

3042-02
30/4.02

3042

Vertraulich

651

Kaufmann v. Woerner.
*über das katalytische Cracken
von Kohlenwasserstoffölen*

820000996

1924 29

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium

B. 46 L

820000997

Dr. Kaufmann und Dr. Woerner

Über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen

März 1939

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	2
<u>Anlaß und Zweck</u>	2
Apparatur und Arbeitsweise	2
Ergebnisse	3
a) Natürliche Katalysatoren	3
b) Synthetische Katalysatoren	4
c) Produktversuche	5
Weiterarbeit	5
<u>Versuche</u>	7
1) Apparatur und Arbeitsweise	7
a) Kleinapparatur	7
b) 1,7-Liter-Öfen	8
c) Wiederbelebung festangeordneter Katalysatoren	10
d) Staubkontaktversuche	12
α) in Dampfphase	12
β) in flüssiger Phase	12
e) Aufarbeitung	13
f) Beispiel einer Versuchs-Durchführung und -Aufarbeitung	14
2) Ausgangsprodukte	17
3) Aktivitätsstudien (110- beziehungsweise 170-ccm- Öfen)	19
a) Versuche mit natürlichen Kontakten	19
b) Versuche mit synthetischen Kontakten	21
4) Kontaktstudien (1,7-Liter-Öfen)	27
a) Versuche mit aktivierten Bleicherden	27
b) Versuche mit synthetischen SiO ₂ -Al ₂ O ₃ - und SiO ₂ -MgO-Kontakten	35
5) Produktstudien	40
a) Erdöle	40
b) "Restöle"	40
c) Braunkohle-Hydrierungsprodukte	43
d) Kogasin II	45

820000998

Zusammenfassung

Anlaß und Zweck

Im Frühjahr 1938 erhielten wir von Herrn Dir. Dr. Bütefisch den Auftrag, Versuche über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen aufzunehmen. Im Hinblick auf vertragliche Vereinbarungen mit befreundeten amerikanischen Gesellschaften, die seit längerer Zeit auf diesem Gebiete arbeiten, galt es, die Erfahrungen der I.G. auf dem katalytischen Gebiete, wie auch auf dem der Kohle- und Ölveredelung, heranzuziehen, um in Zusammenarbeit mit unseren Vertragspartnern in möglichst kurzer Zeit zu günstigen Ergebnissen zu gelangen. Es war dabei zu berücksichtigen, daß bereits von Seiten der "Houdry Process Corporation" Erfahrungen über katalytisches Kracken vorliegen, die in zahlreichen Patenten niedergelegt sind, sodaß zwangsläufig die weitere Aufgabe gestellt war, unsererseits bei der endgültigen Auswahl von Katalysatoren und Arbeitsweise außerhalb dieses Schutzzumfanges zu bleiben.

Apparatur und Arbeitsweise

Für unsere Versuche mit festangeordneten Katalysatoren wählten wir zwei Apparaturtypen. Zur ersten Ausprüfung der Katalysatoren (Kontakte) dienen 8 Kleinöfen mit je 110 ccm, beziehungsweise 170 ccm Kontaktraum, zu eingehenderen Untersuchungen 8 je 1,7 Liter Kontakt fassende röhrenförmige Öfen. Diese Apparaturen bedingen eine Arbeitsweise, die durch wechselweises Kracken und Wiederbeleben des koksbeladenen Katalysators gekennzeichnet ist. Die Überprüfung der Kontaktaktivität in den Kleinöfen wird für alle Katalysatoren, ohne Rücksicht auf die zweckmäßige Verteilung der Reaktionsprodukte, bei gleichen Reaktionsbedingungen unter Verwendung des gleichen Öles vorgenommen. Die günstigsten Arbeitsbedingungen,

