

J.-Nr. 42/12/17.

Die Herstellung von Fliegerbenzin aus den Produkten der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese auf dem Wege der katalytischen Spaltung.

Bevor man auf das eigentliche Thema eingeht, muß man sich über die technischen Anforderungen klar werden, die heute an einen Flugtreibstoff gestellt werden. Früher war die Motoroktanzahl der entscheidende Punkt. Man unterschied im wesentlichen zwischen 87- und 100-oktanigen Flugkraftstoffen. Heute ist an Stelle der Motoroktanzahl die Prüfung nach dem sogenannten Überladeverfahren getreten. Man mißt hier den mittleren effektiven Kolbendruck bei beginnendem Klöpfen in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl. Zu erwähnen ist, daß Motoroktanzahlen und Überladekurven zu ganz verschiedener Beurteilung der Benzine führen können.

Die Erreichung einer hohen Oktanzahl bzw. einer guten Überladefähigkeit bei der Herstellung der Fliegerbenzine ist aber erschwert durch eine Reihe zusätzlicher Anforderungen. So muß das Fliegerbenzin einen niedrigen Reiddruck haben, der zwischen 0,3 und 0,5 liegt, d.h., man kann niedrig siedende, im allgemeinen ja hochoktanige Kohlenwasserstoffe nur in ganz beschränktem Maße zufügen. Eine weitere Erschwernis bringt die Jodzahlvorschrift, die es ausschließt, Olefine als Klopfzahlsteigernde Mittel zuzusetzen. Die Jodzahl muß kleiner als 3 sein. Die übrigen Anforderungen, wie Siedegrenzen, Schwefelgehalt, Säuregehalt, Sauerstofffestigkeit im Bombentest, Verdampfungsrückstand sind im allgemeinen von nicht so großer technischer

Bedeutung wie die obengenannten.

Die heute verwendeten Flugtreibstoffe kann man in 2 Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt Benzine, die neben paraffinischen bzw. isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, die Benzine der 2. Gruppe sind dagegen nur aus rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit stark verzweigter Kette, also aus Kohlenwasserstoffen vom Typ des Isooktans, des Neohexans u.s.w. aufgebaut. Besondere Bedeutung gewinnen in letzter Zeit die Benzine der 2. Gruppe, da sie nach Zusatz von 0,9 bzw. 1,2 Pb Motoroktanzahlen von über 100 besitzen und außerdem durch einen besonders flachen Verlauf der Überladekurven ausgezeichnet sind.

Die bei der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffe sind bekanntlich paraffinische bzw. olefinische, rein aliphatische Kohlenwasserstoffe mit praktisch unverzweigter Kette. Nur in kleinen Anteilen sind einfach verzweigte Kohlenwasserstoffe vom Typ des Methylhexans vorhanden. Es erscheint daher auf den ersten Blick wenig aussichtsreich, aus den Ruhrchemie-Synthese-Produkten Hochleistungskraftstoffe herzustellen.

Zur Gewinnung von Fliegertreibstoffen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind in der Erdölindustrie die beiden folgenden Verfahrensgruppen entwickelt worden:

- 1.) die Polymerisationsverfahren,
- 2.) die Kondensationsverfahren,

die ich hier als bekannt voraussetzen darf. Von den erstgenannten Verfahren hat vor allem die katalytische Polymerisation über Phosphorsäurekontakten, von den unter 2.) genannten Verfahren die sogenannte "Alkylation" Bedeutung erlangt.

Für die Gasole der Ruhrchemie-Synthese kommt hiervon direkt nur die Polymerisation infrage, da der Isogehalt der C₄-Kohlenwasserstoffe zu gering ist, als daß sich eine Aufarbeitung nach einem der anderen Verfahren lohnen würde. Aber auch die Polymerisation der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe über Phosphorsäurekontakten hat wegen der, verhältnismäßig niedrigen Olefingehalte dieser Kohlenwasserstoffe nur untergeordnete Bedeutung. Die Ausbeuten und die Eigenschaften der bei der Polymerisation von C₃ und C₄ erhaltenen Treibstoffe bringt Bild 1. Man erkennt, daß die hydrierten Polybenzine nach Zusatz von 0,9 Blei Motoroktanzahlen ergeben, wie sie für normale Fliegerbenzine vorgeschrieben sind. Eine Prüfung dieser Benzine nach dem Überladeverfahren zeigt jedoch, daß die heute vom RLM geforderte Qualität nicht erreicht wird. Die Benzine sind daher als Flugtreibstoffe direkt nicht, sondern nur in Mischung mit höherwertigen Produkten verwendbar.

Da das Mengenverhältnis der Primärgasole zu den bei normalen Bedingungen flüssigen Kohlenwasserstoffen der Ruhrchemie-Synthese etwa 10 : 90 beträgt, so ist es jedoch weit wichtiger, zu untersuchen, ob es auch Möglichkeiten gibt, aus den flüssigen Produkten Hochleistungskraftstoffe zu erzeugen. Hier sind im wesentlichen drei Marschrichtungen gegeben:

- 1.) zu versuchen, die im Benzinsiedebereich liegenden Produkte durch Isomerisierung zu veredeln, oder
- 2.) aus den im Benzinsiedebereich liegenden paraffinischen Kohlenwasserstoffen der Ruhrchemie-Synthese durch Aromatisierung hochwertige zyklische Kohlenwasserstoffe herzustellen, oder
- 3.) aus den Primärkohlenwasserstoffen mit größtmöglichem Siedebereich durch thermische oder katalytische Spaltung geeignete Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

Auf die erste Verfahrensgruppe möchte ich nicht näher eingehen. M.E. hat diese Gruppe auch nur untergeordnete Bedeutung, da es sehr schwierig erscheint, länger-kettige Kohlenwasserstoffe ohne starke Spaltung zu isomerisieren, da außerdem, soweit Kontakte vom Typ des $AlCl_3$ angewendet werden, erhebliche Kontaktverbräuche auftreten und, weil zudem die Isomerisierung im wesentlichen bei der Verschiebung einer Methylgruppe in die Seitenkette stehen bleibt, die Oktanzahlerhöhungen daher nur geringfügig sind.

Auf eine Schilderung der unter 2.) genannten Verfahrensrichtung kann ich ebenfalls verzichten, da über diese Versuche Herr Dr. Rottig berichten wird.

Es bleibt also zu untersuchen, wie weit sich Verfahren der Spaltung für die Herstellung von Flugkraftstoffen aus Fischer-Produkten eignen. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit thermischer Spaltverfahren können die in Bild 2 in der ersten Spalte aufgeführten Werte, die auf der Ruhrchemie bei der Spaltung einer Dieselölfraction nach dem Dubbs-Verfahren erhalten wurden, herangezogen werden. Das charakteristische Merkmal ist der hohe Olefin-gehalt der Spaltprodukte. Das im Siedebereich des Fliegerbenzins liegende Produkt hat eine ROZ von etwa 64, geht aber nach der Hydrierung auf eine MOZ von nur 24 zurück. Als Fliegertreibstoff ist es daher gänzlich ungeeignet. Auch die gasförmigen Spaltprodukte, unter denen der hohe Anteil an C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffen auffällt, dürften sich wegen des niedrigen Isogehaltes nur in beschränktem Maße für die Herstellung von Fliegertreibstoffen eignen.

