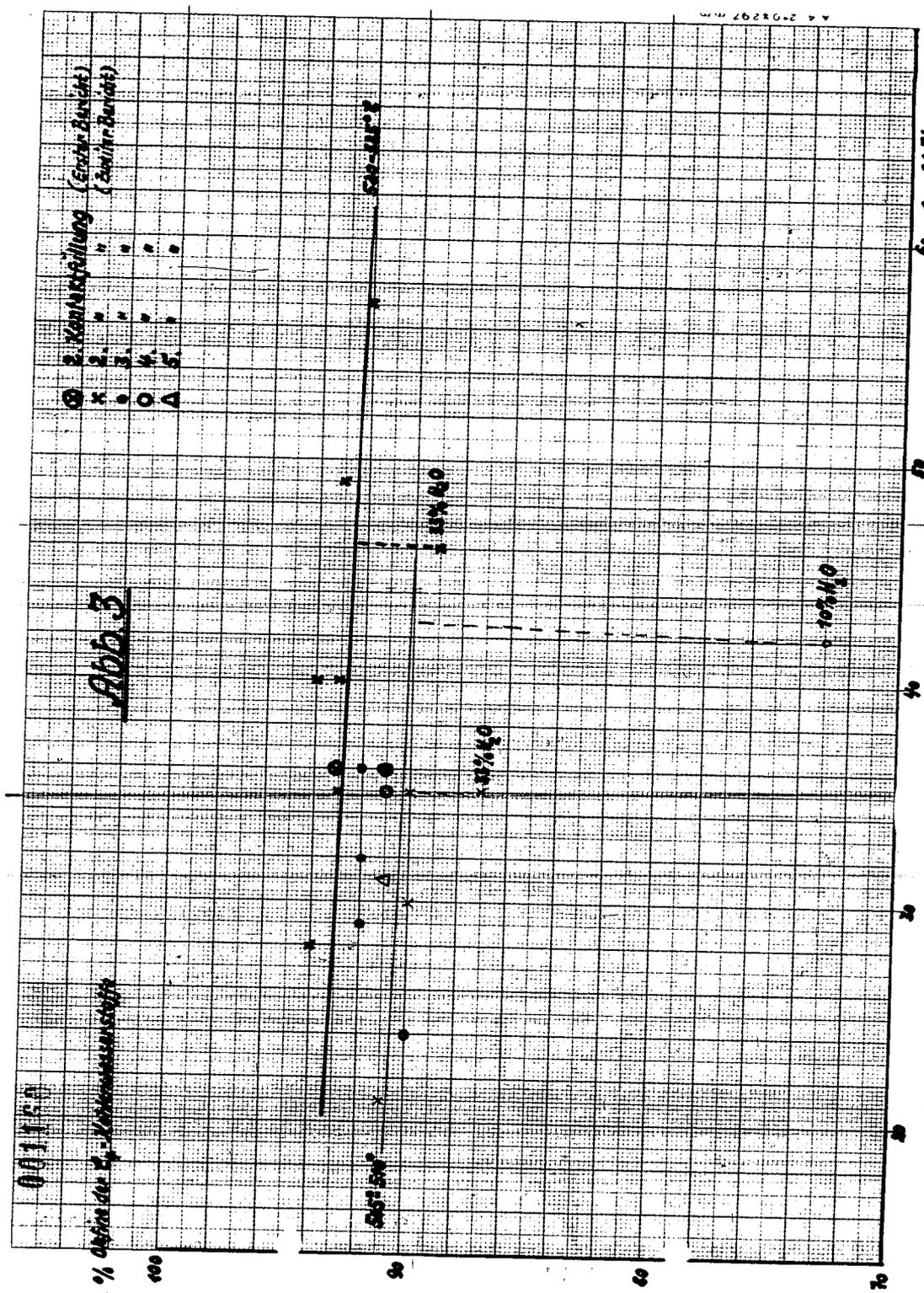
2. Konzentrationsstufe (Erster Band)

Abb. 3

(Zweiter Band)

-
- x
-
-
- △

- 2.
- 3.
- 4.
- 5.



