

26. August 1940 23232

31. Mai 1940. ~~998888~~ kg

Streng vertraulich

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Kolling
Dipl.-Ing. Spiske
Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer

| | |
|-----------|--------------|
| Empfänger | 21. 8. 40 |
| Ursache | Utd. Nr. 732 |
| Beantw. | |

Bericht über die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen.

1.) Aufgabestellung.

In einer geeigneten Apparatur ist die Wirksamkeit und die Wirkungsweise von verschiedenen Katalysatoren für die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu prüfen. Besonders technisches Interesse hätte eine weitgehende Aufspaltung zu vorwiegend ungesättigten bzw. ^{vorwiegend} verzweigten C_3 -, C_4 - und C_5 - Kohlenwasserstoffen, da man aus diesen Spaltprodukten durch Polymerisation oder auch durch Alkylierung Benzol hoher Klopfestigkeit herstellen kann. Die Abspaltung von CH_4 und von C_2 -Kohlenwasserstoffen bzw. eine starke Wasserstoffabspaltung und Kohlenstoffabscheidung ist nicht erwünscht, da sie nur Verluste darstellen. Als Ausgangsmaterial steht Dieselöl aus der Fischersynthese, also vorwiegend n-Paraffine mit 11 - 18 C-Atomen zur Verfügung. Das anfallende Benzol ist von untergeordneter Bedeutung, da man es, wenn es nicht anderweitig mit Vorteil verwendbar ist, im Recycle wieder in die Spaltapparatur einsetzen kann, um C_3 - C_5 - Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

2.) Apparatur.

Für die Durchführung dieser Aufgabe wurde eine geeignete Apparatur geschaffen, die in der beiliegenden Zeichnung dargestellt ist. Sie besteht im einzelnen aus einer elektrisch geheizten Verdampfer- bzw. Vorwärmerschleife, die mittels Kontaktthermometer auf eine konstante Temperatur

gehalten wird. Daran schließt sich der eigentliche Kontakt-
ofen, ein elektrisch geheiztes und elektrisch gesteuertes
Rohr, in welchem die Kontaktszone so eingerichtet ist, daß
sie praktisch vollkommen temperaturkonstant ist. Der Kon-
taktofen ist senkrecht aufgestellt, da in einem waagrecht
oder schwach geneigt liegenden Kontaktrohr leicht freie Durch-
gangsräume oberhalb der Kontaktschicht gebildet werden. Nach
dem Kontaktrohr folgt ein Kühler und anschließend ein Ab-
scheider, in welchem Öl und Wasser abgetrennt werden können.
Daran schließen sich zwei Stabilisatoren, in denen Dieselöl
bzw. Benzin abgeschieden wird. Der erste Stabilisator,
welcher Öl zurückhält, ist eine elektrisch geheizte Kolonne,
die durch Reglerthermometer auf konstanter Temperatur
gehalten wird. Der zweite Stabilisator ist eine Tieftemperatur-
kolonne mit Vakuummantel, in welchem das Benzin von 30 - 200°
siedend zurückgehalten wird, während das Gas durchgeht. Nun
folgt eine oder mehrere Kondensationsfallen, die mit Kohlen-
säureeis in Alkohol oder mit flüssiger Luft gekühlt werden;
dort scheiden sich alle C₃-, C₄- und auch noch zum Teil C₂-
Kohlenwasserstoffe ab. Das Restgas wird dann noch in einer
automatisch arbeitenden Gassammelflasche aufgefangen und
gemessen. Die entsprechenden Einsatzbüretten für Dieselöl
bzw. Wasser und die nötigen Strömungsmesser und Druck-
regler für Luft bzw. Stickstoff vervollständigen die Appara-
tur. Der Einsatz von Dieselöl erfolgte anfangs mittels einer
Labor-Bankpumpe, jedoch wurde er später einfacher und
bei den kleinen Mengen genauer und betriebssicherer mittels
Druckbüretten mit gleichbleibendem H₂-Druck bewerkstelligt.

3.) Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial wurde reines Cetan (C₁₆H₃₄,
d₄²⁰ = 0.7740, n_D²⁰ = 1.4352) von der I.G. verwendet, um
erstens stets das gleiche Produkt einzusetzen und zweitens
durch die einheitliche Zusammensetzung des Ausgangsproduktes
Komplikationen bei der Reaktion auszuschließen.



4.) Endprodukt und dessen Untersuchung.

Als Endprodukt fällt Öl, Benzin, Tiefkondensat und Endgas an, welche getrennt untersucht werden können. Von Öl und Benzin wird in einer Mikrokolonne eine Siedeanalyse durchgeführt, um das Arbeiten der beiden Stabilisatoren zu kontrollieren; ferner wird von beiden Produkten Dichte, Brechungsindex und Jodzahl bestimmt, um diese Produkte, die mit verschiedenen Katalysatoren in verschiedener Menge anfallen, vergleichen zu können. Die Menge des anfallenden Öles und Benzins wird gewogen und gewichtsmäßig auf den Einsatz bzw. das Ausbringen bezogen. Das Tiefkondensat (kondensiertes Gas) wurde anfänglich in der BV-Kolonne destilliert und die einzelnen Fraktionen mittels Gasanalyse identifiziert. Später wurde eine Destillationsapparatur nach Podbielniak in Zusammenarbeit mit Dr. Petric und Herrn Schmits gebaut und ein entsprechender Arbeitsgang (mit Bestimmung der Isocolefine nach Mc.Millan) angefertigt. Danach werden alle Komponenten von $C_2 - C_5$ zum Teil durch Feindestillation und zum Teil durch Gasanalyse bestimmt. Der als Endgas anfallende Teil wird mittels normaler Gasanalyse untersucht und die einzelnen Mengen ebenso wie beim Tiefkondensat in Gewichtsprozenten auf den Einsatz oder das Ausbringen bezogen.

5.) Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die bei den Versuchen anfallenden Spaltprodukte, die durch Analyse qualitativ und quantitativ erfasst werden konnten, können entweder auf den Einsatz an Octan oder auf das Gesamtausbringen bezogen werden. In der auf Einsatz bezogenen Bilanz ergibt sich bei den meisten Versuchen eine Differenz zwischen Einsatz und Ausbringen in der Größenordnung von 2 - 5 %, die als ungewisser Verlust angegeben sind. Diese Verluste sind meist auf Undichtigkeiten bzw. Ungenauigkeiten an der Ölaufuhr oder an anderen Stellen der Apparatur zurückzuführen. Es erscheint daher richtiger, die Umwandlung auf das Ausbringen zu beziehen. Die Umwandlung wird daher stets aus der Differenz von Ausbringen und Ölkondensat, bezogen auf das Ausbringen,

gerechnet. Die anfallenden Mengen Bensen, Gas und Kohlenstoff, sowie die einzelnen Komponenten des Gases werden dann in Gewichtsprozenten, bezogen auf die Umwandlung (= 100), angegeben. Aus den Gewichtsprozenten der einzelnen Komponenten des angefallenen Gases lassen sich Verhältniszahlen von C_4 -Kohlenwasserstoffen zu $C_3 + C_4$ -Kohlenwasserstoffen, ferner von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Gesamtkohlenwasserstoffen bzw. von Butylenen zu C_4 -Kohlenwasserstoffen und Propylen zu Propan berechnen. Aus all diesen Werten ist erkennbar, ob ein Katalysator mehr oder weniger aufspaltend wirkt, ob er mehr gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe liefert, ob er mehr gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe gibt und dergl. mehr.

6.) Durchführung der Versuche.

Alle Versuche wurden mit der gleichen Menge Katalysator (100 cm) durchgeführt, so daß die Beaufschlagung des Kontaktes in Volumprozenten durch die Menge Cetan, die in der Stunde eingesetzt wurde, ausgedrückt wird. Bei Versuchen, die unter Zusatz von Wasserdampf ausgeführt wurden, ist dieser in Volumprozenten Wasser (also $\text{cm}^3/\text{h}/100 \text{ cm}^3$ Kontakt) angegeben. In einer Versuchsreihe mit Superfiltral, einer aktivierten Bleicherde aus Amerika, wurde festgestellt, daß bei einer Beaufschlagung von 50 Vol.-% Cetan eine Umwandlung von 50 % bei einer Reaktionstemperatur von 500°C erreicht wird. Es wurde also für alle weiteren Versuche diese Beaufschlagung sowie die Temperatur von 500° festgelegt. Das bedeutet bei Anwendung von Cetan als Ausgangsprodukt und unter der Annahme, daß der Katalysator aus 50 % Festsubstanz besteht, eine wirkliche Verweilzeit von ca. 17 Sekunden. Bei den Versuchen mit H_2O -Dampf-Zusatz wird die Strömungsgeschwindigkeit bei Zugabe von 18 g H_2O ~~an~~ 100 g Heptan verdoppelt, bei Zugabe von 90 g versechsfacht, entsprechend wird die Verweilzeit am Katalysator verringert. Bei diesen Versuchen konnten vergleichbare Resultate mit einer brauchbaren Umwandlung bei einer Beaufschlagung von 25 Vol.-% Cetan und 12,5 Vol.-% Wasser

festgestellt werden, so daß diese Einsatzmengen bei einer Reaktionstemperatur von 500°C für alle Versuche festgelegt wurden. In diesen Fällen haben wir mit einer wirklichen Verweilzeit von ca. 4 Sekunden zu rechnen.

Der Einsatz an Cetan wurde in den auf 350° geheizten Vorwärmer bzw. Verdampfer eingetropft und daselbst verdampft bzw. der Dampf schon vorgewärmt. Bei den Versuchen mit Wasserdampf wurde das Wasser in einen dem Ölverdampfer vorgeschalteten Wasserverdampfer getropft und von diesem der auf 200°C überhitzte Wasserdampf durch den Ölverdampfer geleitet, wo eine Mischung des Wasserdampfes mit dem Cetandampf erfolgte.

Die weitere Erwärmung der Dämpfe auf die Reaktionstemperatur von 500°C erfolgte im oberen Teil des Kontaktrohres vor der auf konstanter Temperatur gehaltenen Kontaktzone. Dieser Teil war als Ringraum von nur 1/2 mm Stärke ausgebildet, um die Cetandämpfe nur möglichst kurze Zeit auf Temperaturen von 350 - 500° zu halten und so die Gefahr einer thermischen Spaltung weitgehendst auszuschließen.

Die Dauer der Reaktionsperiode wurde auf Grund mehrerer Versuche auf 1 Std. festgesetzt, bei Versuchen mit Zusatz von Wasserdampf konnte sie 3 - 4 Stunden betragen. Auf die Reaktionsperiode folgte eine Ausblasung mit Stickstoff um die Kohlenwasserstoffdämpfe aus der Apparatur restlos zu entfernen. Danach wurde der Kohlenstoff mit Luft ausgebrannt und dadurch der Kontakt regeneriert. Die Regenerierluft ging mit einer wahren Strömungsgeschwindigkeit von 25 cm/sec durch den leeren Kontaktraum bzw. unter der Annahme von nur 50 % freiem Raum mit 50 cm/sec. Diese Luftmenge erwies sich jedoch für die Regenerierung als zu gering, so daß die Ausbrennung des Kohlenstoffs oft mehrere Stunden benötigte. Erst als die Luftmenge auf das Doppelte erhöht worden war, konnte die Regenerierdauer auf 1/2 Std. und noch weniger gesenkt werden. Nach der Regenerierung wurde die Luft aus der Apparatur wieder durch Stickstoff verdrängt und mit der nächsten Reaktionsperiode begonnen.

Die Spaltprodukte wurden, wie bereits erwähnt, in 4 verschiedenen Fraktionen gesammelt und analysiert bzw. von den einzelnen Produkten die physikalischen Konstanten bestimmt.

Während der Regenerierperiode wurden während je 5 Min. über die ganze Dauer der Regenerierung Gasproben gezogen und dann die Kohlensäure bestimmt. Diese Analysenwerte wurden auf Kohlenstoff umgerechnet und in der Bilanz verwendet.

7.) Die Katalysatoren.

Als Katalysatoren für die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen sind nach Patenten von Houdry aktivierte Hydrosilikate des Aluminiums (A.P. 2 078 945) mit weniger als 10 % Verunreinigungen und insbesondere weniger als 3 % Fe_2O_3 bekannt. Auf aktivierende Zusätze von Oxyden des Ni, Co, Cu, Mn, V und Mo ist besonders hingewiesen. Nach Angaben der U.O.P.C. werden aktivierte Tonerden bzw. Feldspate und Zeolithe, in denen das Alkali gegen andere Metalloxyde ausgetauscht ist, mit Erfolg verwendet (E.P. 490 853).

Für die ersten Versuche wurde Superfiltrol, eine amerikanische aktivierte Bleicherde, benutzt. Dann wurden Aluminiumhydrosilikate von verschiedener Zusammensetzung, die meist aus Wasserglas und Aluminiumsalzen gefällt worden sind, benutzt. Vielfach wurden die Katalysatoren mit verschiedenen Oxyden imprägniert oder unter Zusatz von verschiedenen Salzen hergestellt. Die Herstellung der Katalysatoren ist in einem zweiten Bericht gesondert beschrieben. Im folgenden sind die Katalysatoren, die für die hier beschriebenen Versuche verwendet wurden, angeführt und ihre Zusammensetzung angedeutet.

Tabelle I.

| Bezeichnung | Herstellungsweise | Formel |
|-------------|--|---|
| S 1 | Kieselgel mit Al-Nitrat imprägniert und geblüht | $Al_2O_3 \cdot 12 SiO_2$ |
| S 2 | Natronwasserglas mit Aluminiumnitrat und Ammoniak gefällt. | $Al_2O_3 \cdot 2,5 SiO_2$ |
| S 3 | Al-Nitrat mit Ammoniak gefällt | Al_2O_3 |
| S 4 | Al-Nitrat calciniert | Al_2O_3 |
| S 5 | Al-Sulfat mit Wasserglas gefällt u. mit Al-Sulfat permutiert | $Al_2O_3 \cdot 7,1 SiO_2$ |
| S 7 | Titansulfat und Al-Sulfat mit Ammoniak gefällt | $Al_2O_3 \cdot 2 TiO_2$ |
| S 8 | Aluminiumsulfat mit Wasserglas und Ammoniak gefällt | $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$ |
| S 10 | Wasserglas mit Al-Sulfat und Chromsulfat gefällt, mit Ammoniak neutralisiert | $0,99 Al_2O_3 \cdot 0,01 Cr_2O_3 \cdot 2,3 SiO_2$ |
| S 11 | Wasserglas mit Al-Sulfat und Chromsulfat gefällt, mit Ammoniak neutralisiert | $0,98 Al_2O_3 \cdot 0,02 Cr_2O_3 \cdot 3,6 SiO_2$ |
| S 13 | wie S 10 | $0,97 Al_2O_3 \cdot 0,03 Cr_2O_3 \cdot 3,8 SiO_2$ |
| S 14 | wie 11 mit techn. Wasserglas flüss. | |
| S 15 | Wasserglas mit Al-Nitrat und Ba-Nitrat gefällt mit Ammoniak neutralisiert | $0,97 Al_2O_3 \cdot 0,03 Cr_2O_3 \cdot 3,8 SiO_2$ |
| S 2019 | K-Aluminat mit CO_2 gefällt | Al_2O_3 |
| S 20 | Wasserglas mit Mg-Chlorid gefällt mit Ammoniak neutralisiert | $MgO \cdot 3,4 SiO_2$ |

Vergleichsweise wurde auch Kieselgel allein als Katalysator geprüft.

Die Katalysatoren wurden anfangs nur bei 200° getrocknet benutzt, später jedoch wurden sie vorher bei 500° calciniert. Es blieb dann noch ein Glühverlust von etwa 5 % bestehen.

Der Katalysator S 2 wurde mit verschiedenen Metallsalzen imprägniert und so der Einfluß von Metalloxydärsäuren, wie z.T. in den Patenten von Houdry angegeben ist, studiert.

Tabelle II.

| Bezeichnung | Zusatz | imprägniert mit |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------|
| S 2 a | 0,5 % MnO_2 | $Mn(NO_3)_2 \cdot OH_2O$ |
| S 2 b | 0,5% $MnO_2 + 0,5\% AgCO_3$ | " + $Ag CO_3$ in Ammoniak gelöst |
| S 2 c | 1 % $Cu O$ | $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ |
| S 2 d | 2 % HPO_4 | HPO_4 |
| S 2 e | 1 % Co_2O_3 | $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ |
| S 2 f | 2 % $HPO_4 + 2\% Co_2O_3$ | $HPO_4 + Co(NO_3)_2 \cdot OH_2O$ |

8.) Diskussion der Versuchsergebnisse.

Mit "Superfiltrol" wurden einige Versuche durchgeführt, um erstens die Versuchsbedingungen festzulegen und um zweitens gewissermaßen Standard-Versuche vorliegen zu haben, die mit einem geprüften Material durchgeführt sind. Über die Wirksamkeit von Superfiltrol liegen reichliche Erfahrungen aus Versuchen, die von Dr. Kolling ausgeführt wurden vor. Die Versuche sind in Tab. III bzw. Fig. 2 zusammengefaßt. Sie zeigen eine Umwandlung von durchschnittlich 54 % und bei Zusatz von Wasserdampf 33 %. Von dieser Umwandlung

sind 51 % bzw. 59 % gasförmige Kohlenwasserstoffe. In allen Fällen fielen 1 - 2 % Kohlenstoff an, der Rest ist Benzin.

Über die Qualität der Kohlenwasserstoffe ist folgendes zu sagen: Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe bestehen bei den gewöhnlichen Versuchen zu etwa 66 % aus Olefinen, bei den Versuchen mit Wasserdampfsusatz sind es fast 80 %. Die hohe Jodsahl der Benzine weist auch auf die stark dehydrierende Wirkung des Katalysators hin und besonders deutlich zeigt sich die dehydrierende Wirkung des Zusatzes von Wasserdampf.