In neuerer Zeit sind, vor allem in Amerika, die thermischen Spaltverfahren immer mehr durch katalytische Spaltprozesse verdrängt worden. Vor allem ist es der katalytische Spaltprozeß nach dem Houdry-Verfahren, der seit etwa 1930 in den Vereinigten Staaten entwickelt wurde und nach dem im Jahre 1939 15 Großanlagen in Betrieb oder im Bau waren. In Bild 2 sind in Spalte 3 einige Ausbeutezahlen für die Spaltung von Ost-Texas-

Gasöl nach dem Houdry-Verfahren aufgeführt. Die Werte sind einer Veröffentlichung von Houdry im "The Oil and Gas-Journal" 1938 entnommen. Es sei darauf hingewiesen, daß die Houdry-Anlagen den Crackstock nicht vollständig aufarbeiten, sondern entweder schon nach dem ersten Durchgang oder nach einigen weiteren Durchgängen das nicht aufgespaltene Material in einer thermischen Spaltanlage weiter verarbeiten. Die Werte der dritten Spalte in Bild 2 sind bei einmaligem Durchgang erhalten, es blieben hier ca. 55 % Gasöl ungespalten. Bei den Spaltprodukten fällt der überaus große Benzinanteil auf. Vom Gesamtbenzin sieden etwa 50 % im Bereich des Fliegerbenzins. Die MOZ beträgt 78 und geht nach Zusatz von 0,9 ccm Blei/Liter Benzin auf 90 herauf. Es entsteht also eine beträchtliche Menge an typgerechtem Fliegerbenzin normaler Qualität.

Es lag daher nahe, ungeachtet der technischen Schwierigkeiten, die mit der Anwendung katalytischer Spaltverfahren, wie wir nachher noch sehen werden, verbunden sind, auch für die Aufarbeitung von Produkten der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese diese Prozesse anzuwenden. Leider stellten sich hier jedoch zunächst erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Spalte 2 in Bild 2 bringt eine Übersicht über Ausbeutezahlen und Eigenschaften der Spaltprodukte beim Einsatz von Fischer-Dieselöl. Verglichen mit den Ergebnissen der thermischen Spaltung, wie sie in Spalte 1 dargestellt sind, ist zwar ein Fortschritt sowohl durch den kleineren Anfall an C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffen als auch durch die höhere Oktanzahl des hydrierten Benzins gegeben. Die nach Zusatz von 0,9 ccm Blei/Liter Benzin erreichbare Oktanzahl beträgt aber doch nur 70, so daß eine direkte Herstellung von Fliegerbenzin auf diese Weise nicht durchzuführen ist. U.E. ist der große Unterschied zwischen den Ergebnissen der zweiten und dritten Spalte auf die verschiedene chemische Zusammensetzung des Ausgangsproduktes, die sich ja auch in der hohen Dichte des Ost-Texas-Gasöles ausdrückt, zurückzuführen. Diese Vermutung wird erhärtet durch eigene Versuche mit deutschen Erdölprodukten

die ähnlich wie die Ergebnisse in Spalte 3 hohe Ausbeuten an gutoktenigem Benzin ergaben und außerdem zeigten, daß Erdölprodukte wesentlich leichter katalytisch zu spalten sind als Fischerprodukte.

Eine Anwendung der in Amerika entwickelten katalytischen Spaltverfahren auf Fischer-Produkte erscheint nach alledem wenig aussichtsreich. Wir entschlossen uns deswegen, die Lösung des Problems in einer anderen Richtung zu verfolgen. Auf das nicht so wertvolle Spaltbenzin sollte nach Möglichkeit ganz verzichtet werden. Es sollte versucht werden, die gradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe zunächst in kleine Spaltstücke zu zerschlagen und aus diesen dann wieder geeignete Kohlenwasserstoffe aufzubauen. Für eine erfolgreiche Anwendung eines derartigen Verfahrens waren im wesentlichen folgende 6 Bedingungen zu erfüllen:

- 1.) Der Schwerpunkt der Abbauprodukte mußte bei den C_4 -Kohlenwasserstoffen liegen. Der Benzinanteil mußte möglichst klein gehalten werden. Eine Steigerung der C_1 - und C_2 -Anteile mußte vermieden werden.
- 2.) Der Abbau zu den C_4 - bzw. C_5 -Kohlenwasserstoffen mußte unter Isomerisierung verlaufen.
- 3.) Es war anzustreben, den Ungesättigtengehalt der C_3 - bis C_5 -Spaltprodukte auf eine möglichst große Höhe zu bringen, damit ein leichter Wiederaufbau über eine einfache Polymerisation möglich war, ohne daß die umständlichen Prozesse der Dehydrierung und Alkylierung herangezogen werden mußten.
- 4.) Es mußte versucht werden, den gesamten Crackeinsatz ohne Rückstand zu spalten.
- 5.) Der Siedebereich der in der katalytischen Spaltung zu verarbeitenden Kohlenwasserstoffe mußte so groß wie möglich gewählt werden können, vor allem erschien es wünschenswert, auch die zwischen 100 und 200°C siedenden Kohlenwasserstoffe mit einzusetzen.
- 6.) Schließlich war zu versuchen, die technische Durchbildung eines solchen katalytischen Spaltverfahrens so zu gestalten, daß nach Möglichkeit die, wie wir im Folgenden sehen werden, recht komplizierten Anordnungen der amerikanischen Verfahren vermieden werden konnten.

Zum Verständnis des Folgenden sei es mir gestattet, ganz kurz auf die apparative Seite der amerikanischen katalyti-

schen Spaltverfahren einzugehen. Am ausführlichsten beschrieben und auch wohl am weitesten in der Entwicklung ist das Houdry-Verfahren. Eine interessante Schilderung einer Houdry-Anlage bei der Magnolia Petroleum Co. mit einem Tagesdurchsatz von ca. 2000 t gibt van Voorhis in "National Petroleum News" vom August 1939. Bild 3 zeigt das Fließschema dieser Anlage. Der Crackeinsatz geht von der Einsatzpumpe über eine Reihe von Wärmeaustauschern zu einem Röhrenofen, in dem es auf etwa 440°C erhitzt wird, und gelangt dann über einen Teerscheider nach Zusatz von Dampf und erneuter Überhitzung im Röhrenofen bis auf 470°C zu den automatisch gesteuerten Absperrventilen der Crackkammern. Es sind drei Gruppen von Reaktoren vorhanden, von denen immer eine Gruppe auf Reaktion steht. Der Druck in den Reaktoren beträgt 2,1 atü. Nach Durchtritt durch die Reaktoren gehen die Spaltdämpfe über die oben erwähnten Wärmeaustauscher zur Aufarbeitung in Fraktionier- und Stabilisierkolonnen.