% Gew. % Umwandlung

A 4 200297 211

% Menge der C_p -Zählwasserstoffe

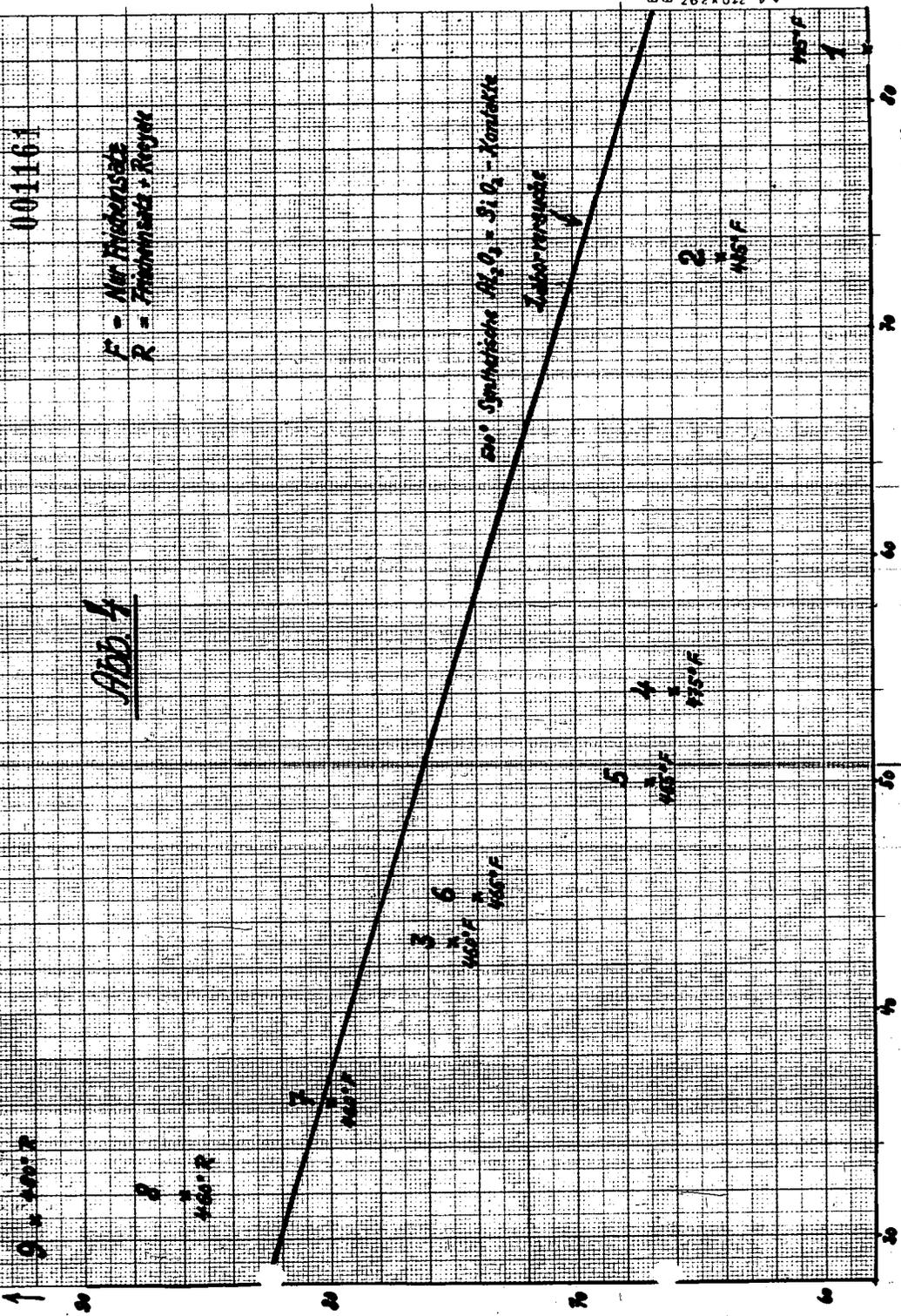
001161

Abb. 4

F = Nur Freisetzung
R = Freisetzung + Retention

Ein° Synthesische $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ -Keramiken