In Tab. IV bzw. Fig. 3 sind die Ergebnisse der Versuche mit dem Katalysator S 2, einem synthetisch durch Fällung von Wasserglas mit Aluminiumnitrat hergestelltem Aluminiumhydroxylsilikat von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2,5 SiO_2$, zusammengestellt. Diese Versuche zeigen eine höhere Umwandlung (64 % ohne Wasserdampf bzw. 52 % mit Wasserdampf). Auch der Anfall an gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist im Durchschnitt etwas höher (54 % bzw. 62 %) als bei den Standardversuchen mit Superfiltral. Die Olefinbildung allerdings ist bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen wesentlich abgesunken und beträgt bei den Versuchen ohne Wasserdampfsusatz nur 46 % bzw. bei den Versuchen mit Wasserdampfsusatz nur 52 %. Auch die niedrigere Jodsahl beim Benzin weist auf eine geringere dehydrierende Wirkung des Katalysators hin. Vor allem scheint bei diesen Versuchen der Zusatz von Wasserdampf nur einen ganz unbedeutenden Einfluß zu haben.

Der Katalysator S 8 ist ebenfalls ein aus Natronwasserglas und Aluminiumnitrat synthetisch hergestelltes Aluminiumhydroxylsilikat. Die Zusammensetzung schwankt zwischen $Al_2O_3 \cdot 3,6 SiO_2$ bis $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$. Die Versuche mit diesem Katalysator zeigt Tabelle V bzw. Fig. 4. Die Umwandlung ist im Durchschnitt bei den Versuchen ohne Wasserdampfsusatz auf 85 %, bei den Versuchen mit Wasserdampfsusatz auf 57 % gestiegen. Auch die Menge der gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist größer geworden; es sind bei den Versuchen ohne Wasser-

dampf 68 % und bei den Versuchen mit Wasserdampf 72 % der Umwandlung als Gas angefallen. Die Olefinbildung scheint bei diesen Versuchen noch weiter zurückgedrängt. Es wurden durchschnittlich nur 39 % bzw. bei den Versuchen mit Wasserdampfzusatz 53 % ungesättigte Kohlenwasserstoff im Gas festgestellt. Dementsprechend liegen auch die Jodzahlen im Benzin sehr tief.

Tabelle VI bzw. Fig.5 zeigt Versuche mit einem Aluminiumhydrosilikat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2$. Die Umwandlung ist wieder geringer (59 %). Der Gasanfall ist auch auf 50 % der Umwandlung zurückgegangen. Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas ist jedoch auf 53 % gestiegen, so daß dieser Katalysator eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ zeigt.

Demnach scheint ein Verhältnis Aluminiumoxyd zu Kieselsäure bei 1:4 ein Maximum an Umwandlung zu bewirken, die Gasbildung scheint ein Maximum, die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas ein Minimum zu durchlaufen.

Kieselgel allein scheint praktisch keine katalytische Wirksamkeit zu besitzen. Ebenso unwirksam scheint auch Aluminiumoxyd zu sein, welches durch Eindampfen und Rösten von Aluminiumnitrat hergestellt wurde (S 4). Die Tab. VII bzw. Fig.6 zeigt auch noch die Kombination von Aluminiumoxyd mit Kieselgel. Käuflisches Kieselgel in Stäbchenform wurde in eine Schmelze von kristallisiertem Aluminiumnitrat eingetragen, zur Trockene geröstet und calciniert. Dieser Katalysator (S 1) zeigt sich anfangs sehr wirksam, gibt reiche Gasbildung, allerdings mit viel Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 2 C-Atomen und zeigt eine starke Olefinbildung. Das allgemeine Bild dieser Spaltung ist dem der thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich. Bei Versuchen mit etwas niedrigeren Temperaturen (450 und 480°C) gibt es wesentlich geringere Umwandlungen.

Die Tabelle VIII bzw. Fig.7 gibt ein Bild über die katalytische Wirkung von Aluminiumoxyd. Demnach hängt es vornehmlich von der Struktur des Katalysators ab, ob er aktiv ist oder nicht; diese wieder ist zweifellos von der Art der Herstellung abhängig. Aluminiumoxyd, das durch Calcination von Aluminiumnitrat gewonnen wird, ist praktisch unwirksam, dagegen zeigt Aluminiumoxyd, welches durch Fällung von verdünnter (5%iger) Kaliumaluminatlösung bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd entstanden ist, eine Umwandlung von 37 %. Der Anfall von gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist 43 %, von Bensen 54 %. Die dehydrierende Wirkung von so gefälltem Aluminiumoxyd ist sehr groß. In Gas wurden 62 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe festgestellt. Die auffallend niedrige Jodzahl von Bensen fällt allerdings auf und läßt sich in diesem Rahmen nicht erklären.

In Tabelle IX bzw. Fig.8a, 8b, 8c sind die Versuche mit Katalysatoren zusammengestellt, die Zusätze von Metalloxyden enthalten, wie sie in Tabelle II angeführt sind.^{x)} Dazu ist zu sagen, daß alle diese Zusätze praktisch kaum eine Wirkung zeigen. Nur der Zusatz von Silbercarbonat und noch mehr der von Kupfer führt zu erhöhter Kohlenstoffabscheidung unter gleichzeitiger Abspaltung von erheblichen Mengen Wasserstoff. Eine dehydrierende Wirkung, welche zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen führt, ist nicht erkennbar. Auch ein Zusatz von 2 % Borylphosphat scheint unter den gegebenen Bedingungen keine dehydrierende Wirkung auszuüben. Nicht einmal die Anwendung von Wasserdampf läßt die bei anderen Katalysatoren wie Superfiltral deutliche Steigerung des Anfalles von ungesättigten Kohlenwasserstoffen erkennen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß eines Zusatzes von Chrom zu Aluminiumhydroxysilikaten geprüft.

x) Die Versuche 74, 75, 76, 80, 81, 82, 83 sind mit dem Katalysator S 2a ausgeführt. Bei Versuch 84 ist S 2b und bei Versuch 85 ist S 2c verwendet. Mit dem Katalysator S 2d sind die Versuche 90 - 96, mit S 2e die Versuche 97 - 102 und mit S 2f die Versuche 103 - 104 gemacht.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle I bzw. Fig. 9 zusammengestellt. Als Grundlage dieses Katalysators ist einmal das Aluminiumhydrosilikat S 2 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{SiO}_2$) (Fig. 9a) und das andere Mal das Aluminiumhydrosilikat S 8 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$) (Fig. 9b) verwendet. Der Zusatz an Chromoxyd beträgt etwa 2 - 3 Molprozent bezogen auf das Aluminiumoxyd im Hydrosilikat. Die Umwandlung ist bei Verwendung der chromhaltigen Katalysatoren im allgemeinen etwas geringer (ca. 5 %) als bei den entsprechenden reinen Hydrosilikaten. Nur bei den Versuchen unter Zusatz von Wasserdampf mit dem aus $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ hergestellten Katalysatoren scheint sich die Umwandlung zu erhöhen. Der Gasanfall ist besonders bei den Versuchen mit dem aus $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{SiO}_2$ hergestellten Katalysator größer geworden. Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen scheint sich zu erhöhen, in ganz außerordentlichem Maße bei den Versuchen mit aus $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{SiO}_2$ hergestellten Katalysatoren. Bei diesen Versuchen liegt die Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas fast in der gleichen Höhe wie bei Anwendung von Superfiltröl, wobei jedoch sowohl die Umwandlung wie auch der Gasanfall höher als bei den Versuchen mit Superfiltröl liegen. Auch die Höhe der Jodzahlen zeigt eine stärkere Olefinisierung des Benzins an als bei den Versuchen mit den Katalysatoren ohne Chromzusatz.

Als weiterer dehydrierender Zusatz wurde Bariumoxyd geprüft. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. II bzw. Fig. 10 niedergelegt. In diesem Falle wurde als Grundlage ein Aluminiumhydrosilikat wie in S 8 von der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ verwendet und etwa 3 Molprozent Bariumoxyd bezogen auf das Al_2O_3 im Aluminiumhydrosilikat eingebaut. Die Umwandlung ist bei diesen Versuchen bis in die Höhe der Werte von Superfiltröl zurückgegangen. Der Gasanfall liegt in der gleichen Höhe wie bei den Versuchen mit S 8 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$), allein also um etwa 12 - 15 % höher als mit Superfiltröl. Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen liegt fast auf der gleichen Höhe wie bei

Superfiltrol. Auch die Jodzahl des Benzins zeigt eine vermehrte Olefinbildung an. Der hier geprüfte Katalysator zeigt einen ganz klaren Fortschritt zur Lösung der in der Aufgabestellung festgelegten Forderung, da bei gleicher Umwandlung und gleicher Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas die Ausbeute an Gas und somit an den Ausgangsprodukten für Polymer-Benzin gesteigert werden konnte.

Die Versuchereihe mit dehydrierenden Zusätzen wird fortgesetzt und über die Versuchsergebnisse soll später berichtet werden.

Schließlich wäre noch über Versuche mit Aluminiumtitanat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{TiO}_2$), wo also in unseren üblichen Spaltkatalysatoren das SiO_2 durch TiO_2 ersetzt wurde, und über Versuche mit Magnesiumsilikat $\text{MgO} \cdot 3,4 \text{SiO}_2$, wo also in unseren üblichen Spaltkatalysatoren das Al_2O_3 durch MgO ersetzt wurde, zu berichten. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. XII wiedergegeben.

Aluminiumtitanat gibt schon bei 450° eine erhebliche Umwandlung, noch mehr natürlich bei der von uns allgemein angewandten Spalttemperatur von 500° . Es fällt jedoch hier mehr Bzsin als Gas an und außerdem ist die Bildung von Wasserstoff und die Abscheidung von Kohlenstoff so hoch (10 - 15 %), daß von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen wurde.

Ein ganz anderes Bild zeigen die Versuche mit Magnesiumsilikat. Die Umwandlung ist verhältnismäßig gering und das Verhältnis von Gas zu Bzsin hat sich in Vergleich zu unseren anderen Versuchen auch hier umgekehrt. (Der Gasanfall beträgt etwa 35 - 40 % der Umwandlung). Die Bildung an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist außerordentlich hoch und das Bzsin zeigt eine sehr hohe Jodzahl, so daß man eine stark dehydrierende Wirkung des Katalysators annehmen könnte. Der geringe Anfall an Isobutylen und Isobutan sowie die außerordentlich große Menge an Methan, Äthan und Äthylen verschiebt jedoch das Bild in die Richtung der thermischen Spaltung.

In den beiliegenden Schaubildern sind die eben besprochenen Versuchsergebnisse mit den einzelnen Katalysatoren in Bezug auf Umwandlung sowie auf Anfall an Benzol, Gas und Kohlenstoff und schließlich in Bezug auf die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas graphisch dargestellt. In den Figuren 2 - 11 ist stets oben die Umwandlung in Gewichtsprozenten aufgetragen, in der Mitte sind die Gewichtsprocente Kohlenstoff, Benzol und Gas, bezogen auf die Umwandlung, und im unteren Teil die Gewichtsprocente der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den gesamten C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen aufgetragen. Jede Säule stellt einen Versuch dar. Links sind immer die Versuche ohne Wasserdampfsatz aufgetragen, dann folgen Versuche mit Wasserdampfsatz.

Die Figuren 12, 12a und 12b zeigen die Durchschnittswerte von Versuchsgruppen nach verschiedenen Katalysatoren geordnet. Fig. 12 gibt nur das Bild der Umwandlung in Gewichtsprozenten des Ausbringens, getrennt nach Versuchen mit und ohne Wasserdampfsatz. Fig. 12a gibt für die gleichen Versuchsgruppen die Zusammensetzung der Umwandlung in Gewichtsprozenten an und die Fig. 12b zeigt in der gleichen Weise die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Gas.

Die Menge an ungesättigten C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen, bezogen auf den Einsatz an Cetan, ist in Fig. 12c, nach Versuchsgruppen geordnet, dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die synthetisch dargestellten Katalysatoren in den meisten Fällen dem Superfiltrol in der Bildung von Propylen und Butylen überlegen sind. Als besonders wirksam zeigen sich die Katalysatoren mit dem Zusatz von Chrom und Barium.

9.) Zusammenfassung.

Es wurde eine Apparatur und eine Methode zur Prüfung von Katalysatoren für die katalytische Spaltung ausgearbeitet. In dieser hier beschriebenen Apparatur und nach der hier angegebenen Methode wurden eine Reihe von Katalysatoren (natürliche und synthetische Aluminiumhydro-silikate) geprüft und miteinander verglichen. Es werden



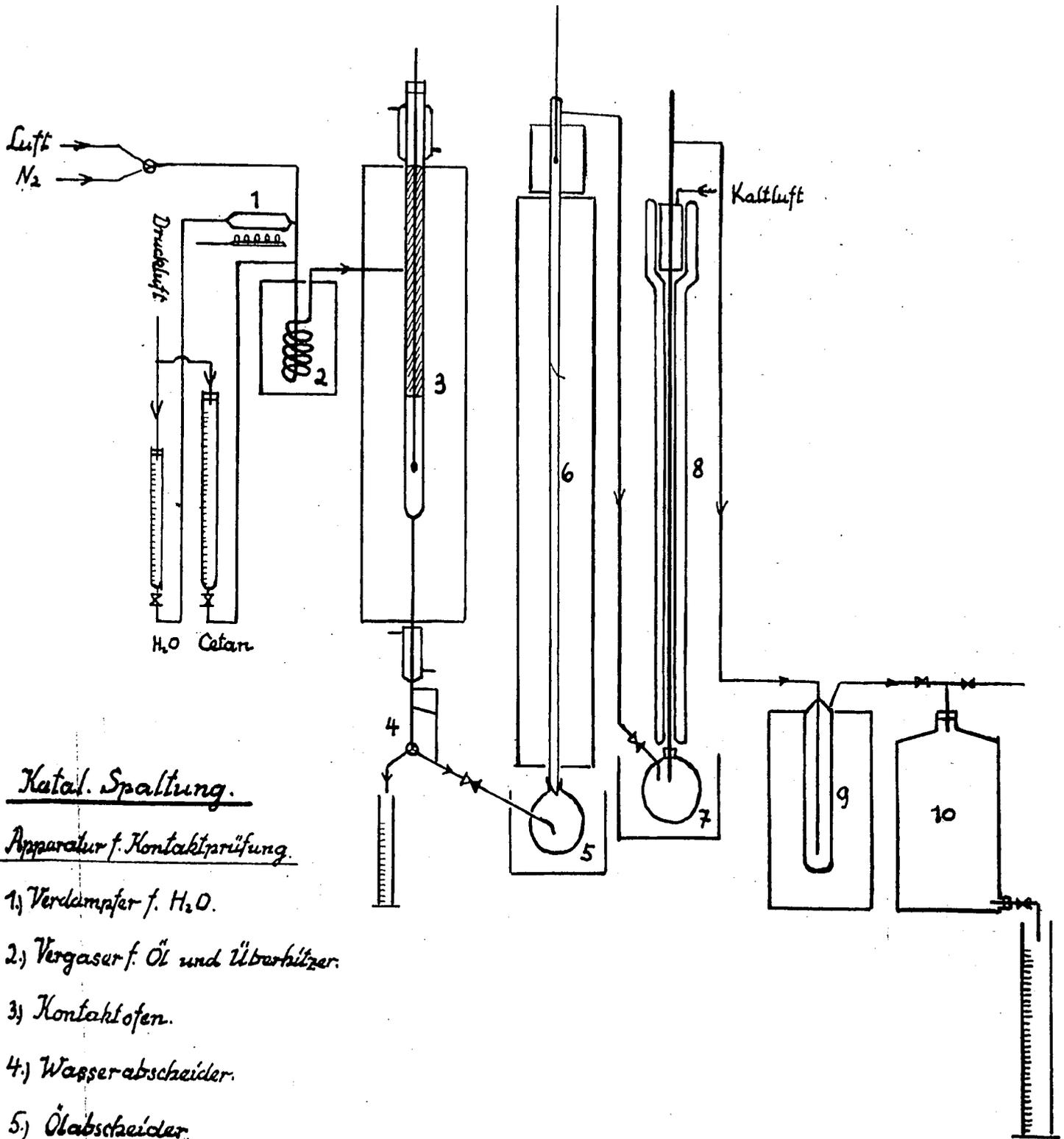
optimale Bedingungen in Bezug auf Umwandlung mit Aluminium-
hydrosilikaten von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$ er-
zielt. Das gleiche gilt auch für eine hohe Gasausbeute.
Zur Gewinnung von großen Mengen von ungesättigten Kohlen-
wasserstoffen ist es nötig, daß die Katalysatoren dehy-
drierend wirkende Zusätze, wie Chromoxyd oder Bariumoxyd,
enthalten. Weitere dehydrierend wirkende Zusätze werden
noch geprüft.

Heinrich Müller

Fig. 1



006217



Katal. Spaltung.

Apparatur f. Kontaktprüfung.

- 1.) Verdampfer f. H_2O .
- 2.) Vergaser f. Öl und Überhitzer.
- 3.) Kontaktofen.
- 4.) Wasserabscheider.
- 5.) Ölabscheider.
- 6.) Kolonne f. Abtrieb v. Benzin.
- 7.) Benzinabscheider.
- 8.) Kolonne f. Abtrieb von Gas (Stabilizer).
- 9.) Kondensiergefäß f. C_3 u. C_4 -Kohlenwasserstoffe.
- 10.) Gasbehälter f. H_2 und C_1 u. C_2 -Kohlenwasserstoffe.