Bei der Reaktion bilden sich auf der Kontaktfläche kohlenstoffhaltige Abscheidungen, die in einer Regenerierperiode mit Luft abgebrannt werden müssen. Die hierzu erforderlichen Luftmengen werden von Brown-Bovery-Turbokompressoren angesaugt und nach entsprechender Erwärmung in die Reaktoren geleitet. Die die Reaktoren verlassenden Rauchgase werden zunächst über einem Kontakt nachverbrannt und gehen dann in eine Brown-Bovery-Heizgas-Turbine, die mit dem Kompressor gekuppelt ist.

Zur Aufrechterhaltung der geeigneten Temperatur in den Reaktionskammern wird umlaufende Salzschnmelze verwendet. Bei dieser Anlage erfordert das Salzsystem z.B. eine Füllung von 500 t. Die Salzschnmelze geht nach Verlassen der Reaktoren zunächst in einen Ausdehnungstank, dann in einen Pumpentank und wird von dort in die Reaktoren, zum Teil zur Abgabe von Wärme in eine Dampferzeugungsanlage gepumpt.

Über die Konstruktion der Kontaktkammern ist in dieser Arbeit nur gesagt, daß sie einen Durchmesser von 3,2 m und eine Höhe von ca. 11 m haben, und daß die Durchkonstruktion sehr speziell gehalten sei. Man wird aber annehmen dürfen, daß es sich hier um Reaktoren ähnlicher Konstruktion handelt, wie sie im

A.P. 2 161 677 beschrieben sind und wie sie uns Bild 4 darstellt. Das wesentliche Prinzip des Houdry-Verfahrens ist die Temperatursteuerung des Kontaktes mit Hilfe in die Kontaktkammern eingebauten und die Kontaktkammern umgebenden Rohrsystemen, durch die das wärmeübertragende Medium, in diesem Falle die Salzsäure, gepumpt wird. Es ist ausdrücklich betont, daß der Abstand zwischen zwei Wärmeübertragungsflächen an allen Stellen des Kontaktes nicht größer als 1 Zoll sein soll. Die Salzsäure bringt also einerseits die für die endotherme Reaktion benötigte Wärme und führt andererseits während der Regeneration die freiwerdende Kohlenstoffverbrennungswärme ab. Überschüssige Wärmemengen werden, wie vorhin schon angedeutet, zur Erzeugung von Dampf verwendet. Die übrige Konstruktion der Kontaktkammern ergibt sich aus der Darstellung. Der ganze Kontakturm ist, offenbar zur besseren Gasverteilung, in 6 Einzelbetten unterteilt. Es ist auf diese Weise möglich, verschiedene Schaltungen durchzuführen, beispielsweise das Einsatzprodukt von oben und unten einzuführen und in der Mitte abzuführen u.s.w. Es ist schon aus dieser Abbildung zu ersehen, daß ein derartiger Kontaktapparat eine recht komplizierte Konstruktion darstellt. Zu berücksichtigen ist ferner, daß wegen der hohen Reaktionstemperatur und der wechselnden Beanspruchung von oxydierender und reduzierender Atmosphäre für das Kühlsystem nur besonders ausgesuchte Stähle überhaupt zu verwenden sind und es dürfte auch dann ein Einfluß der großen Stahloberfläche auf den Reaktionsverlauf nach unserer Erfahrung nicht ganz ausgeschaltet werden können. Die Houdry hat zur Herstellung dieser Kontaktapparate bei der Sun Ship Building Co. eine ganz spezielle Fabrikation mit großen maschinellen Einrichtungen schaffen müssen. Hinzu kommen die apparativen Aufwendungen für den Salzkreislauf, so daß man annehmen möchte, daß Houdry-Anlagen nur für größere Einheiten, wie sie in der amerikanischen Erdölindustrie üblich sind, nicht aber für Anlagen in der Größenordnung, wie sie für Fischer-Anlagen benötigt werden, wirtschaftlich arbeiten.

Zu erwähnen ist noch, daß das Zeitschema der Magnolia-Houdry-Anlage wie folgt aussieht:

10 Min. Reaktion
 5 Min. Dampfausbläsung
 10 Min. Luftbehandlung
 5 Min. Dampfausbläsung
 10 Min. Reaktion

u. s. w.

Die Reaktionszeit verhält sich also zur Widerbeleungszeit wie 2.

Der verwendete Kontakt wird nicht näher beschrieben. Es ist aber anzunehmen, daß es ein dem Houdry-Patent AP.2.078 945 entsprechender, durch Druckformung hergestellter, reiner Aluminiumhydro-silikatkontakt mit mindestens 90 % $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ist.

Im Gegensatz zu dem Houdry-Verfahren arbeiten von der Standard sowie auch von der Kellog ausgearbeitete Verfahren mit bewegtem Kontakt. Hier ist die Schwierigkeit, die sich durch den Wechsel von endothermer Spaltreaktion und exothermer Regenerierung ergibt, dadurch überbrückt, daß Reaktion und Regenerierung an verschiedenen Stellen durchgeführt werden. Bild 5 zeigt eine schematische Darstellung eines derartigen Verfahrens. Die Zeichnung ist dem Standard-Patent F.P. 865 901 aus dem Jahre 1941 entnommen und dürfte etwa dem heutigen Entwicklungsstand entsprechen. Der Crackeinsatz wird zunächst in einem Vorwärmer auf 205° erwärmt, dann in einem Mischer mit regeneriertem, pulverförmigen Kontakt und einem vorgewärmten Inertgas, z.B. Stickstoff, versetzt und in der von außen beheizten Crackschlange bei 0,35 atü, etwa 400°C und einer Aufenthaltszeit von etwa 15 sec. gespalten. Das Verhältnis Kontakt : Öl beträgt in Gew.% 3 : 1. In einem Kontakt-trennapparat wird der Kontakt anschließend durch Ausblasen mit Stickstoff von den Öldämpfen getrennt. Der Kontakt gelangt dann über verschiedene Schleusen in ein Sammelgefäß, aus dem er nach Zusatz von erwärmter Luft bzw. Luftinertgasmischung in die zur Regenerierung dienende, von außen beheizte Schlange gedrückt wird, in der bei 3,5 atü und Temperaturen zwischen 315° und 760° der abgeschiedene Kohlenstoff abgebrannt wird. Nach erneuter

Ausblasung mit Inertgas in einem zweiten Kontakttrennapparat kann der Kontakt wieder zur Reaktion eingesetzt werden.