die eine gute Produktverteilung bei möglichst hoher Benzinausbeute bewirken, werden empirisch ermittelt. Im allgemeinen werden bei natürlichen Kontakten (aktivierte Bleicherden) Kracktemperaturen zwischen 450 und 460°C, bei synthetischen Kieselgel-Aluminiumoxyd-Kontakten solche von 400 bis 425°C angewendet. Die Krackperiodendauer beträgt sowohl für natürliche als auch synthetische Katalysatoren in der Regel 30 bis 60 Minuten, in besonderen Fällen auch 2 Stunden, während die Wiederbelebungsdauer die gleiche bis doppelte Zeit in Anspruch nimmt. Bei synthetischen Kontakten wird gewöhnlich der zwei- bis dreifache Durchsatz gegenüber den aktivierten Erden gewählt. Auch das Kracken mit staubförmigem Kontakt in Dampfphase wurde mit verschiedenartig gebauten Apparaturen bearbeitet, doch werden diese Versuche zur Zeit nur beiläufig fortgesetzt, nachdem eine gänzlich andersartige Arbeitsweise, nämlich das Kracken mit Staubkontakt in flüssiger Phase unter Druck zu überraschenden, wesentlich günstigeren Ergebnissen geführt hatte. Besonders beim Spalten von wasserstoffreichen Ölen (Kogasin II) konnten bei außerordentlich hohen Durchsätzen und merklich geringerer Gas- und Koksbildung sehr hohe Benzinausbeuten erzielt werden. Da jedoch diese Arbeiten noch zu sehr im Entwicklungsstadium stehen, ist vorerst von einer Berichterstattung hierüber abgesehen worden.

Ergebnisse

a) Natürliche Katalysatoren

Einige deutsche Bleicherden, insbesondere Terrana und Frankonit, konnten durch Behandeln mit Säuren oder Salzlösungen, insbesondere der Chloride und Sulfate des Magnesiums, Aluminiums und Mangans, soweit aktiviert werden, daß sie die Spaltwirkung der Superfiltrolkontakte erreichten, in verschiedenen Fällen auch übertrafen. Als bester Kontakt dieser Art wurde deutsche "Frankonit"-Erde ermittelt, die mit Schwefelsäure oder Magnesiumchloridlösung behandelt wurde. Die Überlegenheit zeigt sich besonders in besserer Dauerhaltbarkeit und geringerer Temperaturempfindlichkeit.

b) Synthetische Kontakte

Am besten bewährte sich die Kombination Kieselgel-Aluminiumoxyd. Es wurden die starke Abhängigkeit der Aktivität von der Porengröße des Kieselgels festgestellt und geeignete Herstellungsweisen hochaktiver Kontakte entwickelt. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Aktivität, Formfestigkeit und wirtschaftlichen Herstellung erscheint für stückige oder geformte Katalysatoren das mechanische Homogenisieren der getrennt gefällten Bestandteile besonders vorteilhaft. Die aktivsten Kontakte, deren Festigkeit allerdings noch nicht voll befriedigte, übertrafen in Bezug auf Spaltwirkung die aus zahlreichen amerikanischen Berichten bekannten Ergebnisse. Das durch die Patente der "Houdry Process Corporation" beanspruchte Kieselgel-Aluminiumoxyd-Verhältnis bietet keine Vorteile und bedeutet somit keine Beschränkung.

Bei geeigneten Reaktionsbedingungen zeigten diese hochaktiven Kieselgel-Aluminiumoxyd-Katalysatoren eine ähnliche Produktverteilung wie aktivierte Bleicherden. Beispielsweise wurden aus 100 Gewichtsteilen West Texas Gasöl mit dem $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt Nr. 1726 55/3 B7 bei einem Arbeitsverlust von 2,1% folgende Reaktionsprodukte erhalten:

Stabilisiertes Benzin	:	33,7 Gewichtsteile (= 39,7 Volumteile)
Restöl	:	50,6 Gewichtsteile
C ₃ +C ₄ -Kohlenwasserstoffe	:	8,2 "
Gas	:	1,7 "
Koks	:	3,7 "

c) Produktversuche

Gegenüber den von uns untersuchten, sich fast gleich verhaltenden ausländischen Erdölen wurden auch deutsche Erdöle, ferner besonders Fraktionen der CO-H₂- (Fischer)-Synthese (Kogasin II) und Braunkohlehydrierungsprodukte auf ihr Krackverhalten untersucht. Hierbei zeigten sich teilweise stark abweichende Ergebnisse gegenüber den mit Erdölfraktionen erzielten. Nochmalige Krackung von "Restölen" ergab in jedem Falle eine schlechtere Spaltbarkeit als die Frischöle.

