

TITLE PAGE

VII. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on various upgrading processes (aromatization, DHD, benzination, etc) in the gas phase. Files of Drs. Anthes, V. Färner and Scheiner. Folder No. S33/IV-C-10.

1. Wolframfreie Spaltkontakte des Typs HF-behandelte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{-O}_3\text{-Oxydhydratgemische}$. Splitting catalyst without tungsten of the type of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{-O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-hydrate}$ mixtures treated with HF.

Frame Nos. 713 - 720

Wolframfreie Spaltkontakte des Typs HF-behandelte
SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-Oxydhydratgemische.

*f. W. Peters
Dr. v. Püner
Dr. Wittmann
D. C. Trofimow*

Zusammenfassung.

- 1.) Kontakte der Zusammensetzung SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ in verschiedenen Verhältnissen, behandelt mit verschiedenen Mengen Flußsäure, wurden auf ihre Spaltaktivität (Benzinierung von Bruchsaler Erdöl) geprüft.
- 2.) Es zeigte sich, daß z.B. bei Behandlung mit 50 Äquivalentprozent HF bezogen auf Al + Fe, sehr spaltaktive Kontakte im Gebiet 20 - 90 % SiO₂ bei höherem Al₂O₃- als Fe₂O₃-Gehalt erhalten wurden. Die Ergebnisse sind im anliegenden Dreiecksdiagramm übersichtlich wiedergegeben.
- 3.) Bei der nach diesen Versuchen spaltaktivsten SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-Mischung (80-15-5) wurde der Einfluß der Flußsäurebehandlung festgestellt. Das Maximum der Spaltaktivität wird bei Behandlung mit unter 35 %, vermutlich 5 - 20 Äquivalentprozent HF bezogen auf Al + Fe, erreicht (Spaltaktivität ca 135 - 140 z.Vergl. 6434 ca 100).
- 4.) Mit zwei der besten Kontakte mit 50 % HF/Al + Fe (Spaltaktivität 100 bzw. 90) wurden bereits Dauerversuche mit Erdöl-a-Mittelöl und mit Steinkohle-B-Mittelöldurchgeführt. Die Spaltung war dabei besser, die übrigen Ergebnisse etwa ebenso wie beim 6434. Abklingen wurde trotz häufiger Störung durch Luftkriegsereignisse nicht beobachtet. Die Stickstoffempfindlichkeit ist etwas höher als beim 6434.

Gemeinsam mit
Dr. Peters Dr. v. Püner
Dr. Mesée Dr. Wittmann
D. C. Trofimow

Auf Grund der Anregungen, die Herr Dr. Pier Ende Juli 1943 von der ANIC aus Italien mitbrachte, wurde das Gebiet der HF-behandelten SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-Benzinierungskontakte in Zusammenarbeit mit Dr. v. Püner und Dr. Wittmann systematisch in Arbeit genommen. Vorerst wurden SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-Füllungen mit 90 bis 10 % SiO₂-Gehalt, Rest Al₂O₃ + Fe₂O₃ in den Verhältnissen 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:3 hergestellt und die so erhaltenen Oxydhydratgemische mit 50 bzw. 100 Äquivalentprozent HF, bezogen auf Al + Fe, behandelt. Eine größere Anzahl der unbehandelten und HF-behandelten Kontakte wurde unter streng vergleichbaren Bedingungen mit Bruchsaler Gasöl auf ihre Spaltaktivität untersucht. Diese Prüfungsergebnisse:

Zur Erhaltung spaltaktiver Kontakte sind hinsichtlich des SiO₂-Gehaltes ziemlich weite Grenzen gezogen. Der Fe₂O₃-Gehalt der Kontakte muß geringer sein als der Al₂O₃-Gehalt. Bei Behandlung mit 50 Äquivalentprozent HF bezogen auf Al + Fe werden sehr spaltaktive