Ein Urteil über die Brauchbarkeit dieser Verfahren mit bewegtem Kontakt ist aus Patentveröffentlichungen nicht zu entnehmen. Es dürfte aber jedenfalls ein technisch recht schwieriger Vorgang sein, eine pulverförmige Kontaktmasse bei derartig hohen Temperaturen umzuwälzen und sie besonders auch durch die engen Reaktionsrohre zu transportieren. Im Grunde genommen bedeutet auch dieses Verfahren einen Schritt zurück zum thermischen Spaltverfahren. Wie dort wird die gesamte für die Reaktion benötigte Wärmemenge durch die Wandungen dünner Röhre übertragen. Es dürfte daher hinsichtlich der Materialauswahl besondere Schwierigkeiten machen, den Einfluß der Wandoberfläche auszuschalten.

Bei dem im Hauptlaboratorium der Ruhrchemie von Dr. Tramm und seinen Mitarbeitern entwickelten Verfahren sind alle diese Schwierigkeiten vermieden. Das wesentliche technische Problem, die Beherrschung der Wärmebewegungen zwischen endothermer Spaltreaktion und exothermer Kontaktregenerierung, konnte auf sehr viel einfachere Weise gelöst werden. Ein kleines Zahlenbeispiel möge die Sachlage beleuchten. Nehmen wir beispielsweise an, 100 kg Einsatzmaterial würden bei einmaligem Durchgang durch den Kontakt zu 50 % gecrackt. Zum Spalten von 50 kg benötigt man etwa $50 \times 300 = 15\ 000$ WE. Wir stellten uns nun die Aufgabe, den ganzen Prozeß so zu leiten, daß genau diese 15 000 WE während der Regenerierung auf dem Kontakt erzeugt werden. Dann konnte auf das ausgedehnte, von Salzschnmelzen durchflossene Wärmeübertragungssystem der Houdry-Anlagen sowie auf die komplizierten Einrichtungen der Kontaktbewegung verzichtet werden. Es war möglich, mit einfach angeordnetem, ruhendem Kontakt zu arbeiten, wobei die Kontaktmasse gleichzeitig Wärmeregenerator für die Spaltung ist. Zur Erfüllung dieser Aufgabe mußte es gelingen, bei der Reaktion gerade so viel Kohlenstoff auf der Kontaktoberfläche abzuscheiden, daß die bei seiner Verbrennung erzeugte Wärmemenge zur Deckung der Spaltwärme aus-

reicht. Da bei der Verbrennung von 1 kg Kohlenstoff ca. 9000 WE frei werden, mußten also etwa 1,7 kg Kohlenstoff gebildet werden. Doch erschien es zunächst recht aussichtslos, einen so komplizierten Prozeß wie die katalytische Spaltung in dieser bestimmten Weise zu lenken, zumal bei verschiedenen Kontakten und verschiedenen Spalteinsätzen. Durch mühevolleres sorgfältiges Studium in Laboratoriums- und halbtechnischen Versuchen glückte es jedoch schließlich, sämtliche Arbeitsbedingungen in ihrer Wirkung auf die Kohlenstoffabscheidung so genau kennenzulernen, daß wir heute in der Lage sind, den Spaltprozeß in der gewünschten Richtung vollkommen zu beherrschen. Es gehört zu diesen Arbeitsbedingungen u.a. Kontaktbelastung, Dauer der Reaktionsperiode, Reaktionstemperatur, Kontaktaktivität, ja selbst die Größe des Reaktors.

Bei der nun möglichen genauen Abstimmung der Wärmelieferung auf den Wärmebedarf gelingt es auch, außerordentlich kurze Regenerierzeiten zu erzielen. Die Reaktionszeit verhält sich zur Wiederbelebungszeit, - wobei die Dampfzwischenblasungen zur Wiederbelebungszeit gerechnet sind -, wie 2 : 1, statt wie beim Houdry-Verfahren wie 1:2. Das ist eine wichtige Tatsache, arbeiten doch von beispielsweise 100 cbm eingebautem Kontakt beim Houdry-Verfahren dauernd nur etwa 33 cbm, bei unserem Verfahren dagegen dauernd etwa 66 cbm, also die doppelte Menge.

Bei einer im Bau befindlichen Großanlage sind daher 3 Gruppen von Reaktoren vorgesehen, von denen immer 2 Gruppen auf Reaktion und 1 Gruppe auf Regenerierung steht. Der Arbeitsgang dieser Anlage sei anhand des Schemas, das uns Bild 6 zeigt, näher erläutert.

Aus Einsaugetanks, die in Wechselschaltung stehen, gehen die zu spaltenden Produkte in einen Röhrenofen, in dem sie verdampft und auf Reaktionstemperatur vorgewärmt werden. Der Röhrenofen hat außerdem einen besonderen Ofenteil, in dem der beim einmaligen Durchgang nicht gespaltene sogenannte Crackrücklauf vorgewärmt wird. Die verdampften Produkte gelangen nun über eine Mischkammer, in der Wasserdampf zugegeben werden kann, zu den

Reaktoren. Die Reaktoren sind besonders ausgebildete, aus einem Spezialmaterial hergestellte Behälter, in denen der Kontakt ruht. Die Reaktion findet bei normalem Druck und bei Temperaturen in der Größenordnung von 500°C statt. Die die Reaktoren verlassenden Produkte gehen zunächst durch Abhitzkessel, in denen sie unter Erzeugung einer entsprechenden Menge Dampf auf ca. 250°C heruntergekühlt werden.

Auch die zur Kohlenstoffausbrennung benötigten Luftmengen, die in Röhrenerhitzern auf Reaktionstemperatur vorgewärmt werden, geben nach Durchtritt durch die Reaktoren ihre Wärme an diese Abhitzekessel ab. Die zur Ausblasung und Zumischung zu den Eintrittsprodukten erforderlichen Dampfmengen werden in den gleichen Röhrenerhitzern wie die Luft vorgewärmt.

Die Umsteuerung von Reaktion auf Luft- bzw. Dampfblasung geschieht durch eine vollautomatische Steuerungsanlage, die auf elektrisch-pneumatischem Wege arbeitet. Über eine Schaltwalze werden elektrisch Kontakte betätigt, die ihrerseits wieder durch Magnetsteuerung Ventile freigeben, über die ein pneumatisches Medium, beispielsweise Druckluft, die eigentlichen Steuerschieber betätigt. Durch entsprechende Rückmeldevorrichtungen ist eine technisch absolute Sicherheit der Schaltung gewährleistet.