Weiterarbeit

Bei der Fortführung der Arbeit auf dem Gebiete des katalytischen Krackens soll die Weiterentwicklung der Katalysatoren unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse und verschiedener Beobachtungen aus Vorversuchen, die auf Verbesserungsmöglichkeiten der Selektivität hinsichtlich der gewünschten Reaktionsprodukte schließen lassen, mit besonderem Nachdruck betrieben werden. Das Studium des Einflusses der Versuchsbedingungen während des Krack- und mehr als bisher auch während des Wiederbelebungsprozesses bleibt in Verbindung mit der noch ausstehenden näheren Ausprüfung verschiedener, besonders ausgewählter Kontakte weiterhin Ziel der Versuche.

Durch Aufnahme von Versuchen über "Viskositätsbrechen", "Reforming" und Aromatisieren soll der Siedebereich der zu verarbeitenden Produkte nach oben und unten erweitert werden. Schließlich soll an bestimmten Erdölen durch wiederholtes Kracken und Einschalten der vorerwähnten Prozesse die Möglichkeit weitestgehender Überführung in hochwertig Benzine studiert werden.

Unabhängig von diesen Arbeiten mit stückigem Kontakt in Dampfphase werden die oben erwähnten Versuche mit staubförmigen Katalysatoren, insbesondere in flüssiger Phase, intensiv weitergeführt werden.

Die im Frühjahr 1938 begonnenen Arbeiten werden im Versuchs-Laboratorium (Leitung Dr. Herold) ausgeführt; es beteiligen sich daran folgende Herren

~~Dr. Kaufmann (Leiter der Versuchsgruppe, nebenamtlich)~~

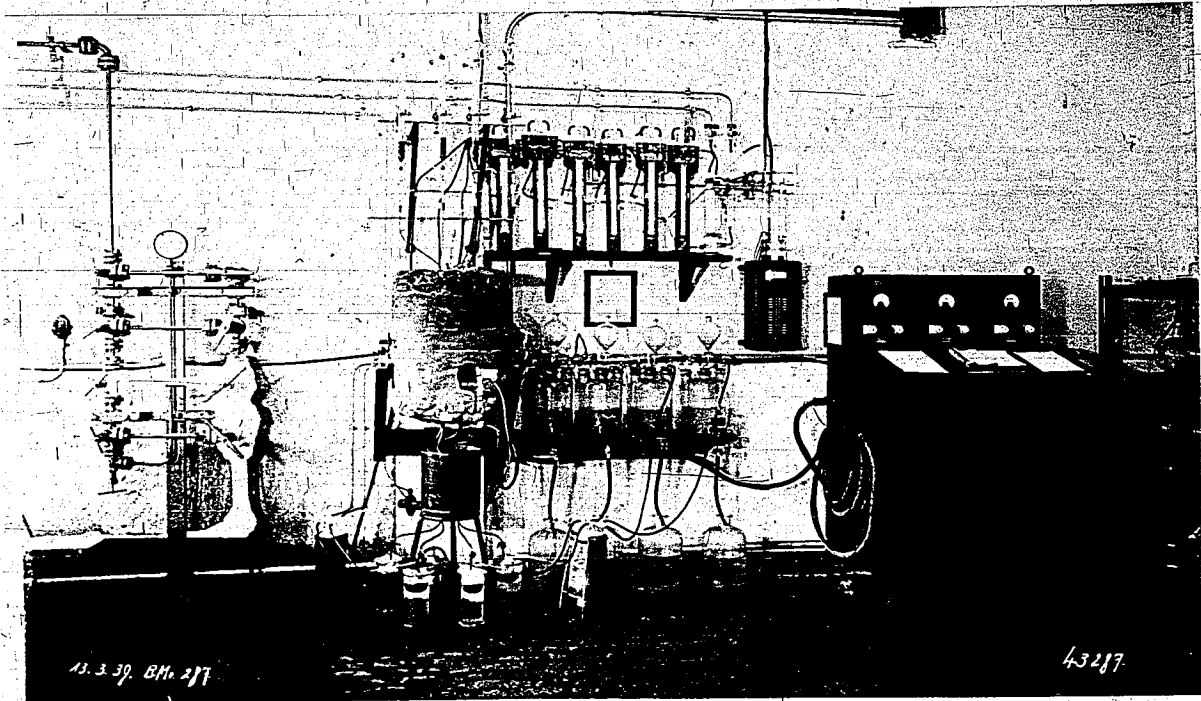
~~Dr. Woerner (Durchführung und Leitung der drucklosen Versuche)~~