Kontakte erhalten. Bei Behandlung mit 100 Äquivalentprozent HF hingegen geht die Spaltaktivität praktisch vollständig verloren und liegt sogar wesentlich unter der des nichtbehandelten Oxydhydratgemische.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde zuerst bei der als geeignet befundenen Oxydhydratzusammensetzung $80 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ der Einfluß der Flußsäurebehandlung untersucht. Das Oxydhydratgemisch wurde mit 0, 5, 10, 20, 35, 50, 70 und 100 Äquivalentprozent HF, bezogen auf Al + Fe, versetzt und die Kontakte ebenfalls mit Bruchsaler Gasöl auf ihre Spaltaktivität untersucht. Zwischen 5 und 20 % HF/Al + Fe lagen die spaltaktivsten Kontakte, jedoch spalten auch die mit 50 % HF/Al + Fe behandelten Kontakte noch ebensogut wie 6434.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei 80 % SiO_2 -Gehalt und Behandlung des fertigen Kontaktes mit 50 % HF/Al + Fe noch der Einfluß des Verhältnisses Al:Fe untersucht. Die hergestellten Kontakte enthielten im $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 100, 95, 85, 75, 60, 50, 25 und 0 % Al_2O_3 . Aus unbekannt² Gründen (vermutlich Einfluß von Luftkriegsergebnissen auf die Versuchsdurchführung, vielleicht aber auch Kontaktherstellung) wurden bei dieser Reihe im ganzen nicht die erwarteten guten Spaltaktivitäten beobachtet. Jedoch zeigte sich deutlich der Einfluß des Al : Fe-Verhältnisses: Zwischen 0 und 15 und über 50 % Al_2O_3 im $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ hatten die Kontakte wesentlich geringere Aktivität als zwischen 75 und 50 % Al_2O_3 im $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

In Ergänzung dieser Versuche wurden zur Fertigbearbeitung des Dreiecksdiagramms Si-Al-Fe bei Behandlung mit 50 Äquivalentprozent HF/Al+Fe noch die auf den Ecken und einige in der Nähe der Kantenmittigen liegende Kontakte hergestellt und geprüft. Sowohl die reine SiO_2 als auch HF-behandeltes Al_2O_3 und Fe_2O_3 und auch die SiO_2 - Al_2O_3 und SiO_2 - Fe_2O_3 Zweistoffgemische hatten außerordentlich geringe Spaltaktivität. Die HF-behandelte Al_2O_3 - Fe_2O_3 -Mischung ist zwar auch noch kein brauchbarer Bensinglerkontakt, ihre Spaltaktivität ist jedoch wesentlich besser als die der anderen Ecken- und Kantenkontakte.

Die Ergebnisse der Prüfungen mit Bruchsaler Gasöl sind in einzelnen in den Tabellen 1-6 niedergelegt.

Schon nach den ersten guten Erfolgen wurden mit einigen der damals besten Kontakte eingehendere Versuche ausgeführt. Mit dem Kontakt 9233 (Spaltaktivität 100) wurde ein 43-tägiger Versuch mit Bruchsaler Gasöl gefahren, dabei dreimal Vergasung und Bensingqualität festgestellt, eine genaue Fraktionsuntersuchung durchgeführt und der Kontakt auf seine Stickstoffempfindlichkeit geprüft. In 30 Tagen (ohne Zusatz von Stickstoffverbindungen) wurde kein Abklingen der Kontaktaktivität festgestellt. Die Stickstoffempfindlichkeit ist etwas größer als beim 6434. Ferner wurden Restbensinuntersuchungen durchgeführt. Über den Kontakt 9242 (Spaltaktivität 90) wurde im Anschluß an eine 8-tägige Periode mit Bruchsaler Gasöl 42 Tage lang ohne Abklingen Steinkohle-B-Mittelöl verarbeitet. Auch hierbei wurden Gasanalysen, große Untersuchungen, Fraktions- und Restbensinuntersuchungen durchgeführt. Auf Tabelle VII sind einige charakteristische Ergebnisse mit den SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 -HF-Kontakten entsprechenden Ergebnissen mit Kontakt 6434 aus späterer Zeit gegenübergestellt. Die wolframfreien SiAlFe-Kontakte geben danach bei etwas besserer Spaltung fast die gleichen Ergebnisse wie Kontakt 6434. Mit den zur Zeit besten Kontakten 9297, 9298 und 9299 (Spaltaktivität 135 - 140) liegen noch keine Dauerversuche vor. Bei einigen dieser Kontakte wurden mit Bruchsaler Gasöl bessere Oktanzahlen erhalten als bei Kontakt 6434.