Es ist nunmehr noch über die Weiterverarbeitung der Produkte zu sprechen. Aus den Abhitzekesseln gelangt das Gemisch der Crackprodukte in eine Kühlanlage, die aus einem Berieselungskühler mit nachgeschaltetem indirekten Kühler besteht. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe gehen zur Fraktionierung, die gasförmigen Kohlenwasserstoffe über ein Gasometer zu einer Kompressorstation. In einer ersten Kolonne wird am Boden der Crackrücklauf, als Seitenstrom ein über 100°C siedendes Schwerbenzin und über Kopf die unter C_7 siedenden Kohlenwasserstoffe abgezogen. Diese Kohlenwasserstoffe werden - gemischt mit den in der ersten bei 10 atm. arbeitenden Kompressorstufe anfallenden Produkten - in einer zweiten Druckdestillation in C_6 - C_7 -Bodenprodukt und C_3 C_4 C_5 -Kopfprodukt getrennt. Das Kopfprodukt geht - gemischt

mit den in der zweiten bei 35 atü arbeitenden Kompressorstufe anfallenden Produkten - in eine dritte Kolonne, in der als Bodenprodukt C_5 und als Kopfprodukt C_3 und C_4 abgenommen werden. Das C_3C_4 wird dann in einer vierten Kolonne in C_3 und C_4 aufgeteilt.

C_3 -, C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe können nun in Polymerisationsanlagen über fest-angeordnetem Kontakt polymerisiert werden. Nach der Polymerisation folgen noch Stabilisierungs- und Destillationskolonnen, in denen die Fliegertreibstoffe auf typgerechete Siedelage und richtigen Reiddruck eingestellt werden, und schließlich noch eine Hydrieranlage.

Auf weitere Einzelheiten des Schemas möchte ich jetzt nicht eingehen, ich hoffe aber, daß ich Ihnen zeigen konnte, daß es uns gelungen ist, ein technisch recht einfaches katalytisches Spaltverfahren zu entwickeln, das auch für kleinere Spaltanlagen, wie sie auf Fischer-Werken gebraucht werden, wirtschaftlich durchaus tragbar ist. Die eingangs erwähnte unter 6 genannte Voraussetzung für ein brauchbares katalytisches Spaltverfahren dürfte daher erfüllt sein.

Im folgenden möchte ich Ihnen nun zeigen, wie weit auch die unter 1) bis 5) genannten Punkte verwirklicht werden konnten. Bild 7 bringt eine Zusammenstellung von Ausbeutezahlen, wie sie bei der Spaltung eines von 160 - 350°C siedenden Produktes der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese in unserer halbtechnischen Versuchsanlage viele Monate hindurch erhalten wurden. Es wurde dabei keinerlei Spaltrückstand abgezogen. Die Aufspaltung bei einmaligem Durchgang war, wie aus Bild 7 zu ersehen ist, etwa 40 %. Die umgewandelten Produkte teilen sich auf in 15 bis 20 Gew.% Benzin, 19 - 24 Gew.% C_5 , 25 - 30 Gew.% C_4 , 20 - 25 Gew.% C_3 , 5 - 7 Gew.% C_2 , 1 - 2 Gew.% C_1+H_2 und 3 - 4 Gew.% Kohlenstoff.

Es ist also nicht nur gelungen, den Schwerpunkt der Spaltprodukte vom Benzin weg zum C_4 zu verlagern, bei nur ganz geringer Steigerung der C_1C_2 -Anteile, sondern auch, wie aus der unteren Spalte von Bild 7 zu ersehen ist, C_4 - und C_5 -Spaltstücke

mit ausreichendem Isogehalt und, was besonders wichtig ist, C_3 -, C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe mit 90 - 95 % Olefingehalt herzustellen. Durch eine einfache Polymerisation über Phosphorsäurekontakt ist es dann möglich, C_3 -bis C_5 -Kohlenwasserstoffe mit guter Ausbeute in hochwertige Polybenzine umzuwandeln. Wir werden später noch näher auf diese Prozesse eingehen.

Zur Beurteilung unseres katalytischen Spaltverfahrens ist es noch notwendig, einige Angaben über den verwendeten Kontakt zu machen. Wie auch bei dem amerikanischen Verfahren benutzen wir Kontakte von dem allgemein ~~typ~~ der Aluminiumhydro-silicate. Hier können sowohl synthetische Kontakte als auch gewisse, aus natürlich vorkommenden Mineralien durch geeignete Vorbehandlung gewonnene Kontakte verwendet werden. Welche Unterschiede sich durch die Wahl verschiedener Kontakte ergeben, zeigt Bild 8. Die Kontakte A bis E sind unter ähnlichen Bedingungen gefahren worden. Trotzdem ergeben sich starke Abweichungen in der Aufteilung und der Analyse der Spaltprodukte. Kontakt A z.B. verschiebt wieder ganz zur Benzinseite, obwohl gleiche Versuchsbedingungen gewählt wurden wie bei den Versuchen, die in Bild 7 zusammengestellt waren. Außerdem fällt die große Kohlenstoffabscheidung auf. Kontakt B zeigt ähnliche Ergebnisse. Die Kontakte C und D dagegen geben bezüglich der Benzin- und C_4 -Werte noch bessere Ausbeuten als der bei den Versuchen von Bild 7 verwendete Kontakt. Leider sind jedoch die Olefinzahlen sehr schlecht und bei Kontakt C auch die Isowerte. Die Ausbeutezahlen von Kontakt E kommen den Werten von Bild 7 am nächsten. Wenn es gelingt, hier noch den Olefingehalt der Spaltstücke etwas zu steigern, so dürfte dieser Kontakt dem bisher verwendeten noch überlegen sein.

Die Lebensdauer der Kontakte ist im allgemeinen recht gut. Der von uns in der halotechnischen Anlage eingesetzte Kontakt wurde bei einem Versuchsgang z.B. bis zu einem Alter von 3 500 Reaktionsstunden gefahren, das sind also etwa 5 Monate reine Betriebszeit. Der Abfall der Aktivität des Kontaktes kann überdies durch geeignete Veränderung der Versuchsbedingungen ausgeglichen werden, wobei allerdings ein geringer Anstieg der

C_1 - C_2 -Werte in Kauf genommen werden muß. Es dürfte daher wohl zweckmäßig sein, den Kontakt etwa 2 - 3 mal im Jahr auszuwechseln.

Es ist interessant, einmal die Aufteilung der zur Spaltung eingesetzten und der erhaltenen Produkte, nach C-Zahlen geordnet, zu betrachten. In Bild 9 ist ein derartiges Untersuchungsergebnis graphisch dargestellt. Die gestrichelte Kurve zeigt die Aufteilung des Einsatzmaterials, die ausgezogene die der gesamtausgebrachten Produkte, in Gew.% für die einzelnen Kohlenwasserstoffe. Außerdem sind die entsprechenden Olefinkurven eingezeichnet. Man erkennt zunächst wieder recht schön die Verlagerung der Spaltung zu den C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu den C_4 -Kohlenwasserstoffen hin und die weitgehende Unterdrückung der Benzinbildung, mit einem Minimum beim C_8 . Die Fortsetzung der Kurve zum Recycle-Material zeigt die stärkere Aufspaltung der höchst siedenden Anteile und offenbar auch eine bevorzugte Aufspaltung der C_{12} - und C_{16} -Kohlenwasserstoffe. Man möchte vermuten, daß hier eine gewisse Mittenspaltung, die beispielsweise über C_8 zum C_4 geht, eingetreten ist. Beim Vergleich der Olefinkurven ist zu erkennen, daß die Kohlenwasserstoffe der gespaltenen Produkte den schon erwähnten hohen Olefingehalt, die Kohlenwasserstoffe des Spaltrücklaufes dagegen geringere Olefinzahlen als die des Einsatzmaterials besitzen.