~~Dr. Welz (Kracken mit Staubkontakten)~~

~~Dr. Hill (Kontakt-Entwicklung und -Herstellung).~~

Versuche1) Apparatur und Arbeitsweisea) Kleinapparatur

Zur ersten Ausprüfung der Katalysatoren stehen acht Kleinöfen mit je 110 bzw. 170 ccm Kontaktraum zur Verfügung. Je vier gleichgroße Öfen sind in einem elektrisch beheizten Aluminiumblock zusammengefaßt; die Temperaturmessung erfolgt an zwei Meßstellen im Aluminiumblock. Das eingesetzte Öl gelangt zunächst in eine mit Messingpillen beschickte Verdampfungs- und Aufheiz-Zone und tritt dampfförmig mit der gewählten Kracktemperatur in das unmittelbar anschließende Kontaktrohr über. Die flüssigen Reaktionsprodukte werden in mit Eis bzw. Kohlensäure-Methanol gekühlten Glasvorlagen, das Gas in Mariotte'schen Flaschen gesammelt. Die Katalysatoren können mit Luft-Stickstoffgemischen wiederbelebt werden. Die Testversuche werden mit gleichem Öl unter gleichen Versuchsbedingungen vorgenommen. Das folgende Lichtbild zeigt eine derartige apparative Anordnung.

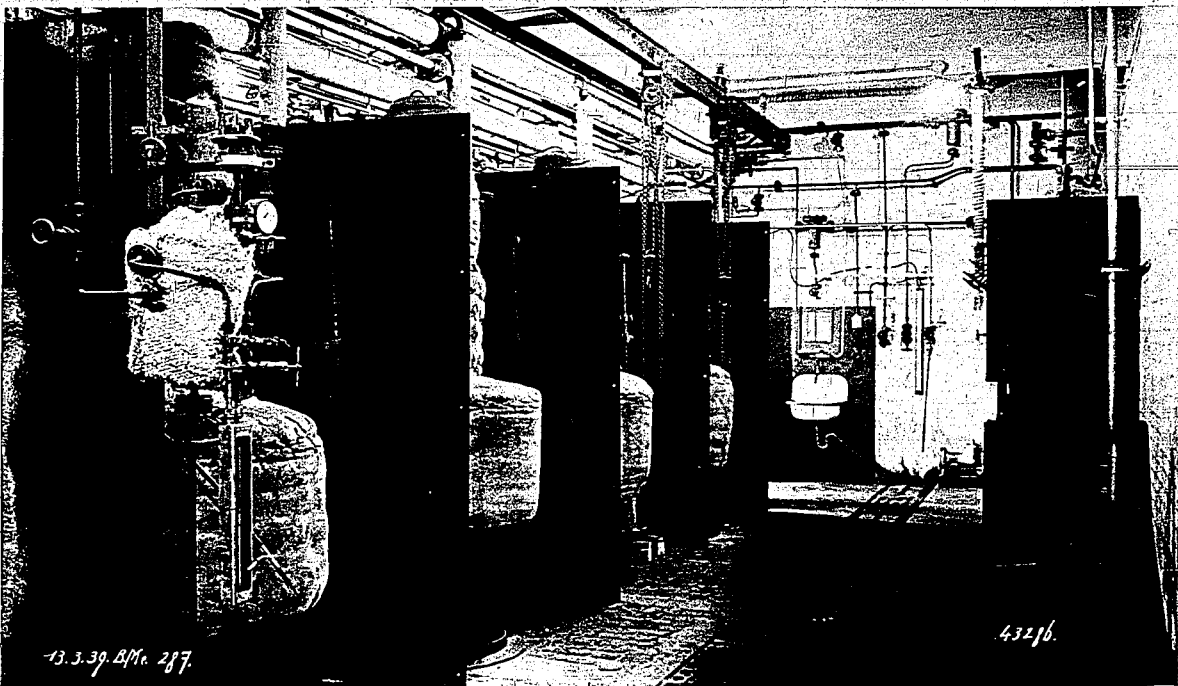
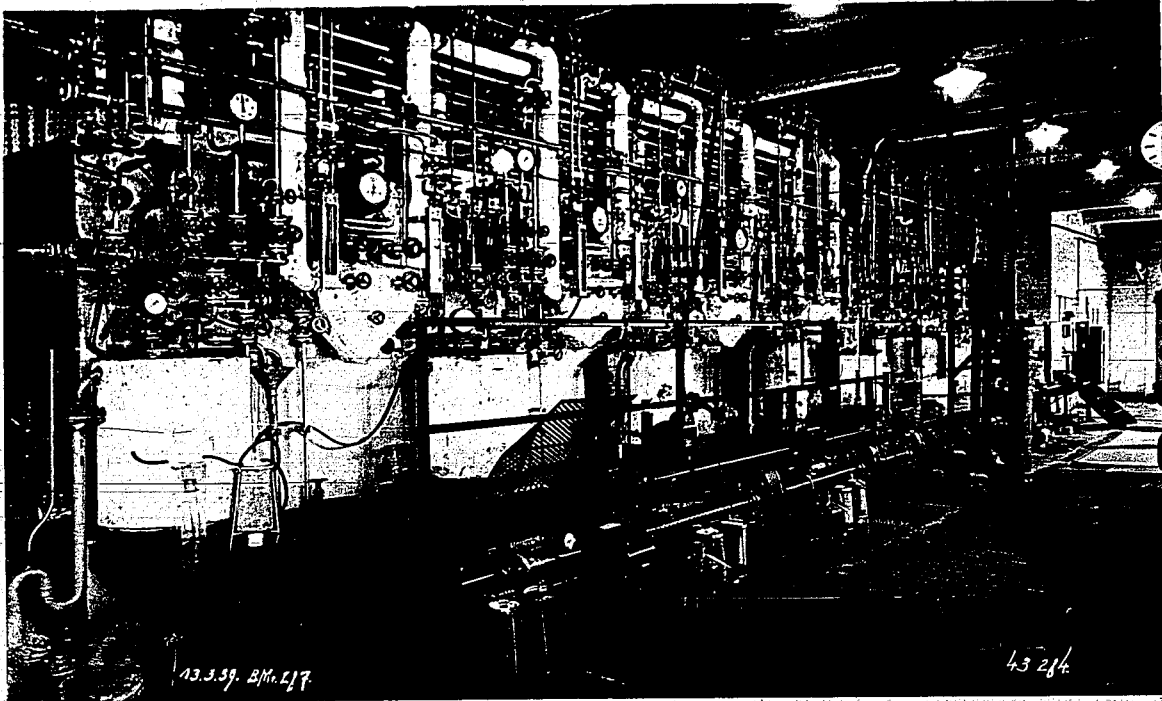