Tabelle III

~~06248~~
06248

| Stoff | Einsatz Vol. % | Endprodukt | | Verlust | Pyranum | | Gew. % d. Umwandlung | | | | | | | | | | Benzol | | | | | | | | |
|-------|-------------------|----------------|----------|---------|---------|---|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|------|--|--------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|----|----|-----|-----|-----|
| | | End. Bond. gas | Benz. Öl | | Benz. Σ | 10 ⁴ C ₄ ⁻ | 20 ⁴ C ₃ ⁻ | iC ₄ ⁻ | iC ₃ ⁻ | nC ₄ ⁻ | iC ₄ ⁺ | C ₃ ⁺ | C ₂ | H ₂ | C | C _{3H₄} ⁻ | | C ₄ ⁻ | C ₅ ⁻ | J.Z. d. O. 1. | | | | | |
| 57 | 43 | - | 1,9 | 21,2 | 24,8 | 47,4 | 0,7 | 4,1 | 50,6 | 51,2 | 47,4 | 9,1 | 7,5 | 13,2 | 8,7 | 4,3 | 4,5 | 0,08 | 1,4 | 68 | 61 | 74 | 227 | 679 | 394 |
| 58 | 61 | - | 7,0 | 28,1 | 25,5 | 29,1 | 0,8 | 9,5 | 67,8 | 41,5 | 57,1 | 15,1 | 9,6 | 12,2 | 6,0 | 2,8 | 11,2 | 0,77 | 1,4 | 73 | 67 | 81 | 255 | 698 | 407 |
| 59 | 61 | - | 0,8 | 18,1 | 17,8 | 50,6 | 0,4 | 12,2 | 42,4 | 47,9 | 50,9 | | | | | | | | 1,2 | | | | | | 220 |
| 60 | 45 | - | 1,3 | 13,7 | 15,4 | 60,0 | 0,5 | 9,1 | 34,0 | 49,7 | 48,5 | 10,5 | 7,1 | 11,9 | 9,2 | 4,1 | 5,2 | 0,14 | 1,8 | 68 | 65 | 74 | 218 | 673 | 399 |
| 112 | 48,7 | - | 2,9 | 34,0 | 30,2 | 30,6 | 1,2 | 1,1 | 69,0 | 44,2 | 57,0 | 0,9 | 10,7 | 6,4 | 11,7 | 3,1 | 9,7 | 0,10 | 1,8 | 61 | 58 | 65 | 170 | 682 | 395 |
| 114 | 47,5 | - | 2,0 | 27,9 | 24,9 | 38,3 | 1,1 | 5,8 | 59,4 | 44,4 | 53,7 | 3,2 | 9,9 | 7,3 | 12,7 | 3,5 | 6,4 | 0,10 | 1,9 | 67 | 66 | 68 | 169 | 684 | 396 |
| 115 | 25,4 | 11,1 | 1,4 | 18,8 | 12,2 | 61,5 | 0,6 | 5,5 | 35,0 | 36,8 | 61,2 | 8,4 | 10,3 | 8,9 | 20,1 | 2,2 | 4,0 | 0,33 | 2,0 | 82 | 82 | 82 | 167 | 701 | 404 |
| 117 | 48,2 | 11,9 | 1,2 | 15,3 | 12,0 | 65,4 | 0,5 | 5,6 | 30,6 | 41,2 | 57,2 | 6,2 | 9,8 | 7,2 | 18,9 | 1,8 | 4,0 | 0,14 | 1,6 | 78 | 80 | 75 | 168 | 699 | 404 |

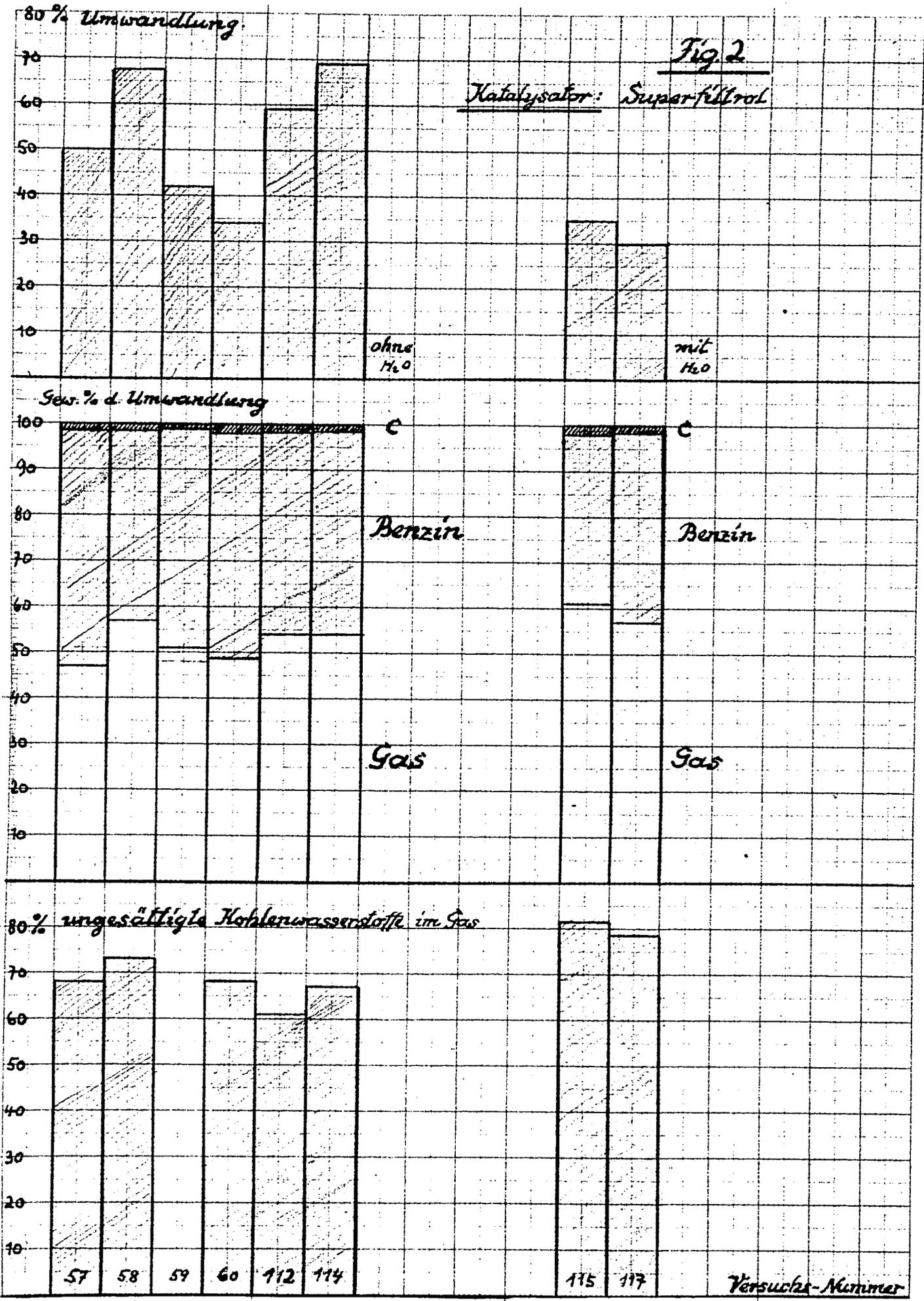
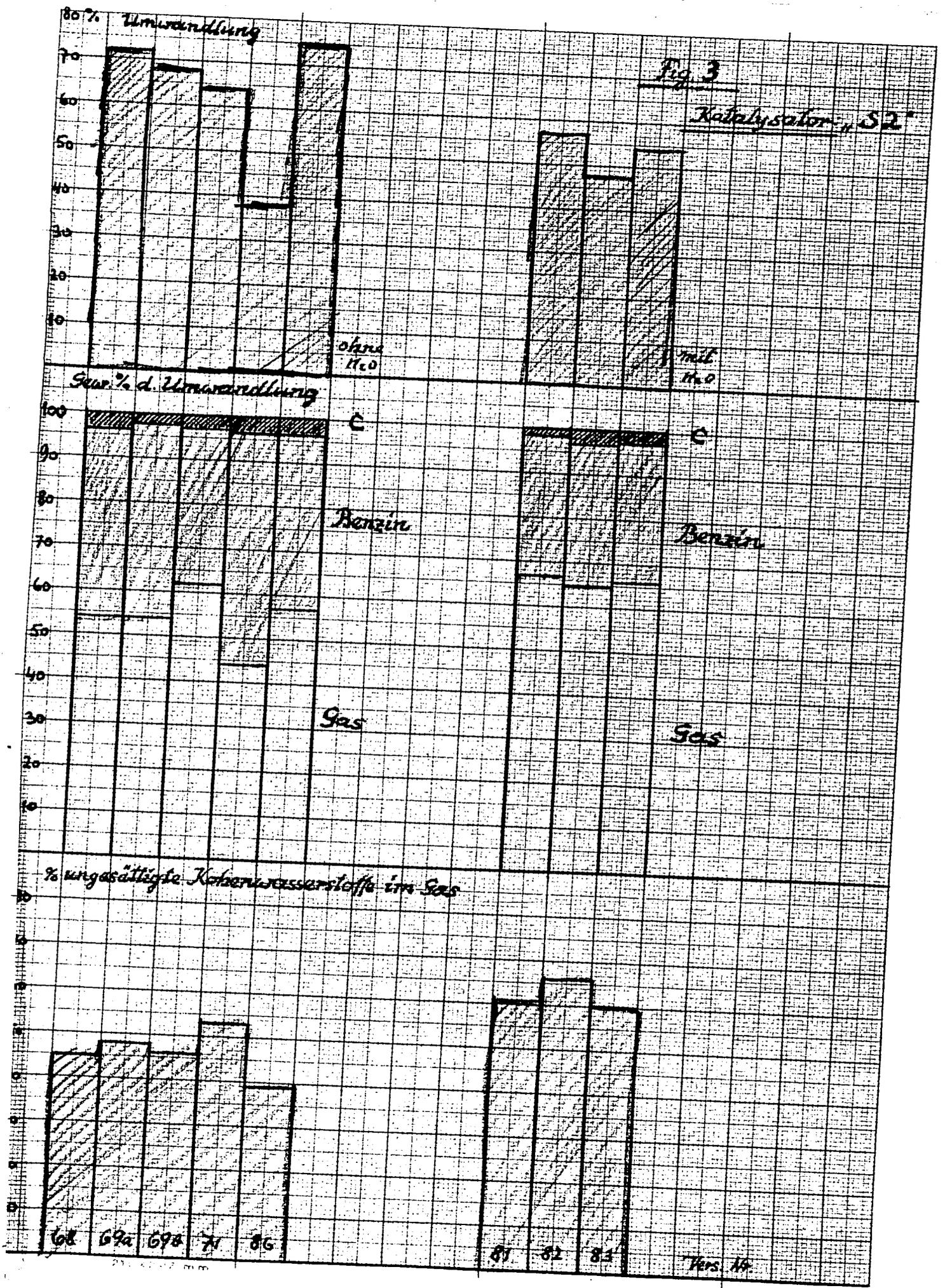


Tabelle IV

0210

~~010715~~

| Stp | Einsatz Vol% | | Endprodukte | | | | Umwandl | Gew.% d. Umwandlung | | | | | | | | | | Benzin | | | | | | | | |
|-----|--------------|------------------|-------------|----------|------|------|---------|---------------------|---------|------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------|--|--|--|------|------------------------------------|----|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Catur | H ₂ O | End-gas | Kond-gas | Benz | Öl | | C | Verlust | Gas | | | | | C | C ₃₊ ⁻ C ₃₊ ⁺ | C ₄ ⁻ C ₄ ⁺ | C ₅ ⁻ C ₅ ⁺ | J.Z. | d ₄ ²⁰ no | no | | | | | |
| | | | | | | | | | | Σ | 1C ₄ | 2C ₄ | iC ₄ | C ₃ | | | | | | | | nC ₄ | iC ₄ | C ₆ | C ₂ | H ₂ |
| 68 | 49 | - | 3.2 | 27.2 | 24.4 | 22.4 | 1.9 | 20.9 | 71.7 | 43.0 | 53.6 | 6.0 | 5.6 | 10.0 | 18.9 | 7.9 | 5.2 | 0.09 | 3.4 | 45 | 38 | 56 | 136 | | | 408 |
| 69a | 52.5 | - | 5.4 | 28.0 | 26.0 | 28.6 | 1.5 | 10.5 | 68.0 | 42.7 | 54.8 | 7.7 | 4.6 | 10.0 | 17.5 | 6.5 | 8.4 | 0.10 | 2.5 | 48 | 41 | 61 | 129 | | | |
| 69b | 42.5 | - | 6.5 | 26.3 | 18.3 | 28.7 | 1.5 | 18.7 | 64.7 | 34.8 | 62.2 | 8.7 | 4.1 | 11.5 | 19.2 | 7.9 | 11.1 | 0.17 | 3.0 | 46 | 39 | 59 | 118 | | | |
| 71 | 48.5 | - | 2.8 | 13.4 | 19.4 | 59.6 | 1.2 | 3.6 | 38.1 | 52.5 | 44.0 | 7.2 | 4.1 | 8.0 | 12.8 | 4.5 | 7.3 | 0.04 | 3.5 | 53 | 47 | 64 | | | 685 | 406 |
| 80 | 51 | - | 2.9 | 42.7 | 29.2 | 12.5 | 1.7 | 11.0 | 85.9 | 38.3 | 59.5 | 3.6 | 4.8 | 11.9 | 4.9 | 14.6 | 10.0 | 3.8 | 2.2 | 47 | 42 | 57 | 91 | | 709 | 412 |
| 81 | 22.7 | 14.5 | 2.3 | 34.7 | 17.0 | 41.1 | 0.9 | 4.0 | 57.1 | 31.0 | 67.4 | 8.4 | 5.4 | 16.6 | 3.6 | 10.3 | 11.1 | 3.5 | 1.6 | 61 | 62 | 60 | 107 | | | 391 |
| 82 | 25.5 | 12.8 | 1.5 | 29.1 | 15.3 | 52.6 | 1.5 | 0 | 47.4 | 32.3 | 64.5 | 9.0 | 5.7 | 16.8 | 4.1 | 9.0 | 7.5 | 3.2 | 3.2 | 66 | 64 | 69 | 113 | | 665 | 384 |
| 83 | 12.2 | 10.7 | 1.6 | 33.8 | 16.9 | 44.8 | 1.3 | 1.6 | 57.4 | 31.6 | 66.0 | 7.1 | 4.3 | 16.9 | 5.1 | 11.3 | 9.1 | 2.6 | 2.4 | 60 | 56 | 65 | 154 | | 675 | 392 |



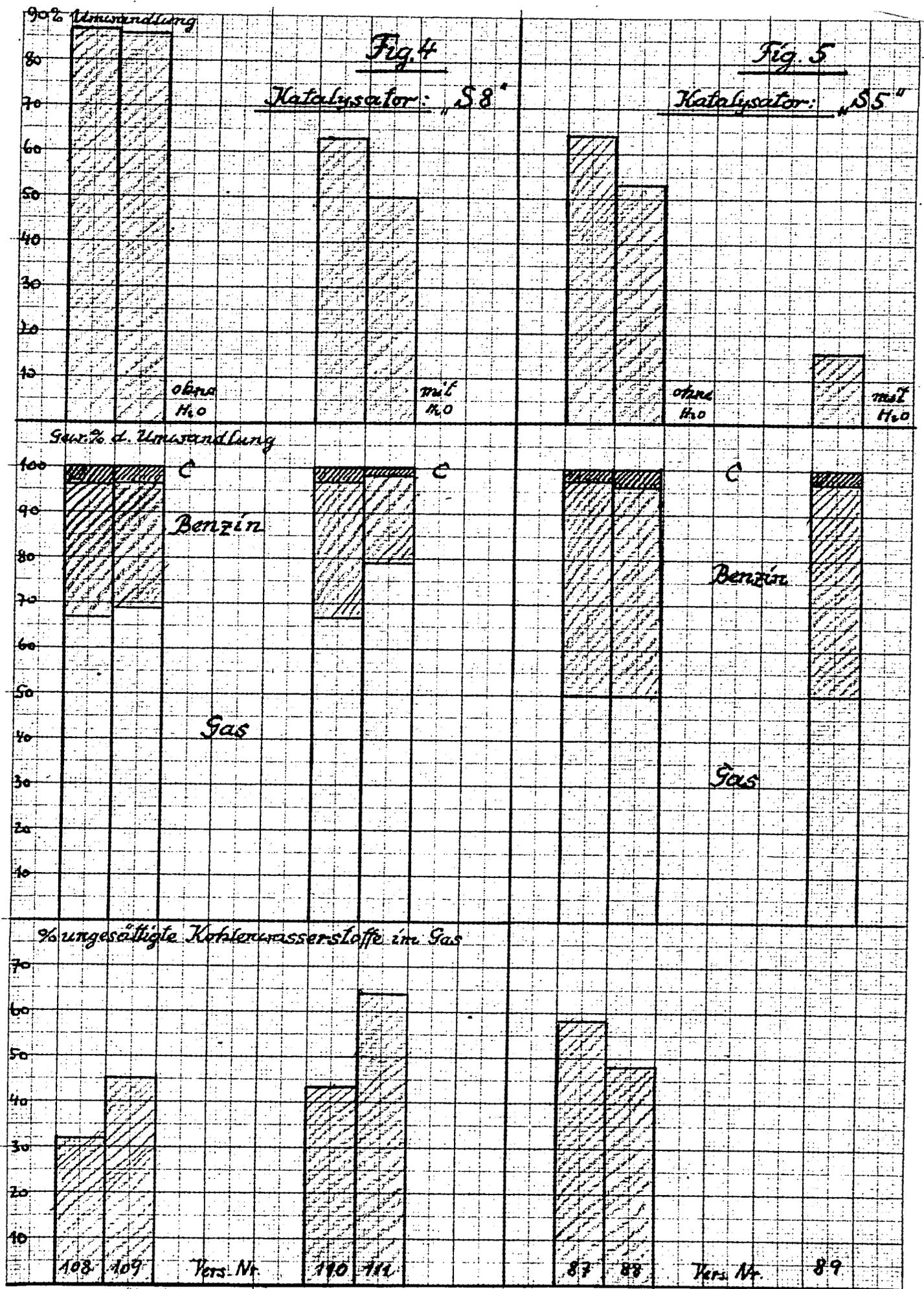
002250

Tabella V.