Die Vermutung einer bei der katalytischen Spaltung auftretenden Mittenspaltung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe konnten wir durch Ergebnisse von Spaltversuchen bestätigen, bei denen C_6 - bis C_9 -Kohlenwasserstoffe aus der Fischer-Synthese eingesetzt wurden. Bild 10 zeigt zunächst die Ergebnisse beim Einsatz einer C_8 - C_9 -Mischung. Deutlich ist die bevorzugte Aufspaltung der C_8 -Kohlenwasserstoffe und ganz besonders der C_8 -Olefine zu zwei C_4 -Kohlenwasserstoffen zu erkennen. Die Aufteilung der Spaltprodukte entspricht sonst den in Bild 7 mitgeteilten Werten, auch die Olefin- und Isowerte der Spaltstücke sind die gleichen wie dort. Bild 11 bringt die Spaltergebnisse von C_7 -Kohlenwasserstoffen. Hier scheint die Spaltung, wie aus der Abbildung klar

zu erkennen ist, bevorzugt in der Richtung: $C_7 = C_3 + C_4$ zu verlaufen. Die Aufteilung der Spaltprodukte ergibt sich zu 5 Gew.-% C_6 , 15 Gew.-% C_5 , 35 Gew.-% C_4 , 38 Gew.-% C_3 , 4 Gew.-% C_1C_2 und 3 Gew.-% Kohlenstoff. Die übrigen Zahlen entsprechen den Werten von Bild 7. Bild 12 zeigt schließlich noch die Ergebnisse der Spaltung einer mit geringen Anteilen von C_4 und C_5 verunreinigten C_6 -Fraktionen. Die Spaltreaktion verläuft fast ganz nach der Gleichung: $C_6 = 2 C_3$.

Es ist danach also möglich, Kohlenwasserstoffe bis herunter zum C_6 nach unserem katalytischen Spaltverfahren vornehmlich in C_3 - bis C_5 -Spaltstücke mit hohem Olefingehalt und genügend großem Isogehalt zu zerlegen, aus denen durch Polymerisation über Phosphorsäurekontakten mit guter Ausbeute Fliegertreibstoffe aufgebaut werden können. Das ist gegenüber den thermischen Spaltprozessen ein gewaltiger Fortschritt. Die einzige Einschränkung besteht in der Verschlechterung der Spaltbarkeit mit fallender C-Zahl, wie es aus Bild 13 zu erkennen ist. Bei gleichen Versuchsbedingungen fällt die Aufspaltung z.B. von 46 % auf 33 %, 32 %, 19 % und beim C_5 sogar bis auf 10 % ab. Von einer katalytischen Spaltung von C_5 -Kohlenwasserstoffen ist also wohl abzusehen, ebenso dürfte auch eine Spaltung von C_6 -Kohlenwasserstoffen nur in Ausnahmefällen ratsam sein, dagegen ist es ohne weiteres möglich, alle Kohlenwasserstoffe der Fischer-Synthese bis herunter zum C_7 in die katalytische Spaltung einzusetzen.

Als besonderer zusätzlicher Effekt unseres katalytischen Spaltverfahrens muß schließlich noch hervorgehoben werden, daß es gelingt, C_4 - und C_5 -Olefine, die man ohne Herabminderung der Spaltleistung der Anlage mit durch die Reaktoren durchsetzen kann, in einem Ausmaß von 40 - 50 % zu isomerisieren. Das bedeutet für Fischer-Anlagen, in denen C_4 - und C_5 -Olefine aus anderen Quellen vorhanden sind, eine erhebliche Steigerung der Fliegertreibzinausbeute. Die C_4 -Isomerisierung arbeitet dabei vollständig verlustfrei, bei der C_5 -Isomerisierung tritt ein ~~geringer Verlust~~

durch Umwandlung eines Teiles der C_5 -Olefine vornehmlich in C_3 - und C_2 -Spaltstücke ein.

Es bleibt jetzt noch zu sprechen über die Aufarbeitung der bei der katalytischen Spaltung anfallenden C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffe zu Flugkraftstoffen. Auf nähere Einzelheiten der Polymerisation und Hydrierung einzugehen, würde nicht im Rahmen dieses Vortrages liegen. Es interessieren hier nur die erzielten Ausbeuten und die Qualität der Polybenzine. Ich gebe in Bild 14 eine Zusammenstellung dieser Werte. Im Vergleich zu den zu Anfang dieses Vortrages in Bild 1 mitgeteilten, bei der Polymerisation der Primärgasole erhaltenen Werten, ist die infolge des gesteigerten Isogehaltes der C_4 -Kohlenwasserstoffe eingetretene Verbesserung der Qualität des C_4 -Polybenzins deutlich zu erkennen. Überraschend ist, daß es auch gelingt, aus den C_5 -Olefinen Polybenzine ähnlich guter Qualität zu erzeugen, ohne daß dabei der Anteil an höher siedenden Produkten wesentlich ansteigt.

Die Ausbeuten an Polybenzinen im Siedebereich des Fliegerbenzins und an bei der Polymerisation anfallenden Nebenprodukten wie Treibgas, Fraktion $165 - 200^\circ C$, über 200° siedenden sogenannten "Polyenden", bezogen auf den Crackeinsatz, bringt Bild 15. Es werden darnach also insgesamt gebildet: 42,8 % zwischen 60 und $165^\circ C$ siedendes Polybenzin, ~~42,8~~ % zwischen 165 u. 200° siedendes Polybenzin, 3,5 % Polyenden und 8,5 % Treibgas.

Die zwischen 60 und 165° siedenden Polybenzine haben, wie Bild 14 zeigte, nach der Hydrierung und nach Zusatz von 0,9 bzw. 1,2 Pb Motoroktanzahlen, die zum Teil dem normalen 87er, zum Teil dem 100-oktanigen Fliegertreibstoff entsprechen. Es ist aber heute üblich, wie ich eingangs ausführte, die Fliegerbenzine nach den Überladeverfahren zu prüfen. Auf Grund dieser Messungen ergeben sich 2 Möglichkeiten der Herstellung von Flugkraftstoffen, nämlich einmal die Herstellung eines höchstwertigen, dem Isooktan entsprechenden Produktes, das wir im folgenden mit "Fliegerbenzin I" bezeichnen wollen, und zum anderen die Herstellung eines Fliegertreibstoffes normaler Qualität,

den wir "Fliegerbenzin II" nennen wollen.