Versuchsreihe 1a und 1b								
Kontaktzusammensetzung				I No	K-No	Ofenblatt	Einb. Dat.	Spaltaktiv.
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Äq-% HF/Al + Fe					
90	5	5	100	1582a	9184	5439	22.10.43	4
80	10	10	100	1583a	9185	5442	22.10.43	2
60	20	20	100	1584a	9186	5443	22.10.43	6
40	30	30	100	1585a	9187	5446	24.10.43	7
20	40	40	100	1586a	9188	5447	24.10.43	7
10	45	45	100	1587a	9189	5449	24.10.43	15
100	0	0	50	2094b	9353	5766	4. 5.44	1
90	5	5	50	1582b	9241	5562	18. 1.44	59
80	10	10	50	1583b	9226	5519	18.12.43	28
60	20	20	50	1589b	9190	5430	24.10.43	37
40	30	30	50	1585b	9239	5557	15. 1.44	80
20	40	40	50	1586b	9240	5565	19. 1.44	59
10	45	45	50	1587b	9237	5550	12. 1.44	64
0	50	50	50	2093b	9352	5765	4.5.44	31

Tabelle II
Versuchsreihen 2 a, 2b und 2 c

Kontaktszusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv.
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Kg-% U/Al+					
90	7,5	2,5	00	1588a	9208	5456	13.11.43	7
80	15	5	00	1589a	9231	5540	27.12.43	5
60	30	10	00	1590a	9229	5534	27.12.43	21
40	45	15	00	1591a	9234	5546	12. 1.44	7
20	60	20	00	1592a	9244	5566	22. 1.44	22
10	67,5	22,5	00	1593a	9235	5549	12. 1.44	26
90	7,5	2,5	50	1588b	9242	5563	24. 1.44	90
80	15	5	50	1589b	9233	5547	10. 1.44	100
60	30	10	50	1590b	9230	5535	27.12.43	78
40	45	15	50	1591b	9243	5564	27.1. 44	80
20	60	20	50	1592b	9245	5602	4. 2.44	90
10	67,5	22,5	50	1593b	9236	5551	11. 1.44	60
90	7,5	2,5	0	1588	-	-	-	-
80	15	5	0	1589	9274	5618	11. 2.44	70
60	30	10	0	1590	9257	5595	2. 2.44	47
40	45	15	0	1591	-	-	-	-
20	60	20	0	1592	9275	5619	11. 2.44	25
10	67,5	22,5	0	1593	-	-	-	-

Tabelle III

Versuchsreihen 3a und b

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%HP/Al + Fe					
90	2,5	7,5	10	1594a	-	-	-	-
80	5	15	100	1595a	-	-	-	-
60	10	30	100	1596a	9246	5573	27. 1.44	7
40	15	45	100	1597a	-	-	-	-
20	20	60	100	1598a	-	-	-	-
10	22,5	67,5	100	1599a	9266	5609	7.2. 84	3
90	2,5	7,5	50	1594b	9258	5596	2. 2.44	40
80	5	15	50	1595b	9273	5616	10. 2.44	18
60	10	30	50	1596b	9246	5594	2. 2.44	13
40	15	45	50	1597b	9265	5608	7. 2.44	7
20	20	60	50	1598b	9248	5586	28. 1.44	5
10	22,5	67,5	50	1599b	-	-	-	-