| Stoff | Einsatz Vol.-% | | Endprodukt | | | | Verlust | Umwandlung | Gew.-% d. Umwandlung | | | | | | | | | | | | Benzol | | | | | | |
|-------|-------------------|------------------|------------|-----------|------|------|---------|------------|----------------------|------|-----|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|--|--|--|--------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|
| | Caten | H ₂ O | End gas | Kond. gas | Benz | ÖL | | | C | Benz | Gas | | | | | | C | C ₃ ⁺ /C ₄ ⁺ | C ₄ ⁺ /C ₃ ⁺ | C ₅ ⁺ /C ₄ ⁺ | J.Z. | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | | | | |
| | | | | | | | | | | | Σ | 1C ₄ ⁻ | 2C ₄ ⁻ | iC ₄ ⁻ | nC ₄ ⁻ | iC ₄ ⁺ | | | | | | | | nC ₄ ⁺ | C ₃ ⁺ | C ₂ | H ₂ |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 108 | 48 | - | 7.7 | 50.4 | 25.6 | 13.2 | 3.1 | Ø | 86.8 | 29.5 | 1.1 | 5.6 | 3.3 | 8.9 | 7.5 | 16.7 | 15.4 | 8.0 | 0.57 | 3.6 | 32 | 29 | 37 | 53 | 734 | 429 | |
| 109 | 50 | - | 7.6 | 48.3 | 22.5 | 13.4 | 2.8 | 5.4 | 85.8 | 27.7 | 5.1 | 2.9 | 3.6 | 11.9 | 7.2 | 16.4 | 13.9 | 7.5 | 0.34 | 3.5 | 39 | 33 | 46 | 64 | 715 | 414 | |
| 110 | 26 | 12.2 | 4.2 | 36.0 | 19.0 | 36.0 | 1.8 | 3.0 | 62.9 | 31.2 | 1.4 | 3.4 | 7.2 | 13.7 | 4.3 | 16.2 | 13.9 | 5.7 | 0.15 | 3.0 | 43 | 37 | 50 | 43 | 751 | 427 | |
| 111 | 24.2 | 24.5 | 1.5 | 37.1 | 9.3 | 47.9 | 0.7 | 3.5 | 50.4 | 19.3 | 2.8 | 15.4 | 8.5 | 22.1 | 3.6 | 12.4 | 11.7 | 2.8 | 0.05 | 1.4 | 64 | 63 | 65 | 73 | 715 | 418 | |

Tabella VI.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|------|-----|----|----|----|-----|-----|-----|
| 87 | 47.5 | - | 1.2 | 25.7 | 26.1 | 46.6 | 1.4 | Ø | 53.4 | 47.0 | 50.4 | 2.5 | 6.1 | 6.4 | 13.1 | 1.8 | 11.4 | 7.1 | 1.9 | 0.05 | 2.6 | 58 | 53 | 65 | 115 | 689 | 402 |
| 88 | 47 | - | 1.1 | 29.9 | 27.8 | 34.0 | 2.4 | 4.8 | 64.3 | 45.4 | 50.7 | 3.2 | 5.3 | 4.7 | 9.2 | 4.2 | 13.5 | 6.9 | 3.6 | 0.02 | 3.9 | 48 | 43 | 57 | 112 | 695 | 406 |
| 89 | 22.5 | 22.5 | 0.3 | 7.3 | 7.2 | 77.6 | 0.4 | 7.2 | 16.4 | 47.0 | 50.0 | | | | | | | | | | 3.0 | | | 67 | 739 | 424 | |



50 % Umwandlung

Fig 6

Fig 7

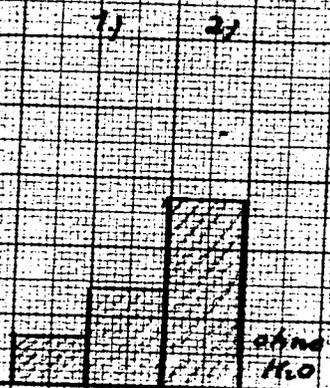
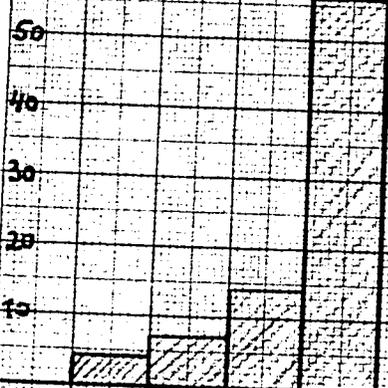
1) 2) 3)

Katalysator:

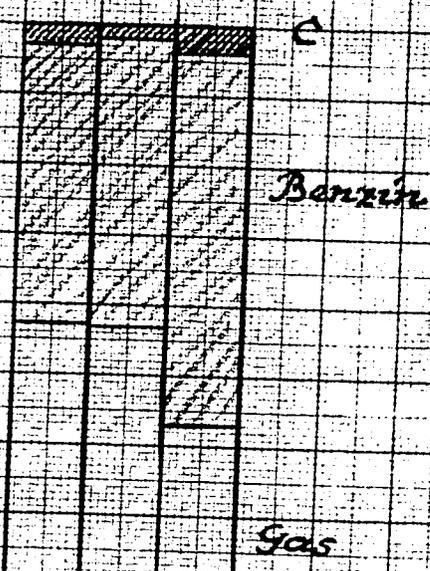
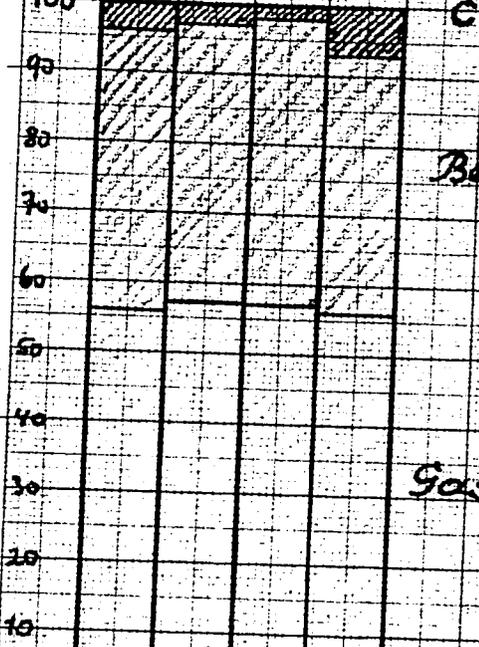
Katalysator:

- 1) Kiesel gel
- 2) Al_2O_3 (S4)
- 3) Kiesel gel + Al_2O_3 (S1)

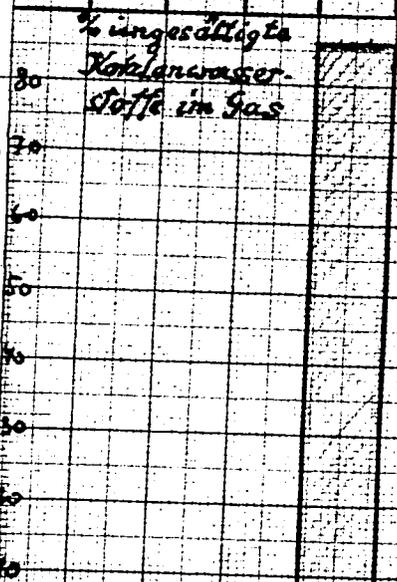
- 1) S4
- 2) S19



Gas % d. Umwandlung



% ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gas



67 72 73 61 Vers. Nr.

72 73 1/2a Vers. Nr.

Tabelle IX.

006252A

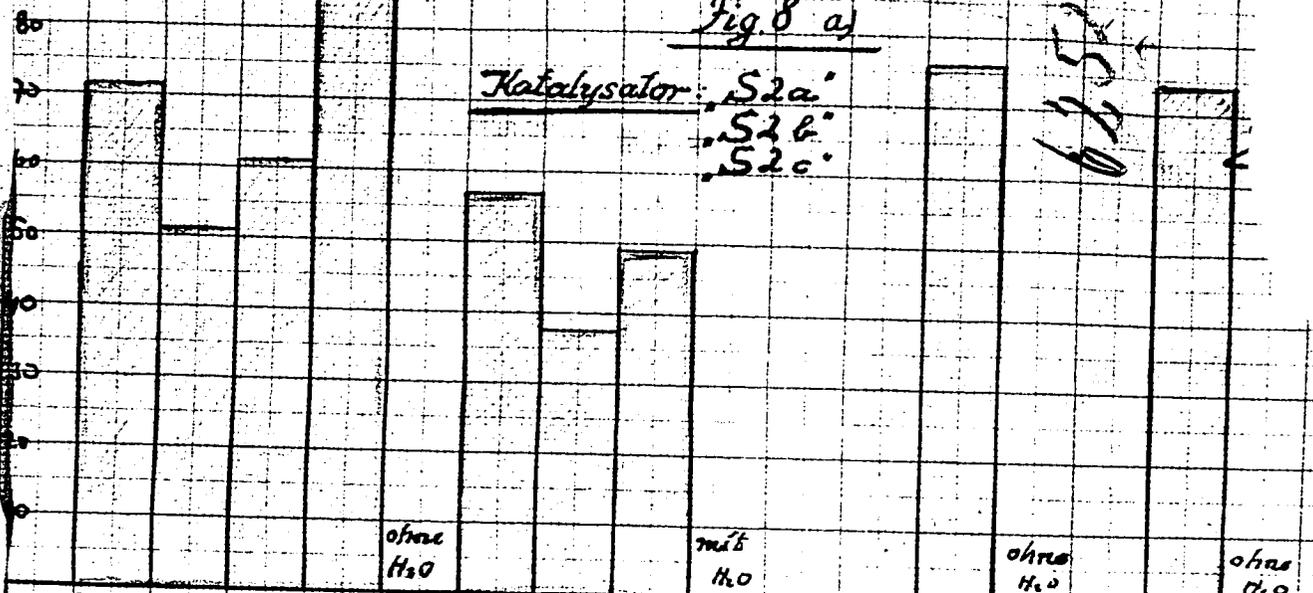
| Stpf | Einsatz Vol. % | | Endprodukt | | | | | Verlust | Umwandl. | Gew. % d. Umwandlung | | | | | | | | | | | | | Benzin | | | | |
|------|----------------|------------------|------------|----------|-------|------|-----|---------|----------|----------------------|------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----|------------------------------|------------------------------|-----|
| | Cetan | H ₂ O | End-gas | Kond-gas | Benz. | Öl | C | | | Benz. | Gas | | | | | | | | | | C ₃₊₄ ⁻ | C ₄ ⁻ | C ₃ ⁻ | J.Z | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | |
| | | | | | | | | | | | Σ | iC ₄ ⁻ | 2C ₄ ⁻ | iC ₄ ⁻ | C ₃ ⁻ | nC ₄ ⁺ | iC ₄ ⁺ | C ₃ ⁺ | <C ₂ | H ₂ | | | | | | | C |
| 74 | 49.5 | - | 2.3 | 36.8 | 28.9 | 27.6 | 1.2 | 3.2 | 71.6 | 41.8 | 56.4 | 4.0 | 6.8 | 4.3 | 11.4 | 3.8 | 13.2 | 8.6 | 4.3 | 0.10 | 1.8 | 51 | 47 | 57 | 129 | 697 | 403 |
| 75 | 50.7 | - | 2.6 | 23.9 | 22.5 | 48.9 | 1.7 | 0.4 | 50.9 | 44.4 | 52.2 | 4.5 | 6.1 | 4.5 | 12.1 | 3.2 | 11.9 | 5.6 | 4.5 | 0.10 | 3.4 | 57 | 50 | 69 | 137 | | |
| 76 | 48 | - | 2.8 | 27.5 | 24.2 | 35.7 | 2.8 | 7.0 | 61.6 | 42.4 | 52.8 | 10.6 | 7.0 | 2.3 | 11.4 | 2.5 | 8.6 | 5.6 | 4.3 | 0.10 | 4.8 | 65 | 64 | 67 | 113 | | |
| 80 | 51 | - | 2.9 | 42.7 | 29.2 | 12.5 | 1.7 | 11.0 | 85.9 | 38.3 | 59.5 | 3.6 | 5.6 | 4.8 | 11.9 | 4.9 | 14.6 | 10.0 | 3.8 | 0.08 | 2.2 | 47 | 42 | 54 | 91 | 709 | 412 |
| 81 | 22.7 | 14.5 | 2.3 | 34.7 | 17.0 | 41.1 | 0.9 | 4.0 | 57.1 | 31.0 | 67.4 | 8.4 | 8.6 | 5.4 | 16.6 | 3.6 | 10.3 | 11.1 | 3.5 | 0.05 | 1.6 | 61 | 62 | 60 | 107 | | 391 |
| 82 | 25.5 | 12.8 | 1.5 | 29.1 | 15.3 | 52.6 | 1.5 | 0 | 47.4 | 32.3 | 64.5 | 9.0 | 9.1 | 5.7 | 16.8 | 4.1 | 9.0 | 7.5 | 3.2 | 0.05 | 3.2 | 66 | 64 | 69 | 113 | 665 | 384 |
| 83 | 12.2 | 10.7 | 1.6 | 33.8 | 16.9 | 44.8 | 1.3 | 1.6 | 54.4 | 31.6 | 66.0 | 7.1 | 9.4 | 4.3 | 16.9 | 5.1 | 11.3 | 9.1 | 2.6 | 0.05 | 2.4 | 60 | 56 | 65 | 154 | 675 | 392 |
| 84 | 48.5 | - | 1.9 | 30.6 | 21.7 | 18.0 | 3.7 | 24.1 | 76.3 | 37.5 | 56.1 | | | | | | | | | | 6.4 | | | | 104 | 712 | 413 |
| 85 | 50 | - | 5.9 | 27.6 | 24.3 | 27.2 | 6.2 | 8.5 | 69.8 | 38.0 | 52.3 | | 5.2 | 8.0 | 9.6 | 2.3 | 11.1 | 8.3 | 5.7 | 1.8 | 9.7 | 57 | 50 | 54 | 60 | 725 | 421 |
| 90 | 46.5 | - | 2.8 | 42.7 | 30.3 | 12.3 | 3.7 | 8.2 | 86.5 | 38.3 | 57.1 | 2.1 | 6.6 | 3.7 | 10.7 | 4.2 | 16.0 | 10.6 | 3.1 | 0.14 | 4.6 | 43 | 38 | 50 | 91 | 707 | 424 |
| 91 | 43.8 | - | 3.8 | 40.6 | 31.4 | 14.2 | 2.7 | 7.3 | 84.5 | 40.0 | 56.4 | | | | | | | | | | 3.6 | | | | 95 | 712 | 413 |
| 92 | 50 | - | 2.3 | 37.8 | 31.8 | 22.0 | 2.4 | 3.6 | 77.2 | 42.9 | 53.9 | 9.0 | 2.3 | 5.1 | 10.3 | 5.4 | 8.1 | 11.2 | 2.5 | 0.12 | 3.2 | 52 | 55 | 48 | 80 | 703 | 409 |
| 93 | 49.3 | - | 2.7 | 37.6 | 32.1 | 20.1 | 2.5 | 5.0 | 78.8 | 42.9 | 53.8 | 6.3 | 4.0 | 3.8 | 9.0 | 4.7 | 12.0 | 10.2 | 3.6 | 0.15 | 3.3 | 46 | 46 | 47 | 118 | 702 | 408 |
| 94 | 49 | - | 2.6 | 35.2 | 29.3 | 26.4 | 2.5 | 4.0 | 72.5 | 42.1 | 54.3 | 4.8 | 7.8 | 2.6 | 8.4 | 4.8 | 11.9 | 9.4 | 4.4 | 0.19 | 3.6 | 48 | 47 | 47 | 106 | 709 | 414 |
| 95 | 25.5 | 16.2 | 1.1 | 31.7 | 14.8 | 44.0 | 1.5 | 6.9 | 52.8 | 30.1 | 66.8 | | 10.5 | 5.6 | 13.6 | 4.7 | 14.7 | 11.4 | 6.1 | 0.03 | 3.1 | 49 | 45 | 54 | 108 | 711 | 414 |
| 96 | 24.4 | 7.7 | 1.3 | 31.3 | 17.6 | 46.8 | 1.5 | 1.5 | 52.5 | 34.1 | 63.0 | 10.8 | | 6.5 | 13.5 | 3.6 | 14.3 | 12.5 | 3.8 | 0.05 | 2.9 | 52 | 49 | 56 | 119 | 692 | 402 |
| 97 | 49 | - | 2.8 | 32.0 | 29.6 | 27.8 | 1.6 | 6.2 | 70.3 | 44.8 | 52.8 | | | | | | | | | | 2.4 | | | | 131 | 697 | 411 |
| 98 | 49 | - | 4.8 | 36.3 | 36.3 | 19.7 | 2.4 | 0.5 | 80.2 | 45.5 | 51.5 | 2.9 | 5.3 | 5.3 | 10.5 | 3.8 | 10.7 | 6.6 | 6.0 | 0.36 | 3.0 | 53 | 48 | 61 | 117 | 708 | 410 |
| 99 | 50 | - | 3.2 | 26.5 | 18.9 | 44.4 | 1.8 | 5.2 | 53.1 | 37.5 | 59.0 | | | | | | | | | | 3.5 | | | | 141 | 702 | 405 |
| 100 | 50 | - | 3.8 | 34.8 | 28.4 | 27.9 | 2.5 | 2.6 | 71.3 | 41.0 | 55.5 | 2.2 | 8.7 | 6.5 | 13.9 | 4.9 | 8.9 | 10.4 | 4.6 | 0.43 | 3.5 | 56 | 56 | 57 | 133 | 693 | 407 |
| 101 | 25 | 8 | 2.6 | 25.1 | 20.0 | 49.1 | 1.7 | 1.7 | 50.1 | 42.5 | 56.1 | 1.1 | 7.0 | 4.7 | 10.7 | 5.0 | 12.5 | 9.7 | 5.2 | 0.26 | 3.4 | 46 | 42 | 52 | 106 | 709 | 403 |
| 102 | 22.5 | 7.9 | 2.5 | 28.0 | 20.5 | 46.6 | 1.3 | 1.1 | 52.9 | 39.2 | 58.3 | 2.6 | 7.9 | 5.4 | 10.9 | 5.3 | 11.9 | 8.6 | 5.5 | 0.22 | 2.5 | 51 | 48 | 55 | 127 | 700 | 408 |
| 103 | 50 | - | 3.4 | 36.4 | 33.2 | 23.6 | 2.4 | 1.0 | 76.2 | 44.1 | 52.8 | 3.3 | 6.2 | 4.6 | 11.4 | 3.0 | 12.6 | 7.6 | 3.9 | 0.23 | 3.1 | 52 | 47 | 60 | 109 | 706 | 409 |
| 104 | 25.4 | 7.4 | 1.7 | 27.2 | 18.4 | 47.7 | 1.3 | 3.7 | 50.5 | 37.8 | 59.4 | | 7.2 | 7.8 | 10.7 | 4.0 | 15.9 | 9.7 | 3.9 | 0.18 | 2.8 | 48 | 46 | 52 | 118 | 698 | 410 |