Für das Fliegerbenzin I eignen sich auf Grund der Überladeprüfungen nur die C_4 - und C_5 -Polybenzine. Das C_3 -Polybenzin, die zwischen 165 und 200° siedenden Polymerisate der C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe, die unter 60° siedenden Anteile aus der C_5 -Polymerisation und das zwischen 60 und 160° siedende katalytische Spaltbenzin ergeben das Autobenzin. Die ROZ dieser Mischung beträgt ohne Bleizusatz 87. Eine Übersicht über die Mengenverhältnisse bringt Bild 16. Alle Werte sind auf den Grackeneinsatz bezogen. Die oben erwähnten 3,5 % Polyenden sind nicht mehr aufgeführt. Da sich diese Polyenden nämlich ohne weiteres in gleicher Weise wie der übrige Spalteinsatz katalytisch spalten lassen, so können die Ausbeutezahlen ohne Berücksichtigung der Polyenden unter entsprechender Umrechnung angegeben werden. Wie Bild 16 zeigt, beträgt die Ausbeute an Fliegerbenzin I etwa 32 %, an C_4 -freiem Autobenzin etwa 48 % und an Treibgas etwa 9%. Die Gesamtbenzinausbeute ergibt sich also zu etwa 80 %, die Gesamtausbeute an Motortreibstoffen zu etwa 89 %. Die restlichen 11 % setzen sich überdies noch aus etwa 6 % C_2 -Kohlenwasserstoffen, bzw. etwa 4 % C_2H_4 zusammen. Ja selbst die 4 % Kohlenstoff, die sich beim Spaltprozeß bilden, sind nicht als reiner Verlust zu bewerten, wird doch mit der bei der Verbrennung dieser Kohlenstoffmengen freiwerdenden Wärmemenge, wie ich früher ausführte, die gesamte Spaltwärme gedeckt. Es ist also gelungen, aus grädkettigen Produkten der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese durch katalytische Spaltung, verbunden mit einer Polymerisation der bei der Spaltung erhaltenen Olefine und nachfolgende Hydrierung, eine verhältnismäßig große Menge eines höchstwertigen Fliegertreibstoffes herzustellen, wobei gleichzeitig ein Autobenzin anfällt, das bei einer Oktanzahl von 87 ohne Bleizusatz als wertvolle Zumischung zur Aufbesserung von Primärbenzinen dienen kann. Das kann besonders dann von großer Bedeutung sein, wenn man aus anderen Gründen gezwungen ist, das Primärbenzin durch Herausnahme bestimmter Kohlenwasserstoffe, z.B. von

Olefinkohlenwasserstoffen, in der Oktanzahl zu verschlechtern. Das gewonnene "Fliegerbenzin I" ist dadurch ausgezeichnet, daß man es genau so wie das technische Isooktan verwenden kann, d.h., es ist brauchbar als die hochwertige isoparaffinische Komponente, die notwendig ist, um die zu steil verlaufende Überladekurve der aromatischen Hydrierbenzine so zu verbessern, daß diese Benzine für den Flugbetrieb geeignet werden. Seine Herstellung ist also besonders dringlich. Zur Veranschaulichung zeige ich Ihnen in Bild 17 die entsprechenden Überladekurven. Kurve I entspricht unserem Fliegerbenzin I, Kurve II einem aromatischen Hydrierbenzin, Kurve III einer Mischung von 80 % Hydrierbenzin mit 20 % Fliegerbenzin I.

Verzichtet man auf die Herstellung von Fliegerbenzin mit Spitzenqualität, wie es unser Fliegerbenzin I darstellt, so kann eine größere Menge an Flugbenzin normaler Qualität, das wir "Fliegerbenzin II" genannt haben, erzeugt werden. In diesem Falle ist es möglich, auch das C_3 -Polymerisat, ja selbst die bis etwa $120^\circ C$ siedenden Anteile des hydrierten katalytischen Spaltbenzins dem Flugtreibstoff beizumischen. Das so erhaltene Fliegerbenzin II ergibt die in Bild 17 eingezeichnete Kurve IV, die in ihrer Lage z.B. dem Flugtreibstoff "B 4" (Kurve 5) entspricht. Die Ausbeutezahlen, bezogen auf den Crackeinsatz, sind in Bild 18 zusammengestellt. Man erhält danach etwa 56 % Fliegerbenzin II, etwa 24 % Autobenzin mit einer ROZ von 80, etwa 9 % Treibgas und etwa 11 % C_1C_2 -Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff. Die Herstellung von Fliegertreibstoff normaler Qualität gelingt also mit überraschend guten Ausbeuten.

Es interessiert vielleicht noch, zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Ruhrchemie-Verfahrens einen Vergleich der Energiebedarfszahlen zu ziehen mit Angaben, die über Energieverbräuche des Houdry-Verfahrens in der schon erwähnten Veröffentlichung von van Voorhis über die Houdry-Magnolia-Anlage gemacht wurden. Bild 19 bringt diese Gegenüberstellung. Die Werte sind dabei auf 1 t Crackeinsatz bezogen und schließen in beiden Fällen die destillative Aufarbeitung der Crackprodukte mit ein.

Es ist klar, daß der Energiebedarf bei unserem Verfahren höher sein muß, weil im Gegensatz zu dem direkt zur Benzinsseite hin arbeitenden Houdry-Verfahren große Mengen gasförmige Spaltprodukte verarbeitet werden müssen. Der Mehraufwand an Energie beträgt, wie aus Bild 19 zu entnehmen ist, in Pfennige umgerechnet, etwa 0,5 Rpfg./kg Spalteinsatz, oder, wenn man den Aufspaltungsgrad bei einmaligem Durchgang sowohl für das Houdry-Verfahren in Anlehnung an die Werte von Bild 2 wie auch für das Ruhrchemie-Verfahren in Anlehnung an die Werte von Bild 7 auf 40 % festsetzt, etwa 1,2 Rpfg./kg umgewandeltes Spalteinsatzmaterial. Werden hierzu noch die in Bild 17 nicht aufgeführten Kosten für Polymerisation, Stabilisierung und Hydrierung addiert, so ergibt sich ein Gesamtmehrpriß von etwa 1,8 Rpfg./kg umgewandelter Spalteinsatz. Berücksichtigt man, daß bei dem Houdry-Verfahren etwa 45 % Fliegerbenzin normaler Qualität bei unserem Verfahren dagegen 56 % anfallen, daß man ferner nach unserem Verfahren im Gegensatz zum Houdry-Verfahren die Möglichkeit hat, ein Fliegerbenzin I, also ein technisches Isooktan, herzustellen, so muß man, wenn man an die im Vergleich zum Houdry-Prozeß ungleich schwerere Aufgabe denkt, aus Fischer-Produkten Fliegerbenzine herzustellen, dieses Ergebnis als durchaus befriedigend bezeichnen.