Substratsuche



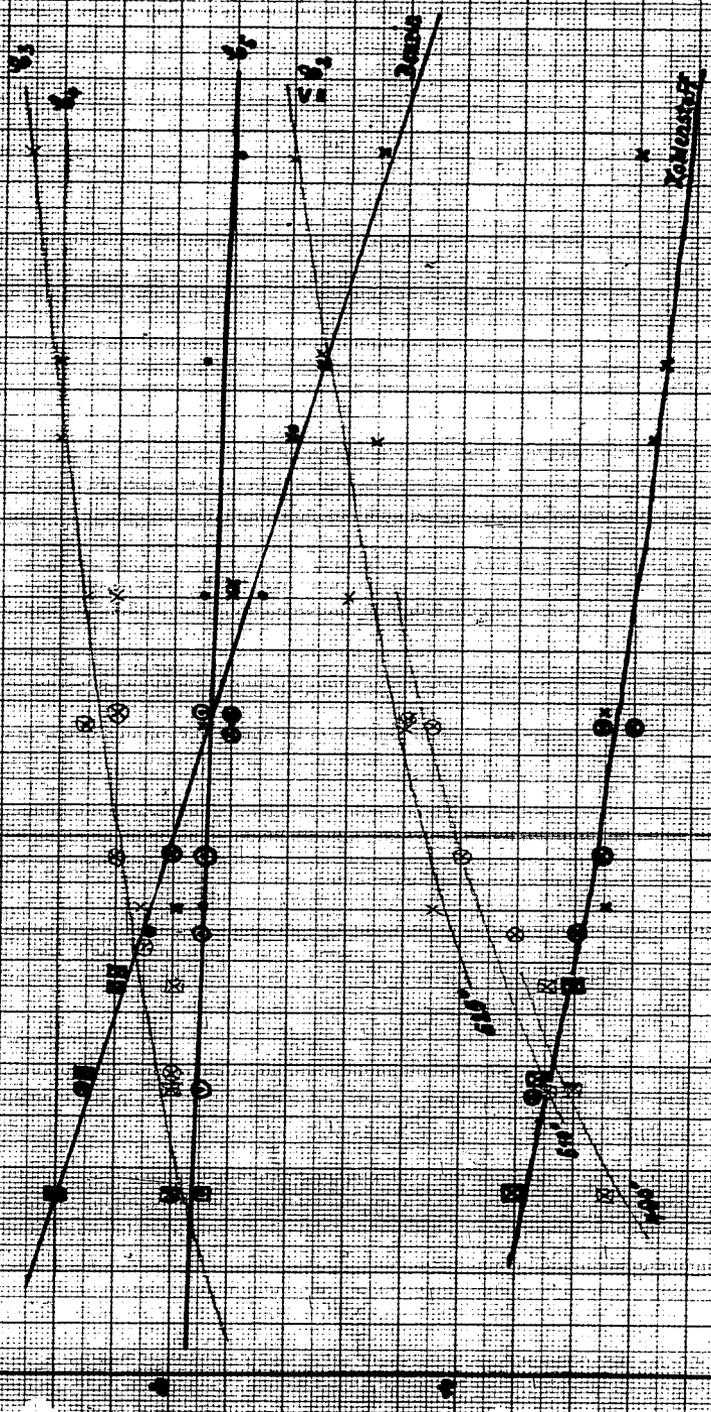
Geo. % Umwandlung

A 270K297 3

001162

Abb. 5

x 525° Reaktionsmitt. Temperatur
○ 570°
□ 490°



Geo. % Umwandlung