6251 B

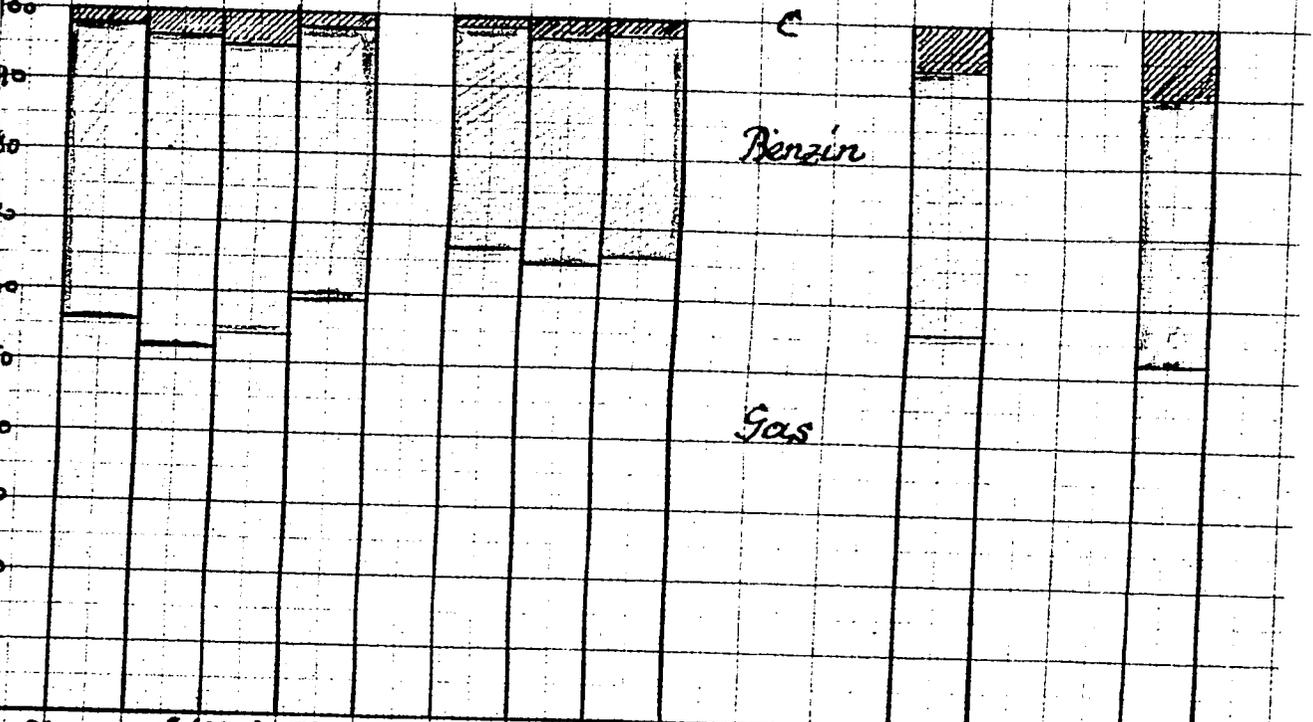
Fig. 8 a)

Katalysator: S2a.
S2b.
S2c.

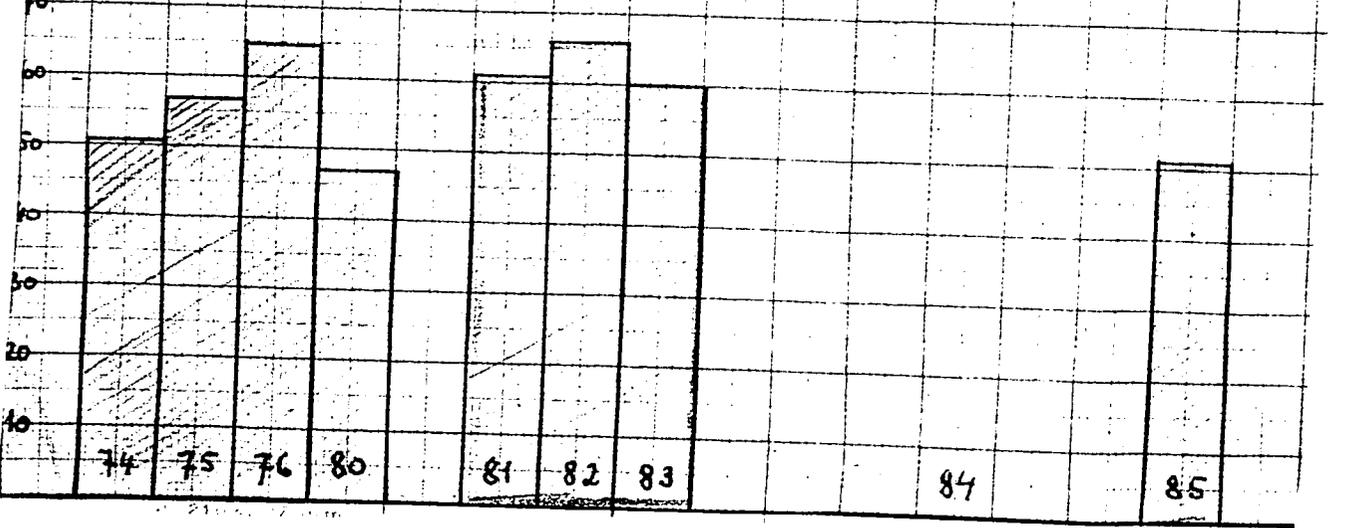
% Umwandlung



Gew. % d. Umwandlung



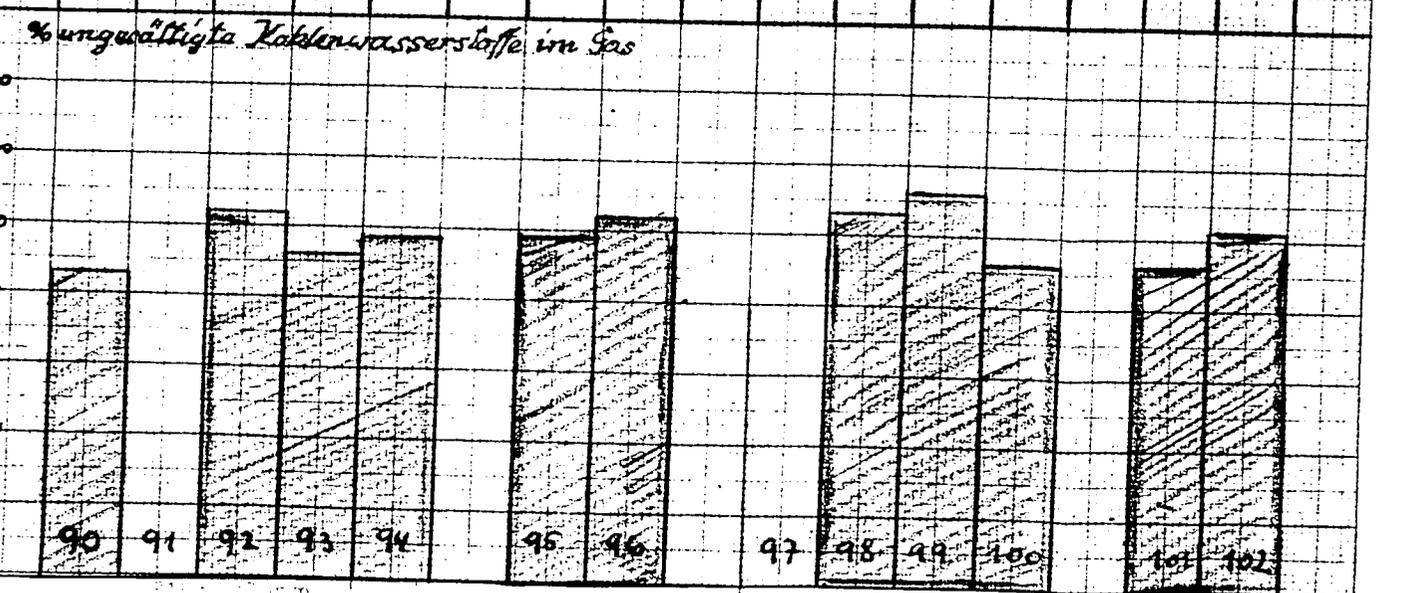
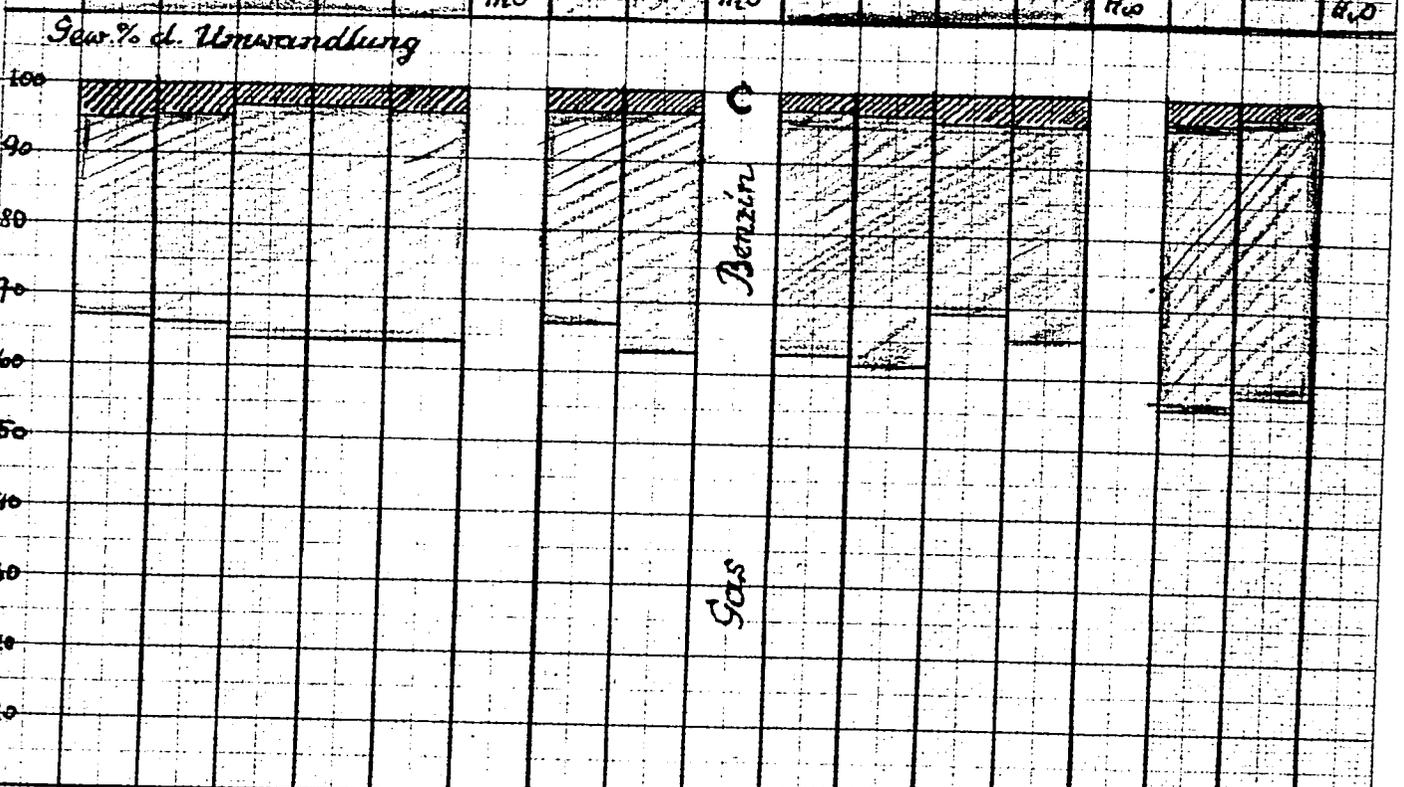
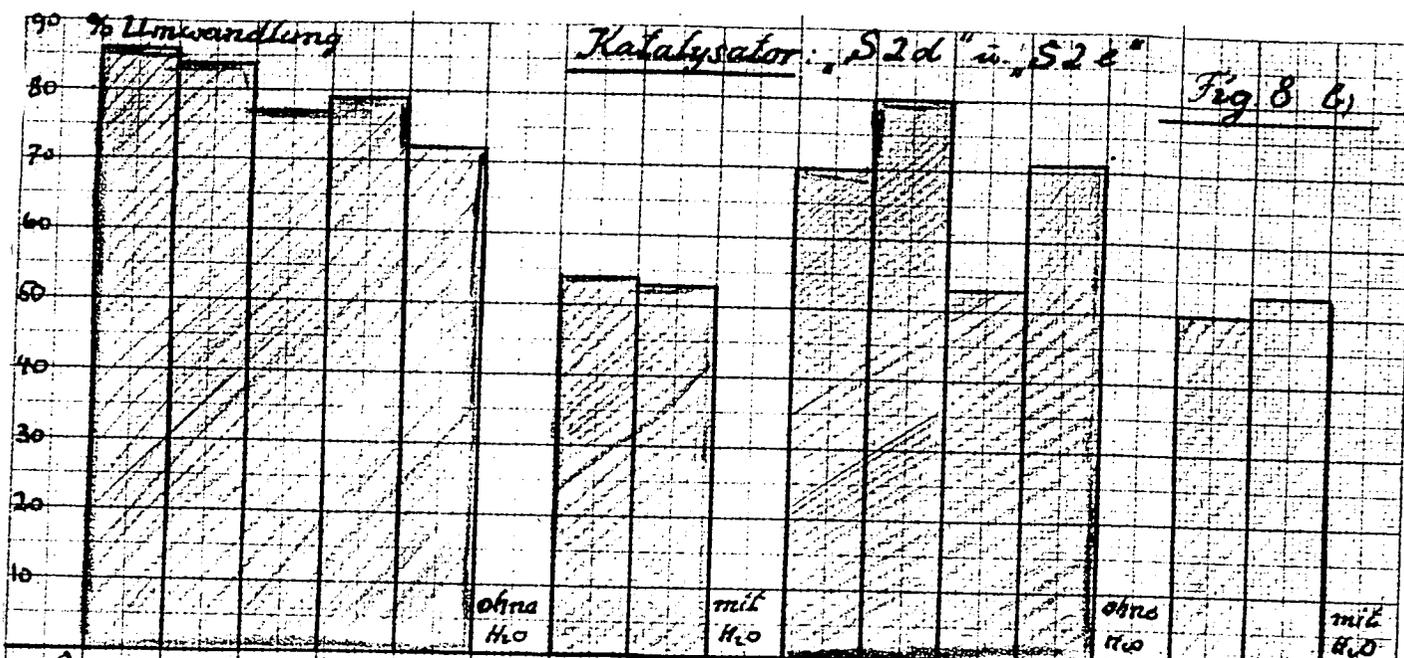
% ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gas



74 75 76 80 81 82 83 84 85

Katalysator: „S2d“ in „S2e“

Fig 8. b)



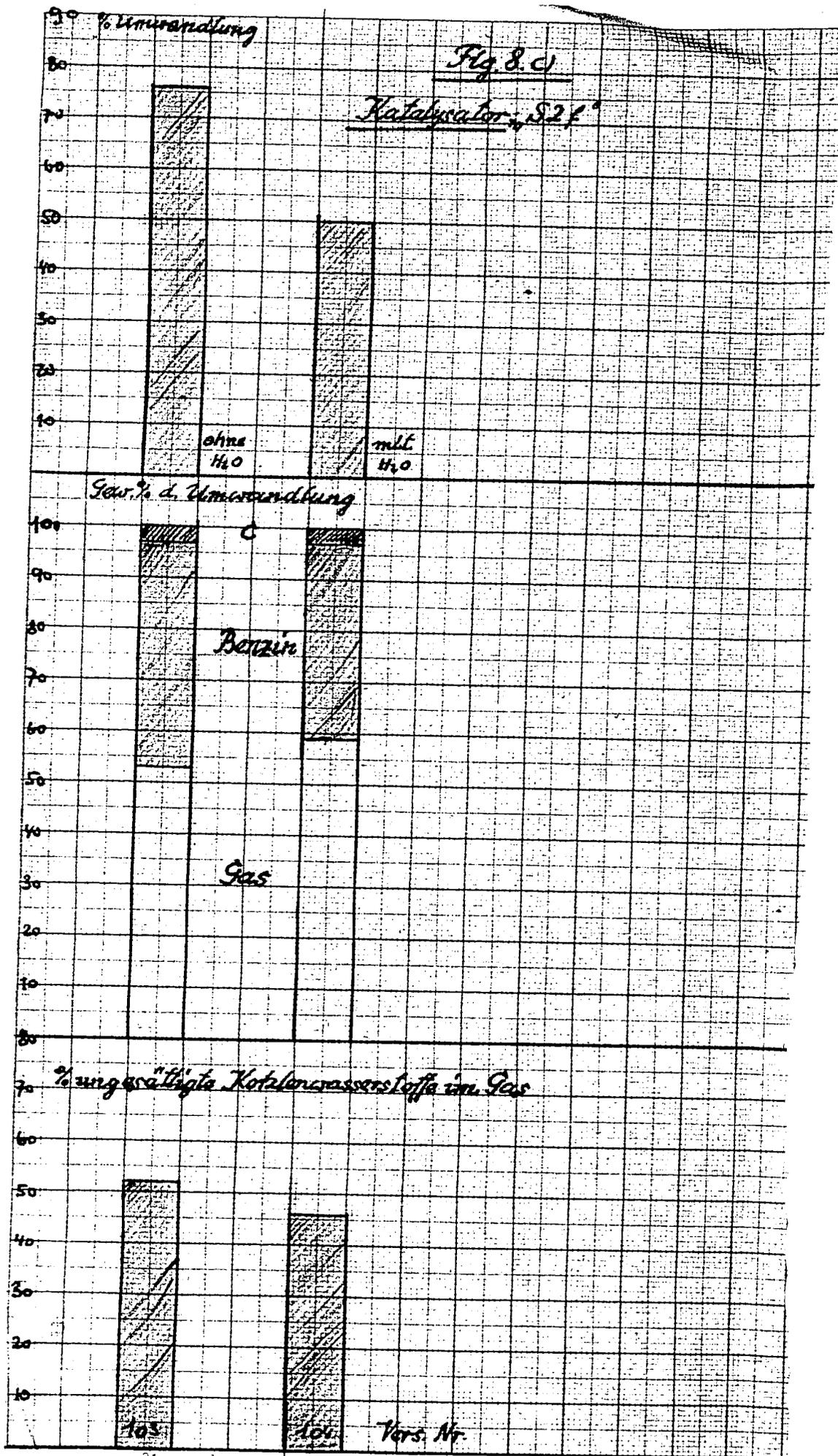


Tabelle X.