Das Ruhrchemie-Spaltverfahren wurde zunächst nur für die Erzeugung von Flugtreibstoffen aus Produkten der Ruhrchemie-Fischer-Tropsch-Synthese ausgearbeitet. Wir wissen heute aber, daß es auch auf Erdölprodukte anwendbar ist. Es ergeben sich denn natürlich infolge der anderen chemischen Zusammensetzung des Ausgangsproduktes gewisse Änderungen der Ausbeutezahlen, wegen der Einfachheit unseres Verfahrens eröffnen sich aber auch hier interessante Perspektiven.

1/11/52

000453

B i l d 1 .

Kohlen- wasser- stoffe	Polym.- Ausbeute bez. auf eingesetzte Olefine	Vom Polymeris. sieden von 60 - 165°C	Fraktion 60 - 165°C		
			nicht hydr. ROZ	hydriert MOZ	MOZ +0,9 Pb
C ₃	90 %	65 %	95	64	86
C ₄	90 %	80 %	96	73	87

000454

Bild 2.

	Therm. Spaltung nach dem Dubbs- Verfahren	Katalyt. Spaltg.	Katalyt. Spaltung nach dem Houdry- Verfahren
Ausgangsprodukt	RCH-Dieselöl 200 - 350°	RCH-Dieselöl 180 - 350°	Ost-Texas-Gasöl 220 - 350° o,882/15°
Aufspaltung	15 - 20 %	15 - 20 %	ca. 45 %
Benzin	60 Gew. %	60 Gew. %	90 Gew. %
C ₅	10 "	10 "	} 1 "
C ₄	8 "	14 "	
C ₃	12 "	10 "	
C ₂	8 "	3 "	
C ₁ +H ₂	2 "	1 "	
Kohlenstoff	-	2 "	3 "
Olefingehalt von			
Benzin	85 %	40 %	Das Benzin siedet von 52 - 200°C. Säurewärme 16°C. MOZ 77 MOZ+0,5 Pb = 85.
C ₅	80 %	50 %	
C ₄	75 %	65 %	
C ₃	65 %	70 %	
C ₂	50 %	55 %	
Isogehalt von			
C ₅ -Paraffinen	-	65 %	Vom Gesamtbenzin sieden ca. 50 % von 54 - 140°C. Säurewärme 20°C. MOZ 78 MOZ + 0,9 Pb 90
C ₅ -Olefinen	-	40 %	
C ₄ -Paraffinen	25 %	60 %	
C ₄ -Olefinen	6 %	40 %	
Benzin 50-165°C hat			
ROZ unhydr.	64	65	
MOZ hydriert	24	45	
MOZ hydriert + 0,9 Pb	-	70	

000455

B i l d 7 .

Einsatzmaterial	RCH-Produkte
Siedegrenzen	170 - 350°C
d ₂₀	0,763
Gew.% Umwandlung	ca. 40 %
Die umgewandelten Produkte teilen sich in:	
Gew.% Benzin	15 - 20
" C ₅	19 - 24
" C ₄	25 - 30
" C ₃	20 - 25
" C ₂	5 - 7
" C ₁ +H ₂	1 - 2
" Kohlenstoff	3 - 4
Olefingehalt von	
C ₅	85 - 90 %
C ₄	90 - 95 %
C ₃	90 - 95 %
C ₂	60 - 65 %
Isogehalt von den	
C ₅ -Paraffinen	60 - 65 %
C ₅ -Olefinen	45 - 50 %
C ₄ -Paraffinen	60 - 65 %
C ₄ -Olefinen	38 - 43 %

090456

Bild 8.

Kon- takt	Gew.% Um- wandl.	Die, umgewandelten Produkte zerle- gen sich in Gew.%					Kohlen- stoff	% C ₄ ⁻	% iso-C ₄ ⁻ /C ₄ ⁻
		Benzin	C ₅	C ₄	C ₃	C ₂ C ₁ H ₂			
A	ca. 30	<u>53</u>	12	<u>11</u>	7	7	<u>11</u>	85	40
B	Ca. 30	<u>36</u>	16	17	14	6	<u>11</u>	80	40
C	ca. 45	<u>11</u>	15	<u>33</u>	27	<u>9</u>	5	<u>35</u>	<u>34</u>
D	ca. 40	<u>10</u>	13	<u>38</u>	31	4	4	<u>40</u>	38
E	ca. 40	<u>11</u>	16	<u>35</u>	29	6	3	<u>85</u>	40

000457

B i l d - 13 .

Einsatz	160 - 350°	C ₈ C ₉ -Frakt.	C ₇ -Frakt.	C ₆ -Frakt.	C ₅ -Frakt.
Gew. %	46	33	32	19	10
Umwandlg.					

000458

Bild 14

	Polym.- Ausbeute bez. auf eingesetzte Olefine	Vom Polymeris. sieden vgn 60 - 165°C	Fraktion 60 - 165° hydr.		
			MOZ	MOZ+0,9 Pb	MOZ+1,2 Pb
C ₃	90 %	65 %	64	86	88
C ₄	90 %	88 %	91	104	106
C ₅	70 %	80 %	89	103	104

000459

B i l d 15.

Kohlenwasserstoffe:	C ₃	C ₄	C ₅	
Gew. %	22,5	27,5	21,5	
Olefingehalt:	92,5 %	92,5 %	87,5 %	
Frakt. 60 - 165°	12,2	24,1	10,5	Sa: 42,8
Frakt. 60° C	-	-	8,3	Sa: 8,3
Frakt. 165-200° C	4,6	2,0	1,8	Sa: 8,4
200° C siedende Polyenden	1,9	0,8	0,8	Sa: 3,5
Treibgas:	3,8	4,7	-	Sa: 8,5

000460

B i l d 16.

	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Fliegerbenzin I:	31,7	~32	} ~ 80
Autobenzin: ROZ ohne Pb= 87	48,1	~48	
Treibgas:	8,8	~9	
C ₂ - Kohlenw. mit 60 % Olefinen	6,2	} ~ 11	
CH ₄ + H ₂	1,6		
Kohlenstoff:	3,6		

000461

B i l d 18.

	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Fliegerbenzin II :	56,1	~56	} ~80
Autobenzin: ROZ ohne Pb $\bar{\tau}$ 80	23,7	~24	
Treibgas:	8,8	~9	
C ₂ - Kohlenw. m. 60 % Olefinen	6,2	} ~11	
CH ₄ + H ₂	1,6		
Kohlenstoff:	3,6		

000462

B i l d 1 .

	<u>RCH-Verfahren</u>		<u>Houdry-Verfahren</u>	
		RM		RM
Heigas	800 000 WE	3,52	320 000 WE	1,41
Strom	55 KWH	-,99	10 KWh	-,18
Dampf	0,6 t 15 atü	1,80	0,05 t	-,15
Frischwasser	3 cbm	-,21	1,2 cbm	-,08
	Sa.	6,52	Sa.	1,82
Das ergibt:	0,65 Rpf. /		0,18 Rpf.	
	pro kg Spalteinsatz		pro kg Spalteinsatz	
oder:	1,62 Rpf.		-,45 Rpf.	
	pro kg Spaltprodukte		pro kg Spaltprodukte	