Tabelle IV

Versuchsreihe 4

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%HP/Al + Fe					
80	15	5	0	2090	9293	5661	10.3.44	35
80	15	5	5	2083	9299	5671	11.3.44	140
80	15	5	10	2084	9298	5670	10.3.44	138
80	15	5	20	2085	9297	5667	10.3.44	136
80	15	5	35	2086	9300	5672	11.3.44	67
80	15	5	50	2087	9285	5630	18.2.44	112
80	15	5	70	2088	9302	5674	12.3.44	56
80	15	5	100	2089	9292	5651	10.3.44	4

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv
% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	Äq-% HF/Fe + Al					
80	20	0	50	2082	9348	5756	29.4.44	18 ¹⁾
80	19	1	50	2081	9347	5753	28.4.44	14
80	17	3	50	2080	9346	5752	28.4.44	32
80	15	5	50	2079	9345	5751	28.4.44	47
80	12	8	50	2078	9344	5750	28.4.44	35
80	10	10	50	2077	9343	5767	3.5.44	60
80	5	15	50	2076	9342	5747	24.4.44	10
80	0	20	50	2075	9341	5746	24.4.44	3

Tabelle VI
Einzelkontakte (Ecken- und Kantenprodukte
des Diagramms).

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv
% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	Äq-% HF/Al + Fe					
60	40	0	50	2091	9349	5759	30.4.44	5
60	0	40	50	2092	9351	5762	4.5.44	4
0	50	50	50	2093	9352	5765	4.5.44	31
100	0	0	50	2094	9353	5766	4.5.44	1
0	100	0	50	2095	9354	5770	5.5.44	3
0	0	100	50	2096	9355	5771	5.5.44	3

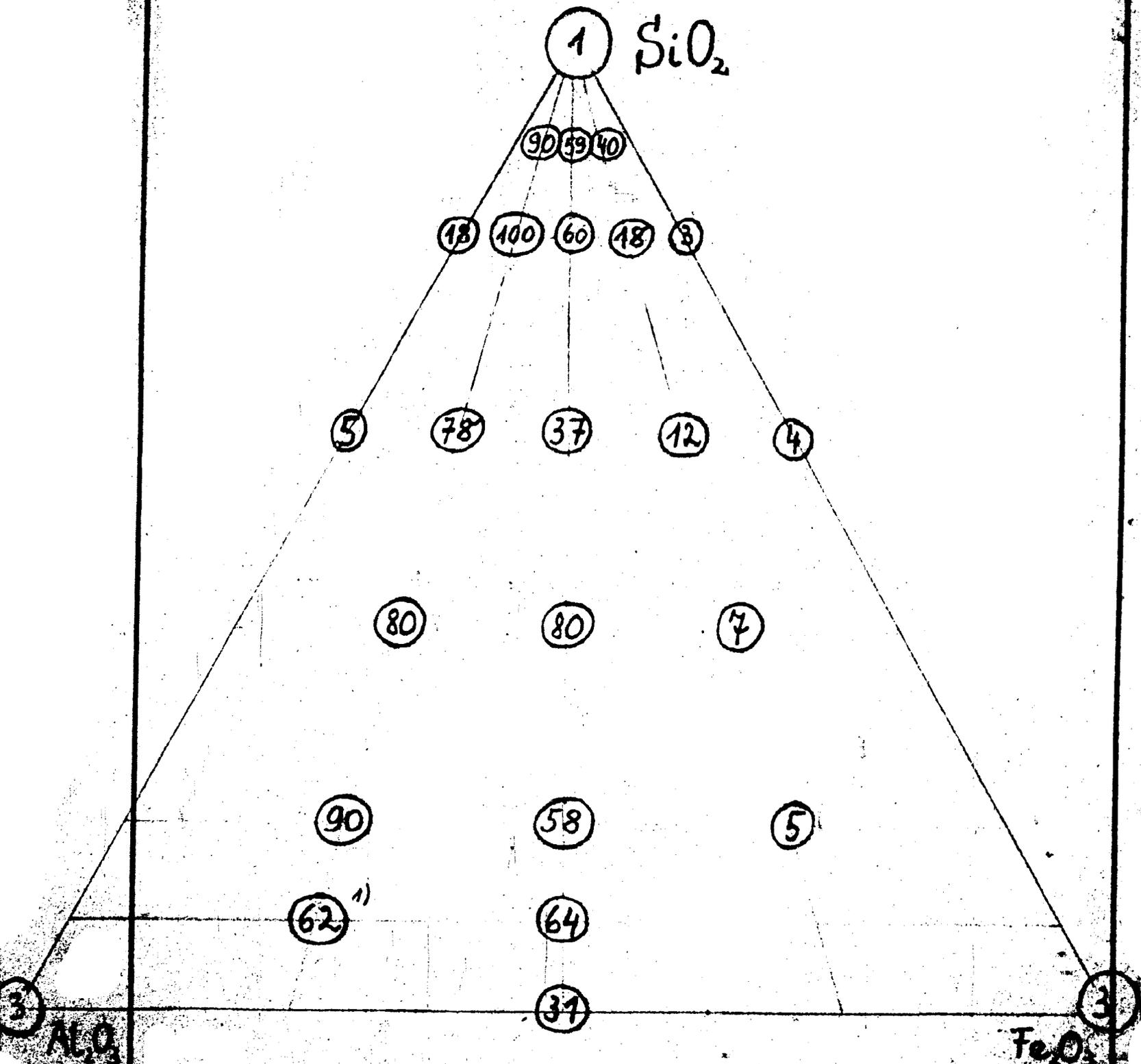
1) Wegen der absoluten Höhe dieser Zahlen vgl. Bemerkung hierzu im Text.