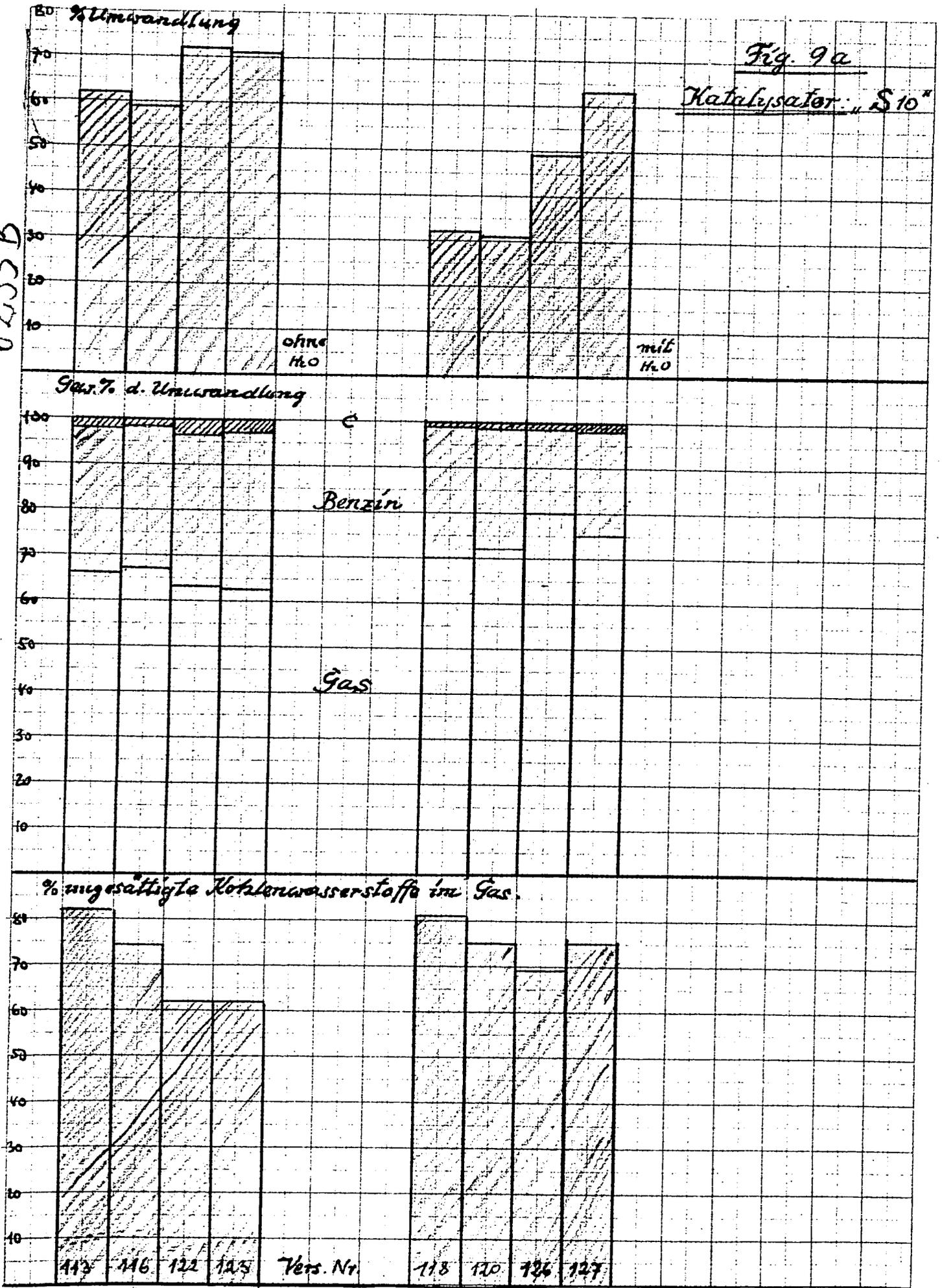
000253A ~~00749~~ av

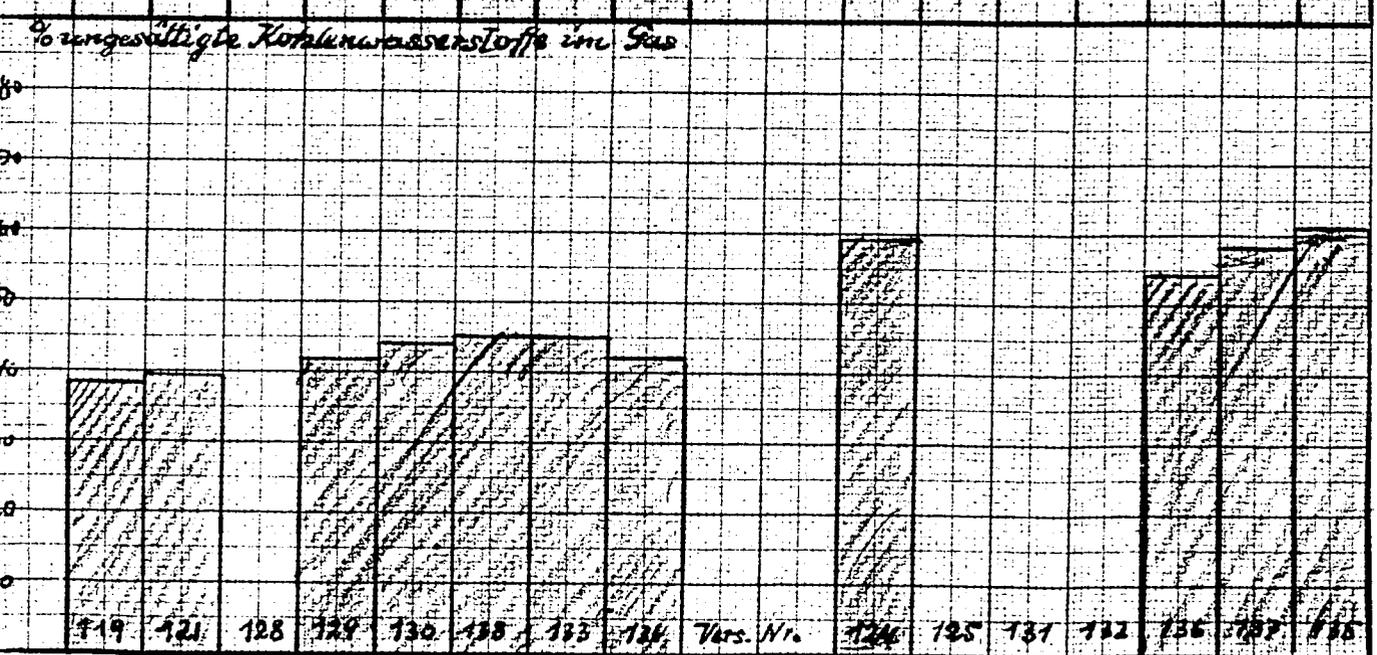
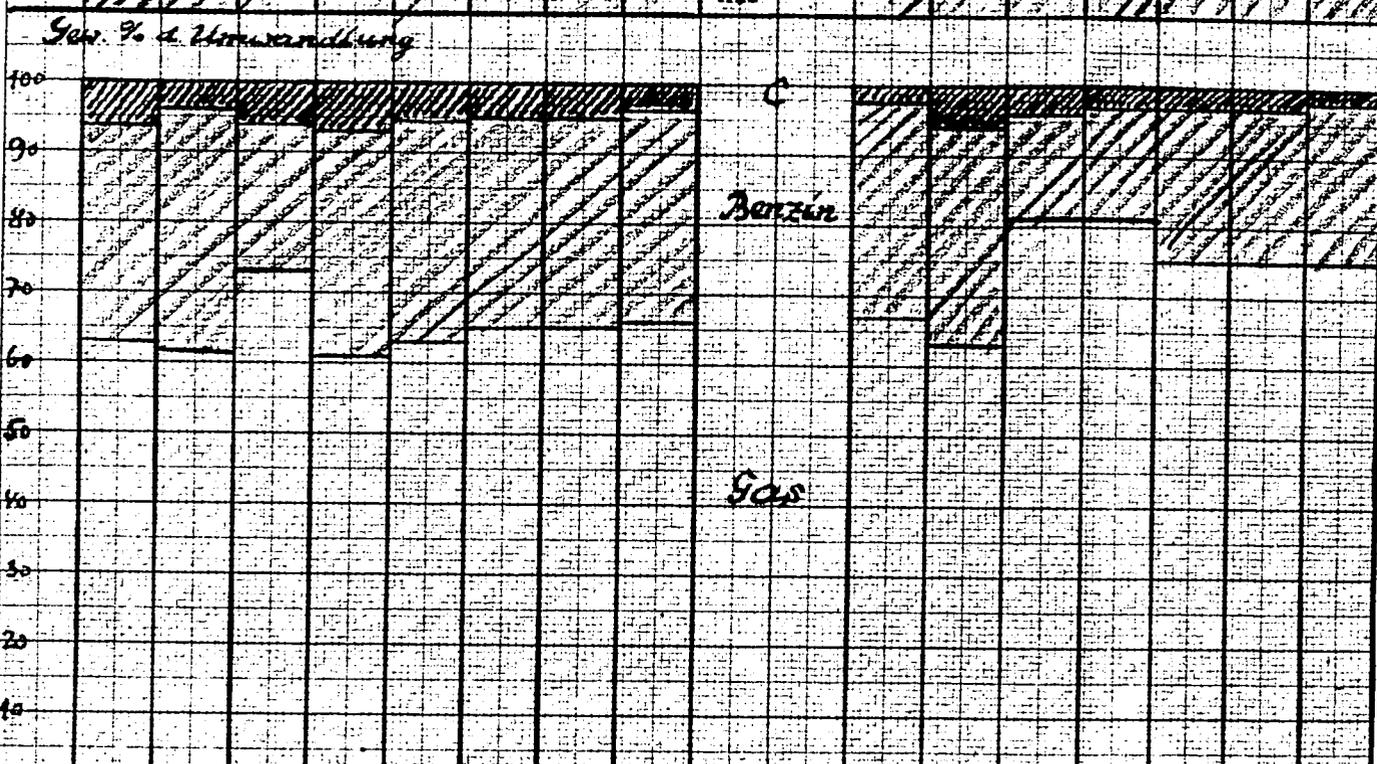
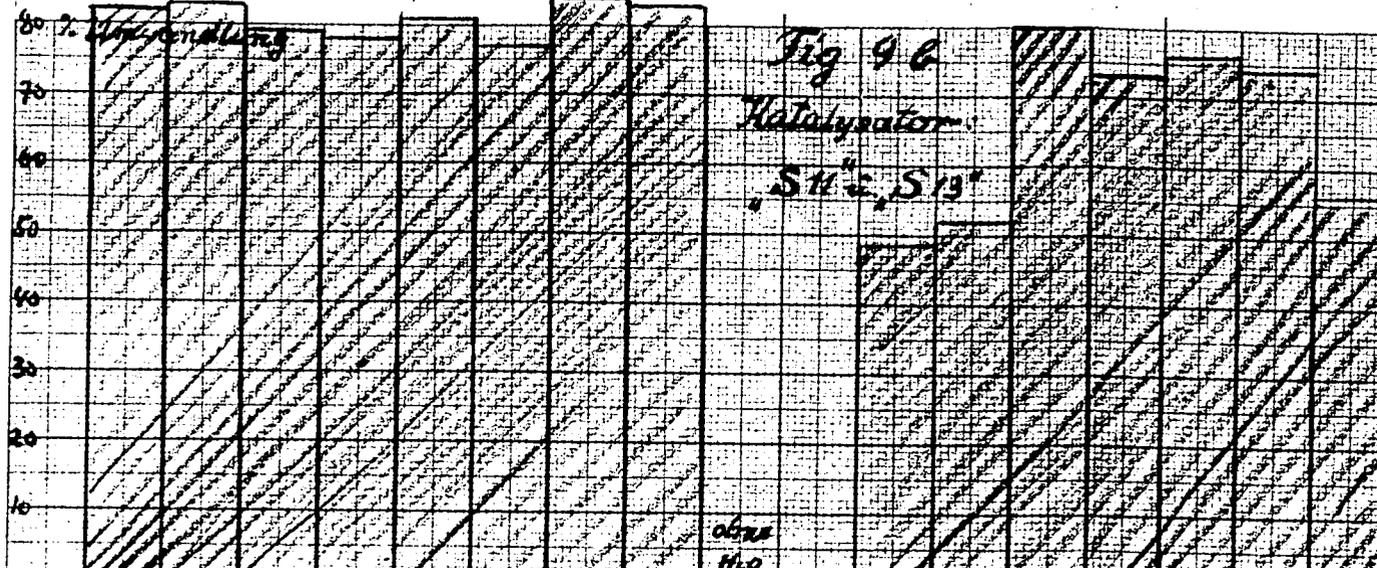
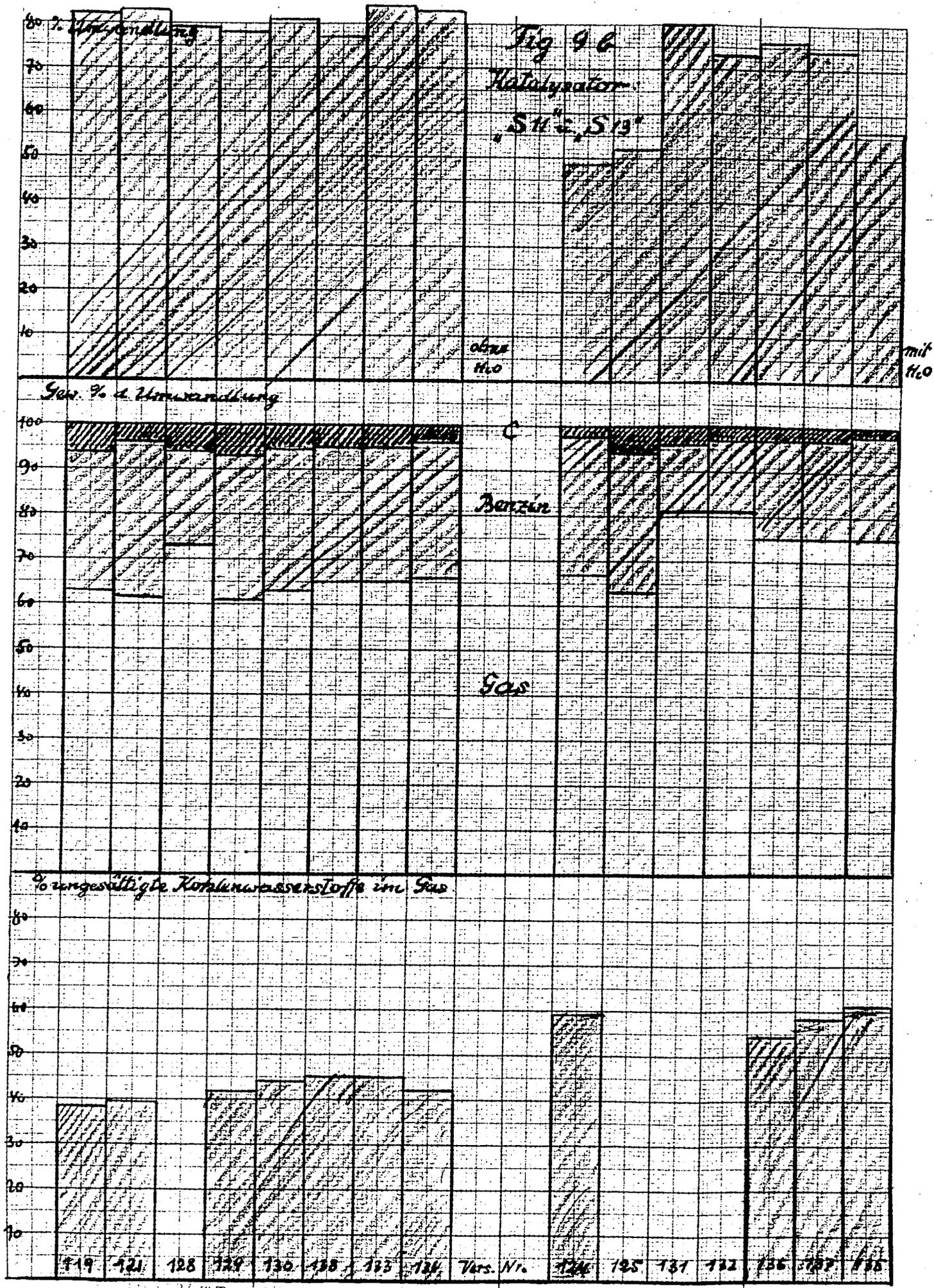
| Stp/f | Einsatz Vol% | | Endprodukt | | | | | Verlust | Umwandlg | Gew. % d Umwandlung | | | | | | | | | | | | | Benzin | | | | |
|-------|--------------|------------------|------------|----------|-------|------|-----|---------|----------|---------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------|------|------------------------------|------------------------------|
| | Cetan | H ₂ O | Eru-gas | Kond-gas | Benz. | Öl | C | | | Gas | | | | | | | | | | | C _{3+v} ⁻ | C ₄ ⁻ | C ₅ ⁻ | Benzin | | | |
| | | | | | | | | | | Benz | Σ | 1C ₄ | 2C ₄ | iC ₄ | C ₃ | nC ₄ ⁺ | iC ₄ ⁺ | C ₃ ⁺ | <C ₂ | H ₂ | | | | C | J.Z. | d ₄ ²⁰ | n ₄ ²⁰ |
| 113 | 50 | - | 6.4 | 33.5 | 19.3 | 37.4 | 1.3 | 2.1 | 61.7 | 31.9 | 66.0 | 6.9 | 4.6 | 9.7 | 22.6 | 2.1 | 4.2 | 3.4 | 12.2 | 0.24 | 2.1 | 82 | 77 | 87 | 134 | | |
| 116 | 50 | - | 4.0 | 32.2 | 17.0 | 36.4 | 1.0 | 9.4 | 59.9 | 31.4 | 66.9 | 4.8 | 9.7 | 8.0 | 18.9 | 2.2 | 6.0 | 6.8 | 10.5 | 0.16 | 1.7 | 74 | 74 | 74 | 134 | | |
| 122 | 50 | - | 4.2 | 38.1 | 22.4 | 26.2 | 2.4 | 6.7 | 71.9 | 33.4 | 63.0 | 5.1 | 5.0 | 6.2 | 18.1 | 3.3 | 9.7 | 8.4 | 6.9 | 0.27 | 3.6 | 62 | 56 | 68 | 105 | 738 | |
| 123 | 50 | - | 4.1 | 37.4 | 22.9 | 27.1 | 2.1 | 6.4 | 71.0 | 34.5 | 62.4 | 5.0 | 7.2 | 5.9 | 15.9 | 2.5 | 9.5 | 8.8 | 7.2 | 0.26 | 3.1 | 62 | 60 | 64 | 105 | 738 | |
| 118 | 24.7 | 12.4 | 7.5 | 20.0 | 8.7 | 64.7 | 0.4 | 4.7 | 32.1 | 28.7 | 70.1 | 11.1 | 10.4 | 4.7 | 24.8 | 1.7 | 3.2 | 7.1 | 6.9 | 0.13 | 1.2 | 81 | 84 | 78 | | 711 | |
| 120 | 25 | 11.8 | 7.7 | 19.5 | 7.8 | 65.0 | 0.4 | 5.6 | 31.1 | 26.7 | 72.0 | 6.2 | 10.0 | 8.9 | 24.2 | 2.3 | 6.2 | 8.2 | 6.1 | 0.13 | 1.3 | 75 | 75 | 75 | | 711 | |
| 126 | 25 | 11.6 | 2.2 | 36.3 | 8.8 | 49.6 | 0.7 | 2.4 | 49.2 | 18.5 | 80.1 | 6.2 | 8.8 | 9.9 | 27.0 | 2.2 | 9.3 | 11.4 | 5.2 | 0.13 | 1.4 | 69 | 68 | 70 | 134 | 724 | |
| 127 | 24.8 | 12.0 | 4.8 | 41.4 | 14.0 | 35.8 | 1.0 | 3.0 | 63.2 | 22.8 | 75.4 | 4.8 | 10.5 | 9.5 | 24.2 | 2.4 | 5.4 | 8.7 | 9.7 | 0.21 | 1.8 | 75 | 76 | 74 | 134 | 724 | |
| 119 | 49 | - | 4.8 | 45.3 | 23.8 | 17.0 | 5.0 | 4.1 | 82.3 | 30.1 | 63.6 | 5.0 | 5.7 | 4.0 | 12.7 | 4.1 | 12.4 | 13.6 | 5.8 | 0.25 | 6.3 | 48 | 47 | 48 | 172 | | |
| 121 | 48 | - | 6.5 | 41.8 | 25.9 | 15.6 | 3.2 | 7.0 | 83.2 | 33.4 | 62.4 | 2.9 | 6.5 | 4.2 | 12.9 | 3.5 | 12.5 | 11.7 | 8.0 | 0.22 | 4.2 | 49 | 46 | 52 | 172 | | |
| 128 | 50 | - | 4.6 | 48.4 | 15.3 | 19.5 | 4.4 | 7.8 | 79.0 | 21.0 | 72.8 | | | | | | | | | | 6.2 | | | | | | |
| 129 | 50 | - | 3.6 | 30.3 | 17.9 | 15.6 | 4.0 | 28.6 | 78.2 | 32.1 | 60.8 | 1.5 | 3.9 | 3.2 | 13.9 | 4.3 | 14.9 | 11.4 | 7.0 | 0.29 | 7.1 | 42 | 30 | 55 | | | |
| 130 | 50 | - | 4.7 | 34.2 | 19.5 | 14.4 | 3.4 | 23.8 | 81.1 | 31.4 | 63.0 | 2.0 | 4.2 | 3.9 | 13.5 | 4.9 | 14.8 | 11.2 | 8.1 | 0.28 | 5.6 | 44 | 35 | 55 | | | |
| 138 | 50 | - | 5.8 | 40.3 | 21.3 | 21.5 | 3.6 | 7.5 | 76.8 | 30.0 | 65.0 | 1.9 | 4.5 | 4.7 | 13.9 | 4.5 | 14.5 | 11.1 | 7.8 | 0.27 | 5.0 | 46 | 37 | 56 | | | |
| 133 | 50 | - | 4.8 | 44.7 | 23.6 | 14.8 | 3.5 | 8.6 | 83.8 | 30.9 | 64.6 | 1.8 | 4.1 | 4.8 | 14.7 | 5.8 | 14.8 | 11.0 | 7.3 | 0.24 | 5.4 | 45 | 34 | 57 | 69 | 718 | 424 |
| 134 | 48.5 | - | 5.6 | 46.1 | 22.9 | 15.2 | 3.2 | 7.0 | 83.7 | 29.4 | 66.6 | 2.0 | 4.0 | 4.8 | 14.5 | 4.3 | 19.2 | 10.2 | 7.4 | 0.21 | 4.0 | 43 | 31 | 59 | 69 | 718 | 424 |
| 124 | 25 | 11.3 | 1.8 | 28.8 | 13.8 | 48.7 | 1.3 | 5.6 | 48.5 | 30.3 | 67.0 | 5.0 | 7.5 | 6.3 | 18.4 | 3.3 | 12.1 | 10.1 | 4.2 | 0.11 | 2.7 | 59 | 55 | 65 | 136 | 701 | 403 |
| 125 | 25.6 | 10.8 | 2.9 | 28.7 | 15.5 | 45.8 | 3.0 | 4.1 | 52.3 | 30.8 | 63.1 | 2.1 | 7.7 | 7.7 | 13.9 | 3.2 | 6.6 | 15.7 | 5.4 | 0.13 | 6.1 | | | | 136 | 701 | 403 |
| 131 | 25 | 12.2 | 6.5 | 57.6 | 10.9 | 19.6 | 3.2 | 3.2 | 79.8 | 14.3 | 81.6 | | | | | | | | | | 4.1 | | | | | | |
| 132 | 25 | 13.1 | 5.8 | 53.3 | 11.5 | 26.6 | 2.3 | 0.5 | 73.3 | 18.8 | 81.0 | | | | | | | | | | 3.1 | | | | | | |
| 136 | 25 | 11.9 | 4.0 | 50.9 | 16.1 | 22.4 | 2.2 | 4.4 | 76.6 | 22.1 | 74.9 | 3.1 | 3.8 | 7.1 | 22.8 | 4.4 | 8.4 | 18.1 | 7.1 | 0.12 | 3.0 | 54 | 52 | 56 | 87 | 747 | |
| 137 | 25 | 11.7 | 3.1 | 46.7 | 14.7 | 23.3 | 2.1 | 10.1 | 74.1 | 22.1 | 74.8 | 1.3 | 12.7 | 5.9 | 21.2 | 8.5 | 11.6 | 9.6 | 4.1 | 0.08 | 3.1 | 58 | 50 | 69 | 87 | 747 | |
| 135 | 25 | 11.7 | 2.5 | 38.6 | 12.2 | 41.9 | 1.2 | 3.6 | 58.5 | 22.3 | 75.5 | 2.9 | 8.4 | 8.8 | 22.9 | 6.1 | 11.5 | 9.7 | 5.0 | 0.12 | 2.2 | 61 | 53 | 70 | 123 | 226 | 429 |

