

TITLE PAGE

9. Katalysatorenstudium für Kohlenwasserstoffumsetzungen.

Study of suitable catalysts for use in the conversion of hydrocarbons.

Frame Nos. 562 - 564

[Handwritten signature]
[Handwritten initials]

9

Zusammenfassende Ergebnisse über Katalysatorstudium
für Kohlenwasserstoffumsetzungen.

Die auf verschiedenen Gebieten (Spaltung, Dehydrierung, Isomerisierung, Cyclisierung und Polymerisation) gemachten Katalysatorstudien lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

a) Spaltung:

Die aktivsten Grundkatalysatoren (Einstoffkatalysatoren) sind Kieselsäure und Kohle. Beide zeigen (ohne Zusatz) fast reine Spaltreaktion, wie z.B. Zerfall eines Paraffinmoleküls mittlerer Kettenlänge in Paraffin + Olefin kürzerer Kette. Die Spaltung findet bei diesen Katalysatoren etwa in der Mitte der Kette statt und führt bei Verwendung einer Gasölfraktion (Mol-Gewicht ~200) zu Benzin (Mol-Gewicht ~100), das zur Hälfte paraffinisch, zur anderen Hälfte olefinisch ist (Jodzahl über 100). Die Vergasung ist hierbei sehr gering. Neubildung von Aromaten konnte nicht festgestellt werden.

Durch Aktivierung von SiO_2 oder Kohle mit Al oder Mg wird die Spaltleistung wesentlich erhöht, d.h. man kann bei gleichem Umsatz entweder den Durchsatz heraufnehmen, also die Berührungszeit verkürzen, wobei man zu den gleichen Reaktionsprodukten gelangt wie vorher (Paraffin + Olefin aus Paraffin), oder aber bei gleichbleibendem Durchsatz auf höheren Umsatz fahren, wobei andere Reaktionsprodukte erhalten werden. Statt etwa gleicher Mengen Paraffin + Olefin erhält man in diesem Fall ein paraffinisches Benzin (Jodzahl ~30-60), weil die mit Al oder Mg aktivierten SiO_2 -Katalysatoren nicht nur spaltend auf das Paraffin, sondern auch polymerisierend auf Olefine wirken. Beide Reaktionen verlaufen zeitlich nacheinander, die Spaltung ist primär, die Polymerisation sekundär. Die Vergasung ist hierbei höher als bei der reinen Spaltreaktion.

Bei Al- oder Mg-aktivierten SiO_2 -Katalysatoren ist die erhöhte Spaltung mit einer Isomerisierung der Spaltprodukte verbunden, die vorzugsweise in den kürzeren Spaltstücken auftritt (C_4 und Benzinsanteile bis etwa 150°). Das durch Spaltung gebildete Butan ist zu 80-90 Vol.-% iso-Butan. Über 150° verschwindet die Isomerisierung

777307

fast ganz und das b-Mittelöl der Spaltung zeigt keine Andeutung einer Neubildung von Isomeren mehr (gutes Dieselöl).

Das gleiche Verhalten wie $\text{SiO}_2\text{-Al}$ oder $\text{SiO}_2\text{-Mg}$, aber in schwächerem Masse, zeigen natürliche Bleiherden (Al- bzw. Mg-Silikate), die mit Säure aktiviert sind.

Ersetzt man in den SiO_2 -Katalysatoren das Al oder Mg durch Fe, so treten gasförmige Spaltstücke in grosser Menge auf, die Abspaltung endständiger O-Atome wird demnach begünstigt.

Al_2O_3 ist als Spaltkatalysator viel weniger aktiv als SiO_2 oder C. Vollkommen alkalifreie Al_2O_3 spaltet stärker als alkalihaltige, doch sind die Spaltstücke gasförmig. Eine nennenswerte Isomerisierung ist in den über Al_2O_3 erhaltenen Spaltprodukten nicht feststellbar.

b) Dehydrierung:

Für die Fahrweise mit abklingendem Kontakt hat sich Al_2O_3 als beste Komponente in Verbindung mit Mo erwiesen. Die Herstellung einer besonders aktiven Form von Al_2O_3 ist an bestimmte Bedingungen, die z.Zt. in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. v. Finer geprüft werden, gebunden. Neben dem Füllen und Waschen spielt die Erhitzung vermutlich eine grosse Rolle.