b) 1,7-Liter-Öfen

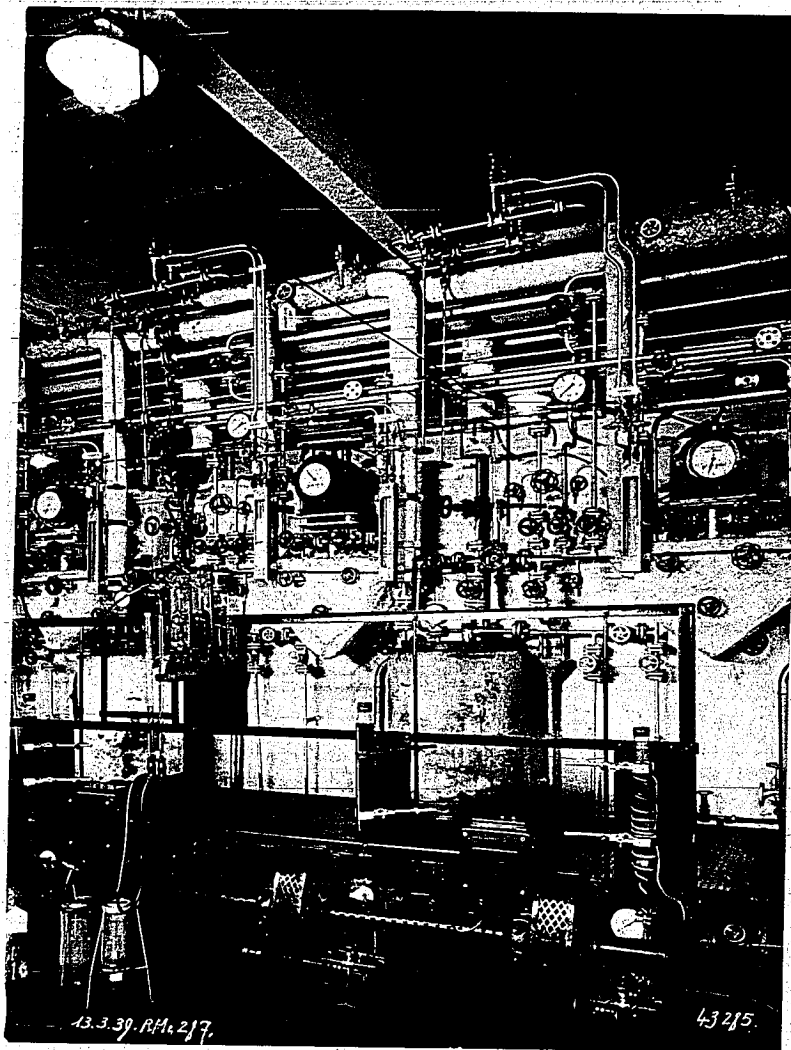
Zu eingehender Untersuchung von Katalysatoren und zu Produktstudien sind acht, je 1,7 Liter Kontakt fassende, röhrenförmige Öfen vorhanden. Der Kontaktraum hat einen Durchmesser von 55 mm und eine Länge von 800 mm. Auf dem Ofenmantel befinden sich drei, im Ofen (zentral angeordnet) vier Meßstellen. Das Einspritzprodukt wird mittels einer durch Änderung der Drehzahl einstellbaren Zahnradpumpe in eine Vorheizschlange gedrückt, die durch ein elektrisch beheiztes Bleibad auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Die aktivierten Bleicherden werden als 2,5 mm hohe und 4 mm dicke Pillen, die synthetischen Kontakte als gleichgroße Stücke verwendet; soweit letztere in der Strangpresse verformt werden können, wird eine Dicke von 3,5 bis 4 mm eingehalten. Die entstandenen Öldämpfe treten von unten in den Ofen ein; auch dieser wird elektrisch beheizt. Die Produktsammelbehälter werden mit umlaufender Kältesole, die Vorlagen zur Aufnahme der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe mit Kohlensäure-Methanol gekühlt; das Gas wird mittels Gasuhren gemessen. Die Wiederbelebung erfolgt gewöhnlich mit Luft-Stickstoffgemischen bei 3 at (früher drucklos). Diese Gase gehen zuvor durch eine Kieselgel-Trocknungsanlage; doch ist auch Reaktivierung mit Wasserdampf-Luft- oder Kohlensäure-Luft-Gemischen möglich. Nach Beendigung der Crackperiode werden die am Kontakt und in der Apparatur zurückbleibenden Ölanteile je nach der Art des Katalysators durch Spülen mit Wasserdampf oder Evakuieren gewonnen.

Die beigelegten Photos geben einen Überblick über die vorbeschriebene Versuchsanlage.

1,7-Liter-Ofenanlage



Rückansicht (Vorheizer und Ofen)



Bedienungsstand

c) Wiederbelebung festangeordneter Katalysatoren

Bei den ersten Versuchen mit verschiedenen Terrana-Erden und aktivierten Tonen wurde die Wiederbelebung mit Wasserdampf-Luft-Gemischen bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Reaktivierungszeiten wurden stets reichlich bemessen, sodaß eine restlose Koksentfernung ohne jede Schwierigkeit möglich war.

Nach Aufnahme der Versuche mit Kieselgel-Aluminiumoxyd-Katalysatoren zeigte sich bald die Notwendigkeit, diese Kontakte ohne Wasserdampf, zum Beispiel mit Stickstoff- oder Kohlensäure-Luft-Gemischen zu behandeln. Etwa gleichzeitig wurde auch die Anwendung erhöhten Druckes (3 Atm.) bei der Wiederbelebung übernommen, wodurch die Verbrennung des Kokes und die Temperatur-Beherrschung erleichtert werden. Die Reaktivierung gestaltet sich nun folgendermaßen: Nach Beendigung der Krackperiode und Entfernung der zurückbleibenden Öldämpfe durch Spülen mit Wasserdampf oder Evakuieren wird mittels Drosselventil am Ofenausgang unter Aufrechterhalten einer gewünschten Gasströmungsgeschwindigkeit ein Stickstoffdruck von 3 Atmosphären erzeugt. Hierauf beginnt durch Zugabe von Luft (die Gase werden mittels Staudrosseln gemessen) die durch Temperaturbeobachtung kontrollierte Verbrennung des Kokes; hierbei wird durch allmähliches Erhöhen des Sauerstoffanteiles die Kontakttemperatur möglichst nahe an der Grenze der zulässigen Höchsttemperatur gehalten. Sobald als möglich wird auf reine Luft umgestellt. Der Fortgang der Verbrennung wird durch Kohlensäurebestimmung verfolgt, wobei auch Kohlenoxyd nach Oxydieren als Kohlensäure erfaßt wird.