6253B

Fig. 9a

Katalysator: "S10"





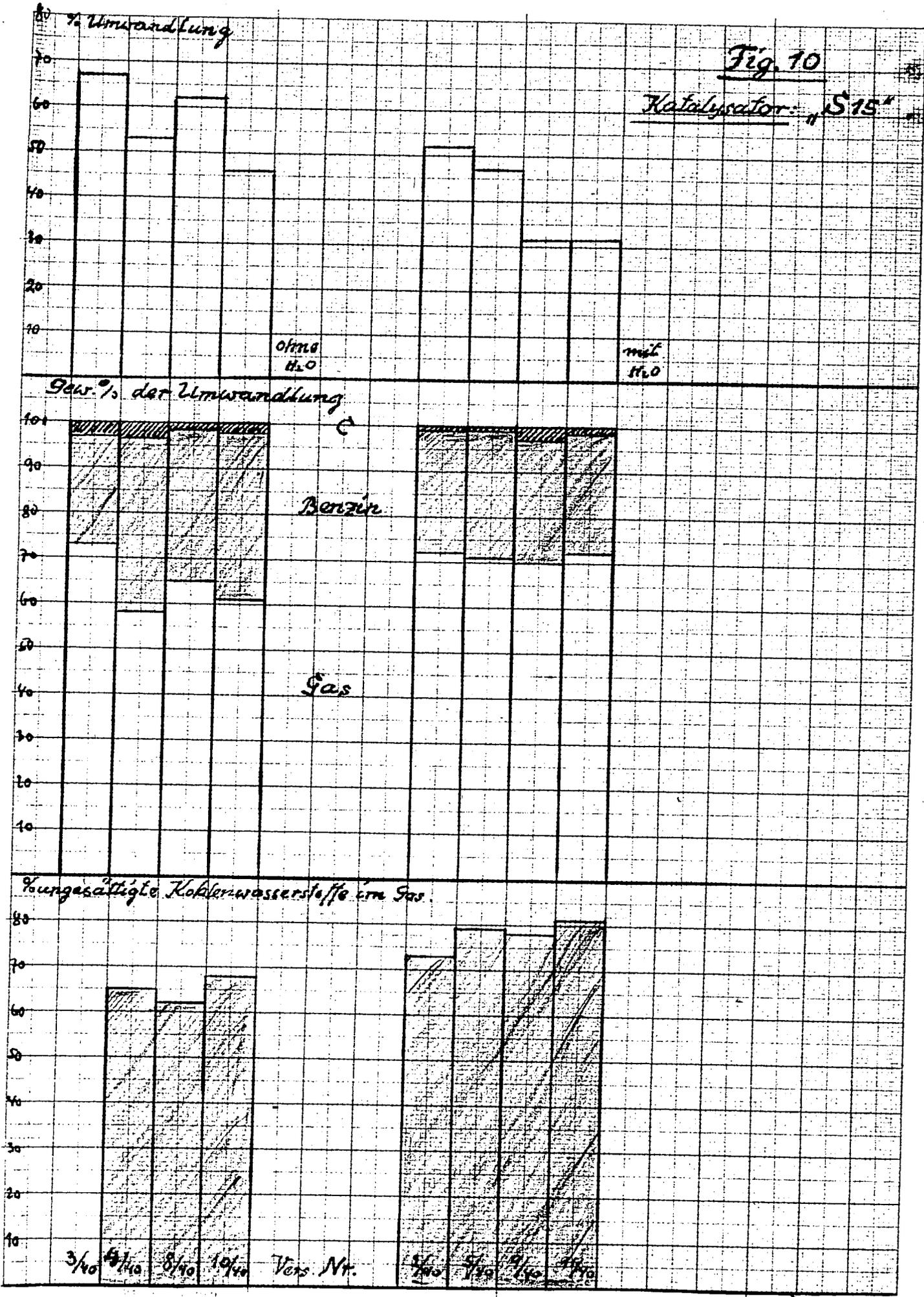
60323A

Tabelle XI.

| Stoff | Einsatz Tol % | | Enderprodukt | | | | | Verlust | Zinnanzug | Benzol | Gas | | | | | | | | | | Benzol | | | | | | |
|-------|------------------|------------------|--------------|--------------|--------|------|-----|---------|-----------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|----------------|----|----|-----|-----|-----|
| | Cetan | H ₂ O | Endgas | Kondensatgas | Benzol | Öl | C | | | | Gas | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 1C ₄ | 2C ₄ | iC ₄ | C ₄ | nC ₄ | iC ₄ | C ₄ | C ₈ | C ₈ | C ₈ | | H ₂ | C | | | | |
| 3/40 | 50 | - | 3.9 | 35.0 | 12.6 | 26.2 | 1.6 | 20.7 | 67.0 | 23.7 | 73.3 | | | | | | | | | | | | | | 95 | 717 | 418 |
| 4/40 | 50 | - | 2.6 | 22.6 | 16.3 | 37.4 | 1.6 | 19.5 | 53.8 | 37.9 | 58.5 | 3.6 | 7.5 | 6.6 | 17.3 | 2.8 | 8.6 | 7.1 | 4.7 | 0.18 | 3.6 | 65 | 61 | 71 | 138 | 720 | 418 |
| 8/40 | 57.5 | - | 4.0 | 35.9 | 20.9 | 37.9 | 0.9 | 0.4 | 62.0 | 33.9 | 64.7 | 4.8 | 7.0 | 6.2 | 18.7 | 3.8 | 11.5 | 7.5 | 5.2 | 0.15 | 1.4 | 62 | 57 | 71 | 124 | 714 | 415 |
| 10/40 | 57 | - | 2.5 | 25.4 | 16.7 | 53.9 | 0.9 | 0.6 | 48.8 | 36.7 | 61.3 | 5.0 | 7.3 | 6.7 | 19.4 | 1.3 | 9.5 | 7.1 | 5.0 | 0.16 | 2.0 | 68 | 64 | 73 | 150 | | 423 |
| 2/40 | 24.6 | 12.1 | 1.8 | 34.8 | 14.0 | 46.6 | 0.4 | 2.4 | 52.3 | 27.5 | 71.7 | 4.7 | 10.7 | 8.6 | 25.0 | 3.1 | 8.0 | 7.9 | 4.3 | 0.08 | 0.8 | 73 | 68 | 77 | 157 | 701 | 409 |
| 5/40 | 28 | 11.9 | 2.2 | 25.1 | 11.7 | 47.1 | 0.3 | 11.6 | 46.8 | 28.4 | 70.7 | 7.8 | 9.9 | 5.8 | 27.5 | 2.1 | 5.1 | 6.7 | 5.9 | 0.04 | 0.9 | 79 | 77 | 80 | 171 | 725 | 404 |
| 9/40 | 28 | 12 | 1.3 | 19.4 | 7.9 | 64.3 | 0.9 | 6.2 | 31.5 | 26.8 | 70.0 | 9.1 | 7.5 | 10.3 | 24.6 | 1.8 | 5.7 | 7.0 | 4.0 | 0.09 | 3.2 | 78 | 78 | 78 | 180 | | 422 |
| 11/40 | 28.4 | 12.9 | 1.3 | 19.6 | 7.6 | 62.4 | 0.4 | 8.7 | 31.7 | 26.2 | 72.2 | 7.1 | 9.5 | 9.2 | 29.3 | 2.0 | 4.9 | 6.1 | 4.1 | 0.05 | 1.6 | 81 | 79 | 83 | | | |

Fig. 10

Katalysator: "S15"



000255

Tabelle VII.