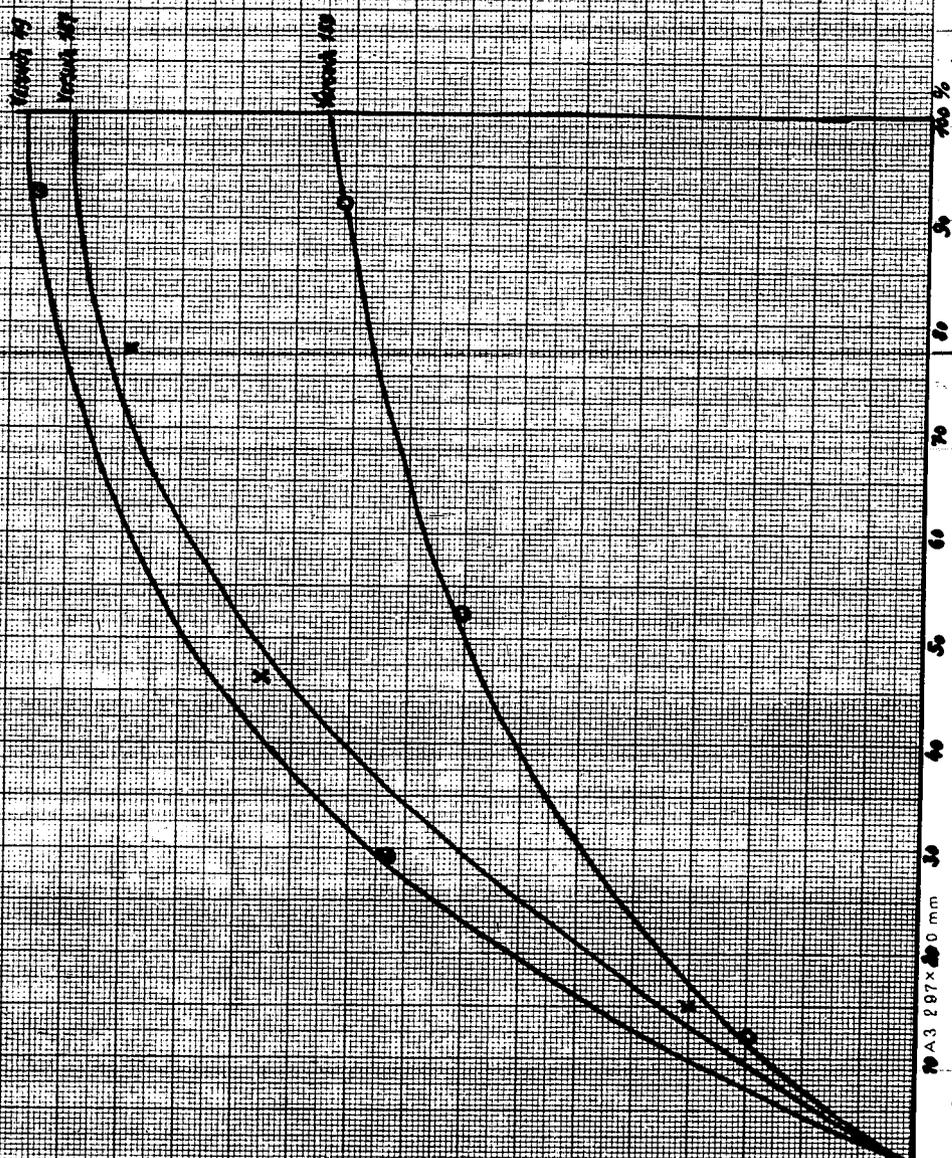
A 210x297 mm

101163

Abb. 6

Zeit in Minuten

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30



10 A3 297 x 200 mm als Konstante

100 % Umdrehung
100 % der Konstante