Völlige Alkalifreiheit der Al_2O_3 bedingt hohe Spaltung zu gasförmigen Produkten bei relativ niedriger Aromatenbildung.

Strangpressenverformte Al_2O_3 -Katalysatoren zeigen gegenüber stückigen deutliche Aktivitätseinbusse.

Teilweiser Ersatz der Al_2O_3 durch Fe_2O_3 führt zu ausgesprochen schlechten Dehydrierkatalysatoren. Das gleiche gilt für Katalysatoren, die MgO anstelle von Al_2O_3 enthalten. Beide Katalysatoren liefern Benzin hoher Jodzahl.

Bei der Dehydrierung mit abklingendem Katalysator wird Schwerbenzin gespalten, dehydriert und cyclisiert. Wahrscheinlich, wenn auch nur in untergeordneter Masse, findet gleichzeitig Isomerisierung statt. Ferner werden wenig klopffeste, paraffinische Schwerbenzinanteile durch Vergasung entfernt und olefinische Spaltbenzinanteile am Ende der Katalysatorschicht durch schwache Aufhydrierung abgesättigt.

Bei Überprüfung verschiedenster Tonerde-Chargen hat sich gezeigt, dass innerhalb der angeführten Reaktionen starke Verschiebungen eintreten können. So sind bei Verwendung verschieden hergestellter Tonerden für den Dehydrierkatalysator 7360 aus dem gleichen Ausgangsbenzin Dehydrierbenzine angefallen, die nicht nur im Aromatengehalt, sondern auch in der Jodzahl sehr voneinander abweichen. Bei Verwendung geeigneter Tonerden müsste die Möglichkeit bestehen, ohne Nachraffination zu Hochleistungskraftstoffen mit Jodzahl < 4 zu kommen.

Am wenigsten wird durch die Tonerde-Qualität die reine Dehydrierung der Naphthene zu Aromaten beeinflusst. Diese Reaktion geht verhältnismässig leicht. Stark abhängig von der Modifikation der Tonerde ist dagegen die Cyklisierung. Dies geht aus Versuchen mit n-Heptan hervor, das durch katalytische Cyklisierung in Toluol umwandelbar ist.

c) Cyklisierung:

Als weitaus aktivste Katalysatorkombination hat sich nach zahlreichen Versuchen (gemeinsam mit Dr. v. Fünser) eine Kombination von Al_2O_3 und Cr ergeben. Hierbei stellte sich klar heraus, dass die für die n-Heptancyklisierung am besten geeigneten Tonerden auch die besten Komponenten für Dehydrierkatalysatoren sind. Es geht aus den Versuchen hervor, dass verschiedene Tonerdemodifikationen bezüglich Cyklisierungsvermögen ganz enorme Unterschiede aufweisen.

d) Polymerisation:

Unter der Rubrik Spaltung wurde bereits das Polymerisationsvermögen von $SiO_2-Al_2O_3$ -Katalysatoren erwähnt, das beim katalytischen Kracken auf die Natur der Spaltprodukte merklichen Einfluss haben kann. Für die Polymerisation gasförmiger Olefine zu Polymerbenzin ist $SiO_2-Al_2O_3$ ebenfalls verwendbar, anstelle der technisch gebräuchlichen Katalysatoren auf Basis H_3PO_4 oder Cu-pyrophosphat. Die Polymerisation erfolgt gegenüber den letztgenannten Katalysatoren sogar drucklos, doch liegen die Polymerisate in der Siedekurve anders als die über P-Katalysatoren erhaltenen, sie enthalten mehr Anteile im Mittelölbereich.