| Stufe | Einsatz Vol. % | | Endprodukt | | | | | Verlust | Umwandlg. | Gew. % d. Umwandlung | | | | | | | | | | | Benzol | | |
|-------------------|----------------|------------------|------------|----------|--------|------|------|---------|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|-----|--------|------------------------------|------------------------------|
| | Carbon | H ₂ O | End-gas | Jand-gas | Benzol | ÖL | C | | | Gas | | | | | | | | | | | J.Z. | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ |
| | | | | | | | | | | 1C ₄ ⁻ | 2C ₄ ⁻ | iC ₄ ⁻ | C ₄ ⁻ | iC ₄ ⁺ | C ₄ ⁺ | iC ₃ ⁺ | C ₃ ⁺ | C ₂ | H ₂ | C | | | |
| 105 | 55.5 | - | 12.3 | 10.1 | 40.4 | 25.7 | 11.5 | 74.3 | 57.4 | 30.1 | 4.5 | 1.3 | 2.8 | 1.9 | 0.9 | - | 13.8 | 4.9 | 15.5 | 126 | 716 | 455 | |
| 106 ^{M)} | 57 | - | 5.6 | 14.4 | 22.3 | 34.0 | 14.7 | 60.1 | 43.4 | 39.0 | | | | | | | | | 17.6 | 106 | 719 | 421 | |
| 107 ^{M)} | 24.4 | 9.8 | 3.3 | 8.9 | 23.8 | 54.0 | 5.7 | 42.8 | 59.1 | 30.2 | 1.9 | 5.3 | 5.5 | 1.5 | 2.8 | 3.0 | 5.0 | 1.3 | 10.7 | 141 | 715 | 423 | |
| 25/40 | 50 | - | 5.1 | 6.9 | 22.7 | 60.6 | 4.6 | 36.4 | 65.3 | 34.4 | 3.1 | 4.2 | 7.5 | 1.6 | 0.6 | 3.4 | 13.2 | 0.05 | 0.3 | 69 | 719 | 417 | |
| 26/40 | 25.9 | 12.3 | 3.1 | 3.6 | 10.8 | 78.7 | 3.6 | 18.4 | 60.9 | 38.0 | 3.2 | 4.1 | 9.5 | 0.6 | 0.3 | 2.7 | 16.0 | 0.06 | 1.1 | 258 | 698 | 414 | |

x) Versuchs temperatur 450 °C

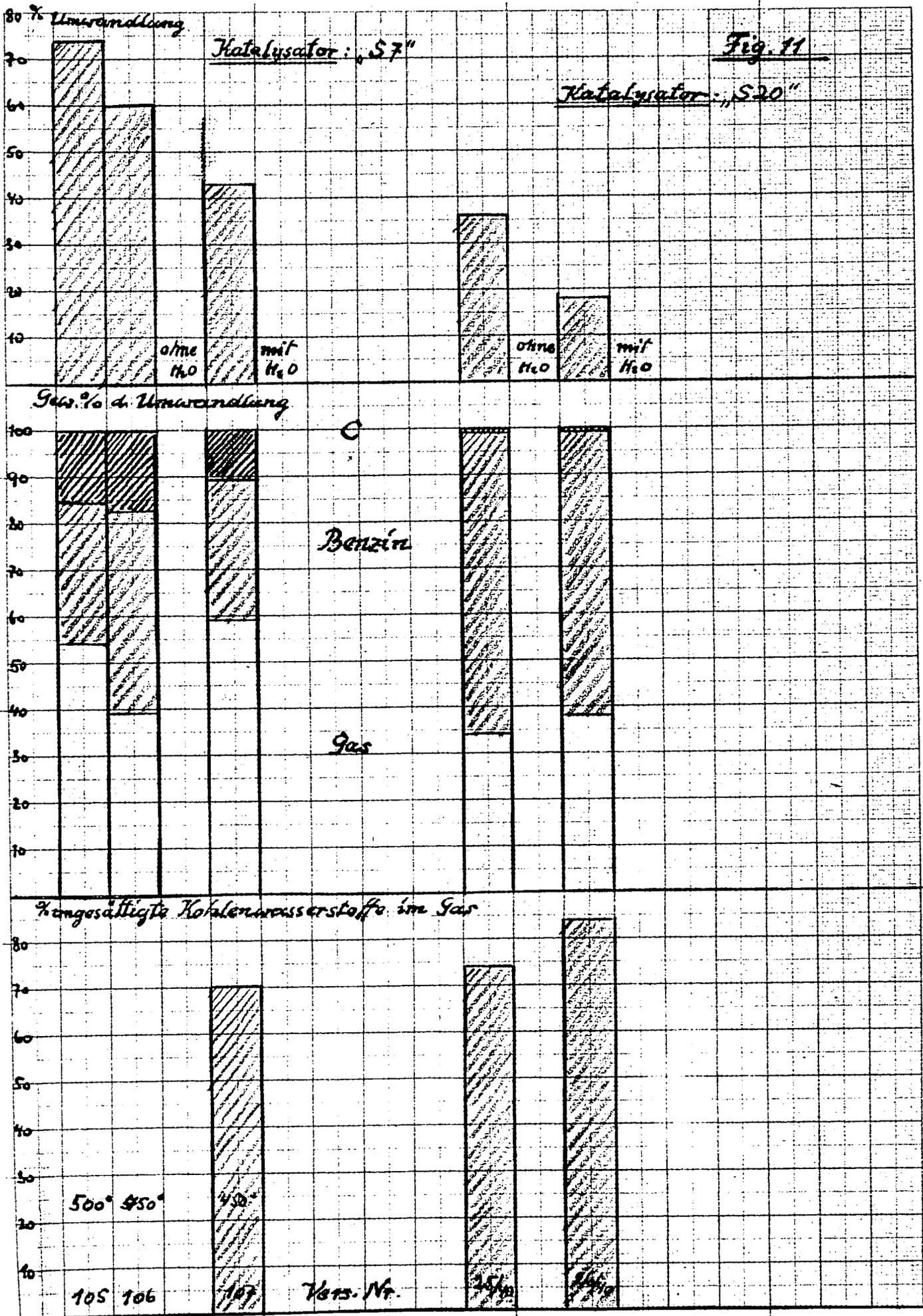


Fig. 12

~~000256~~

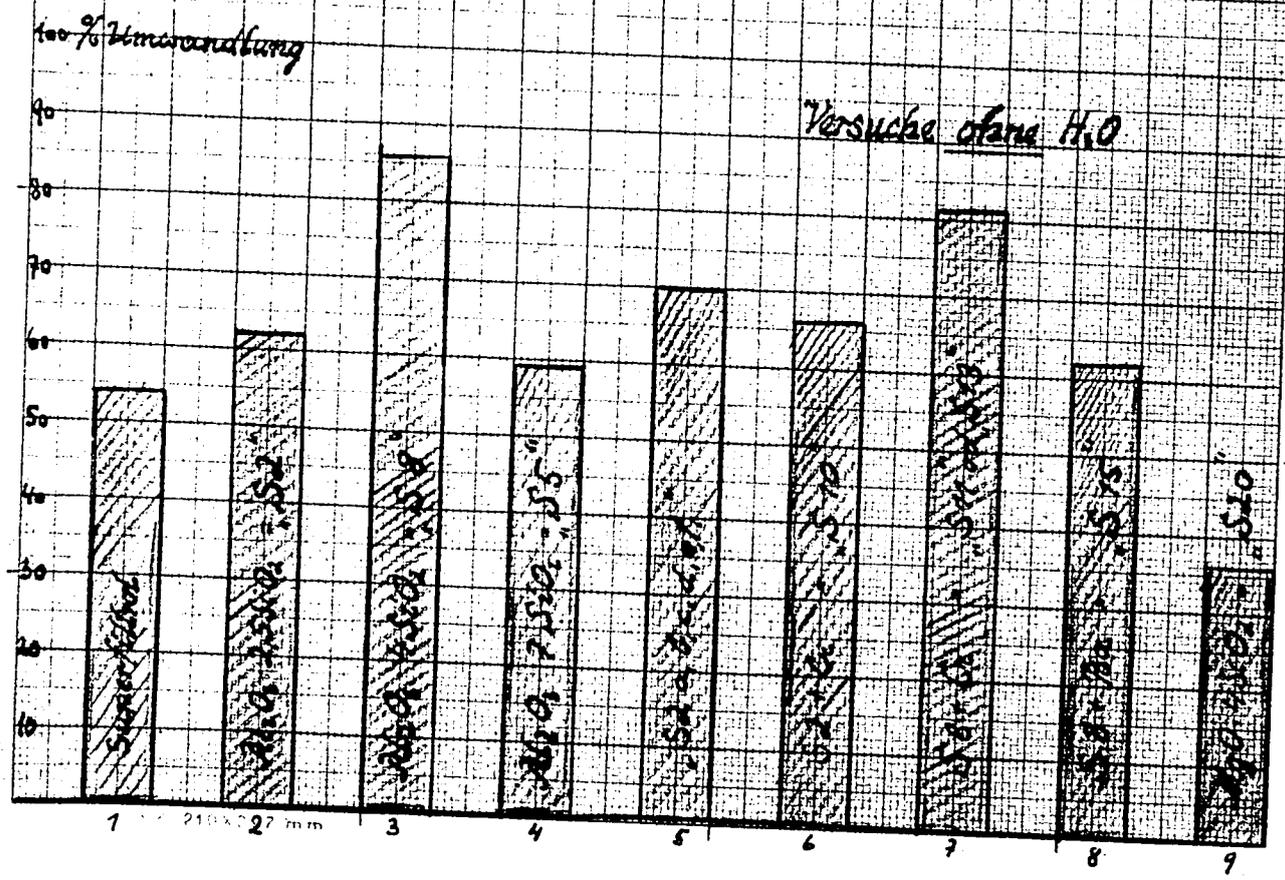
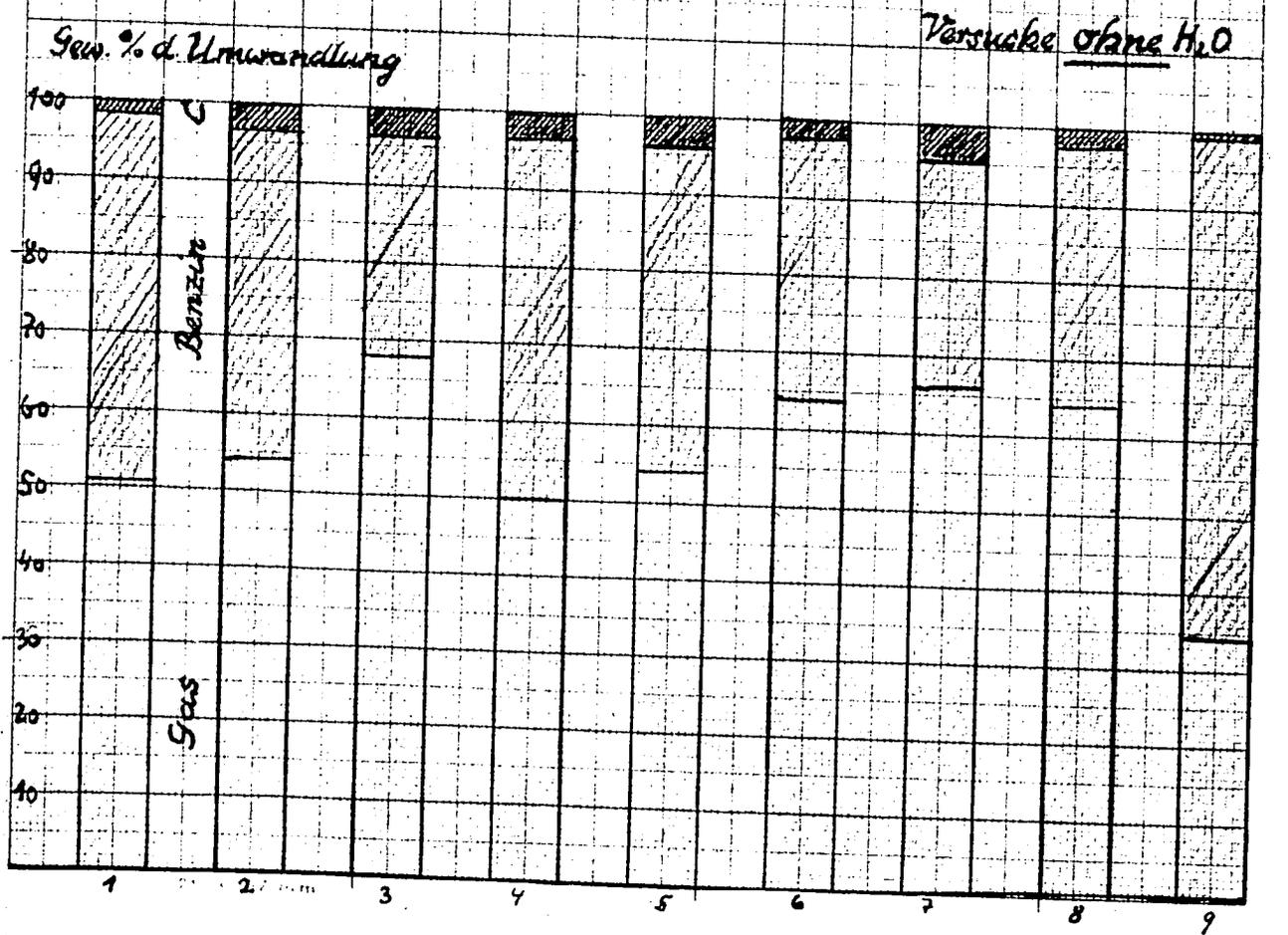
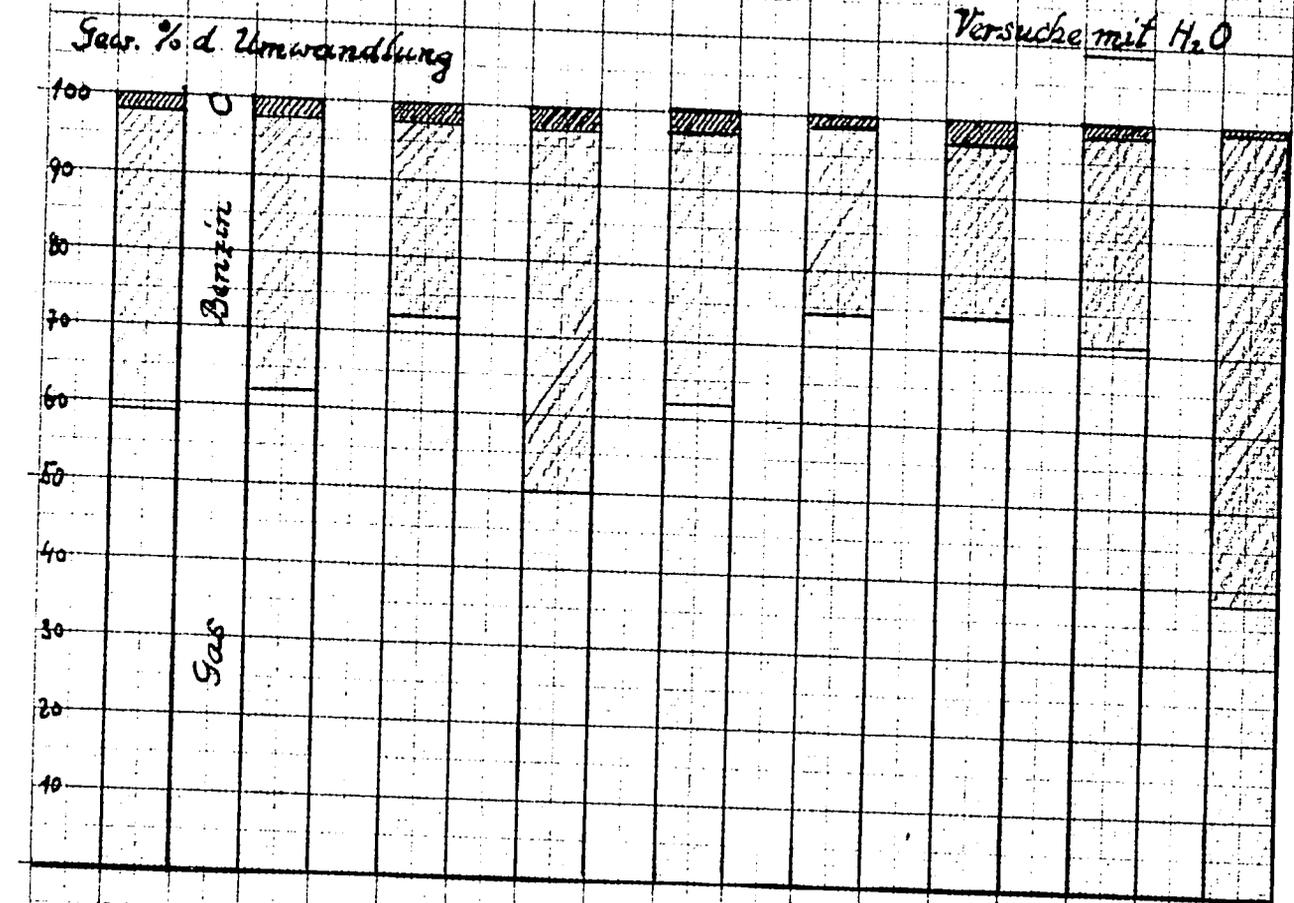
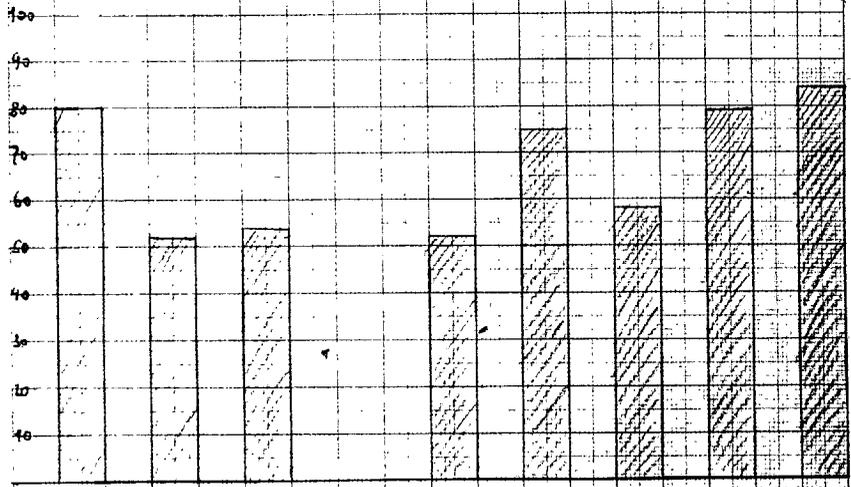


Fig. 12a



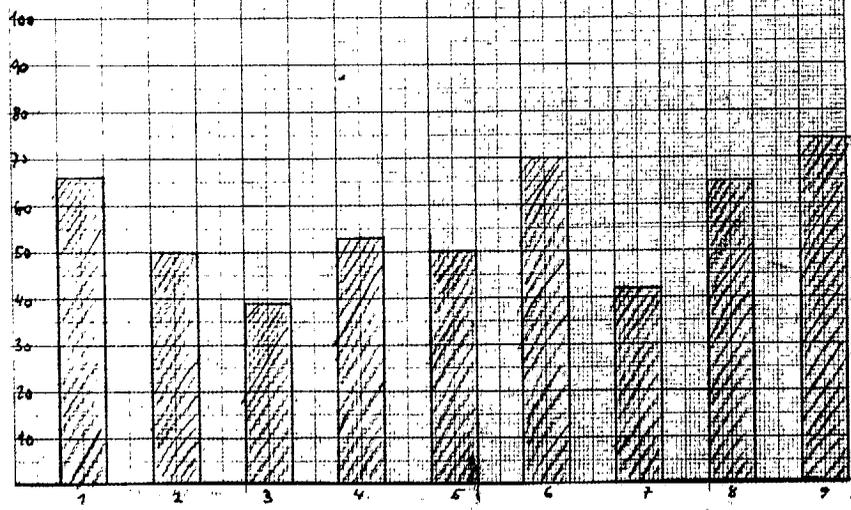
% Ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gas

Versuche mit H₂O



% Ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gas

Versuche ohne H₂O



~~Versuche~~
Fig. 12c

Versuche mit H₂O

% ungesättigte C₂-u. C₄-Kohlenwasserstoffe
bezogen auf den Einsatz



% ungesättigte C₂-u. C₄-Kohlenwasserstoffe
bezogen auf den Einsatz

Versuche ohne H₂O