Versuch 187

100 % der Konstante

100 % der Konstante

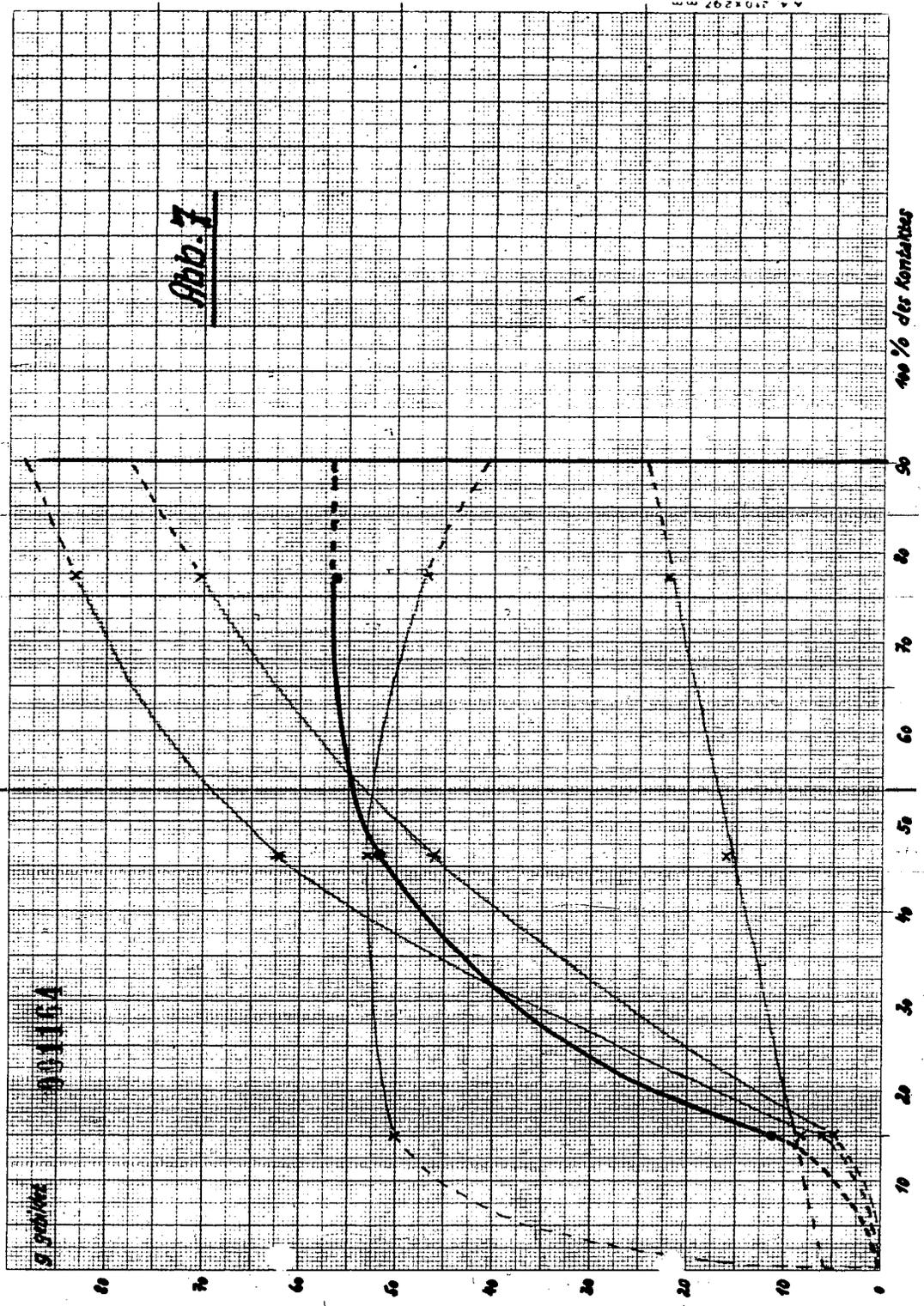
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30

Abb. 7

01116A

g. geb./Ker.