Verleich Si-Al-Fe-Kontakte — 6434.

Produkt	Bruchsaler Gasöl		Steinkohle-B-Mittelöl	
	6434 Terrana + 10% WS ₂	9233 vgl. Tab. II	6434 Terrana + 10% WS ₂	9242 vgl. Tab. II
Kontakt-No. Zus.				
Druck at	200	250	250	250
Durchsatz kg/l/h	2,0	1,5	1,5	1,5
Temperatur (NV)	19,5	18,7	19,5	19,0
Bi Konz.unstab. -150	50	68	56	58
Spaltaktivität	65	90	56	70
Bi-Leistg.stab.	0,77	0,85	0,76	0,78
Vergasung	22,7	18,9	19,6	22,0
% O ₂ im Gas/Isa im C	70/70	60/67	70/70	969/61
Benzin bis: AP I/II	150 55/61	150 55/62	150 51/53	145 49/52
Siedebeginn	54/00	54/00	57/00	58/00
% - 70	9	9	5	4
% -100	55	54	54	56
Siedeende	152/99	151/99	153/98	145/99
% Paraffine	66	65	43	38
Naphthene	26	26	54	57
Aromaten	8	8	3	4
Ungesättigte	0	1	0	1
O.Z. Motor	70,0	69,0	73,5	75,0
M 0,12	91,0	88,5	93,8	89,0
Restbi: % - 100	55	51	56	53
OZ Motor	66	68,5	73,0	75,0
M 0,12	89,5	88,0	91,2	91,0
Fraktion 75-100				
% Paraffine	62	66	34	27
Naphthene	32	30	63	69
Aromaten	5	4	2	3
OZ Mot/M 0,12	71,7/93,0	70,5/90,5	76,5/93,0	77,5/91,0
Restbi 75-100 Mot/M 0,12	70,7/90,5	71,5/90,5	77,0/94,5	76,5/92,0
Frakt. 140-160				
% Paraffine	68	67	43	43
Naphthene	17	13	51	49
Aromaten	14	20	5	8
OZ Mot/M 0,12	55/80,2	54,5/76,5	63/82,5	58/77,0
Restbi 140-160 Mot/M 0,12	44/74,5	44,0/73,5	59,2/-	54,5/-
Ofenblatt	4990	5547	4981	5563

Kontaktdiagramm der $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kontakte
 mit 50 Äquivalentprozent HF auf Al+Fe.

Spaltaktivitäten.



1) Diese beiden Kontakte würden versehentlich mit 35 Äq-% HF/Al+Fe hergestellt. Mit 50 Äq-% werden die Werte etwas tiefer liegen.