100 % des Komplexes



	Seite
A <u>Erläuterungen zum Fließschema der Spaltversuchsanlage</u>	3 - 4
B <u>Arbeitsweise und technische Daten der einzelnen Stationen der Spaltversuchsanlage</u>	
1) Verdampfung und Überhitzung des Einsatzproduktes	5 - 6
2) Überhitzung der zur Regenerierung benötigten Luft	6 - 8
3) Kühlen und Messen der Crackprodukte	8 - 11
4) Aufarbeitung des Crackgases mit Kompressor und Aktivkohle	11 - 13
5) Druckfraktionierung	13 - 19
6) Reaktor und Kontaktfüllung	19 - 22
C <u>Ergebnisse der bisher durchgeführten Versuche</u>	
1) Anfängliche Überaktivität des Kontaktes	23 - 25
2) Abfall der Kontaktaktivität im Verlaufe von ca. 2000 Reaktionen	25 - 27
3) Einfluß der Kontaktalterung und der Wasserdampfzugabe auf den Olefingehalt der C ₃ - u. C ₄ -Spaltprodukte	27 - 30
4) Abfall der Umwandlung in der Reaktionsperiode	30 - 31
5) Anstieg der Kohlenstoffbildung in der Reaktionsperiode	32 - 34
6) Wärmeausgleich zwischen Reaktion und Regenerierung. Dauer der Reaktionsperiode	35 - 38
7) Untersuchungen über die Wirksamkeit des Kontaktes in verschiedenen Höhen des Reaktors	38 - 42
8) Wahl der Versuchsbedingungen	43 - 44
9) <u>Einfluß von Versuchsbedingungen und Kontaktalter auf die Aufteilung der Spaltprodukte</u>	45 - 52
10) Analytische Untersuchung der bei der Spaltung der zwischen 160 bzw. 185° und 400° siedenden Primärfraktion der Fischersynthese entstehenden Produkte	52 - 56
11) Spaltung einer aus Gasöl, Schmierölvorlauf und Kaltpreßöl hergestellten Mischung	56 - 58
12) Spaltung einer C ₈ -C ₉ -Primärfraktion	58 - 60
13) Spaltung einer C ₇ -Primärfraktion	60 - 61
14) Spaltung einer C ₆ -Primärfraktion	61 - 63
15) Spaltung einer C ₅ -Primärfraktion	63 - 64
16) Spaltung der C ₇ - bis C ₉ -Fraktion des katalytischen Spaltbenzins	64 - 65

	Seite
1) Allgemeine Versuchsbedingungen	1 - 3
2) Fortsetzung der Spaltversuche mit der "2. Kontaktfüllung"	3 - 7
3) Spaltversuche mit der "3. Kontaktfüllung"	7 - 9
4) Spaltversuche mit der "4. Kontaktfüllung"	9 - 11
5) Spaltversuche mit der "5. Kontaktfüllung"	11 - 12
6) Alterungsverlauf der Granosilkontakte	12 - 15
7) Olefingehalt der Gasolkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur, Höhe der Umwandlung, Wasserdampfzugabe und Kontaktalter	15 - 18
8) Einfluß der Versuchsbedingungen und der Kontakteigenschaften auf die Aufteilung der Spaltprodukte	18 - 22
9) Untersuchungen über die Wirksamkeit des Kontaktes in verschiedenen Höhen des Reaktors	23 - 25
10) Zusammensetzung und motorische Eigenschaften des katalytischen Spaltbenzins	25 - 32
11) Bei der katalytischen Spaltung und nachfolgenden Polymerisation und Hydrierung erzielte Ausbeuten an Fliegerbenzin, Autobenzin, Treibgas und Spaltgas	32 - 37
12) Isomerisierung von unverzweigten C ₄ - und C ₅ -Olefinen der Primärsynthese zusammen mit der katalytischen Spaltung der Fraktion 160 - 400°.	37 - 42