Auch bei dieser Art der Reaktivierung wird bei den Versuchsreihen gewöhnlich eine längere Zeit eingehalten als besondere, zu Wiederbelebungsstudien angestellte Versuche anzeigen. Natürliche Katalysatoren in Pillenform (2,5x4 mm)

mit einer Koksablagerung von 10-12 g je Liter Kontakt konnten so bei einer Gasströmung von 3500 v/v Stde., einer Gas Eintritts-Temperatur von ca. 460°C und einer Wiederbelebungs-Höchsttemperatur von 550°C in 36 bis 40 Minuten reaktiviert werden, während bei 18 bis 22 g Koks je Liter Kontakt unter gleichen Bedingungen 45 bis 52 Minuten erforderlich waren.

Die Wiederbelebung der koksbeladenen synthetischen Kieselgel-Aluminiumoxyd-Kontakte gestaltet sich schwieriger da einerseits infolge der hohen Aktivität größere Koksmengen abgelagert werden und die feinen Gelporen den Sauerstoffzutritt erschweren, andererseits die zweckmäßigen Kracktemperaturen in der Regel unter den günstigsten Verbrennungstemperaturen liegen. Die nach Beendigung der Krackperiode herrschende Kontakttemperatur von 400 bis 420°C reicht zwar zum Zünden der Ablagerungen aus; dagegen wird die restlose Beseitigung derselben nach Abklingen der hohen Regenerationstemperaturen auf die ungefähre Eintrittstemperatur der sauerstoffhaltigen Gase von ca. 425°C nur schwer erreicht. Bei einem Gaseinsatz von 3700 v/v Stde., einer Eintrittstemperatur von ca. 425°C und einer Höchsttemperatur von 600°C wurde beispielsweise bei einem mit 28 g Koks je Liter beladenen Kieselgel-Aluminiumoxyd-Kontakt erst nach 50 bis 55 Minuten ein CO₂-Gehalt im Verbrennungsgas unter 0,2% gefunden; doch war meist noch nach 1 1/2 Stunden durch qualitativen Nachweis Kohlensäure festzustellen. Bei einer Eintrittstemperatur von 450°C und sonst gleichen Bedingungen wurde schon nach 30 bis 38 Minuten ein CO₂-Gehalt unter 0,2% beobachtet, während eine deutliche CO₂-Bildung im Ofen nach 55 bis 65 Minuten nicht mehr festzustellen war.

Es erscheint möglich, sowohl von der Kontaktseite her als auch durch bessere Arbeitsbedingungen eine günstigere Reaktivierung zu erreichen. Versuche mit diesem Ziele sollen in Zukunft stärker als bisher betont werden.

d) Staubkontakt-Versuche

α) in Dampfphase

Zur Durchführung von Versuchen mit staubförmigen Kontakten in Dampfphase wurden zwei prinzipiell verschiedene Ausführungsformen gewählt. Einmal wird in einem senkrecht stehenden Ofen mit Hilfe teilweise mechanisch bewegter Einbauten eine dosierbare Menge Kontakt im Gleichstrom mit den Öldämpfen von oben nach unten geführt. Die andere Ausführungsform besteht aus einer in einem Bleibade befindlichen Schlange. Die mit großer Geschwindigkeit hindurchgehenden Öldämpfe, die mit Wasserdampf vermischt werden, tragen den zugefügten Kontaktstaub in turbulenter Strömung mit sich. Einfachheitshalber werden die Dämpfe mit Staub zusammen kondensiert und Flüssigkeit und Gas in üblicher Weise analysiert. Nach dieser letzteren Arbeitsweise wurden bisher die eindeutigsten und besten Ergebnisse erzielt. Trotzdem wurde diese Arbeitsrichtung im Hinblick auf die nachfolgend beschriebene, vorteilhafter erscheinende, vorübergehend verlassen.

β) in flüssiger Phase

In eine Hochdruckapparatur, die sich in ihren Hauptteilen aus einer Schlange (Vorheizer) und einem elektrisch beheizten Ofen mit Rührvorrichtung zusammensetzt, werden Suspensionen des Ausgangsöles mit pulverisiertem Kontakt (5-20%) mittels geeigneter Einspritzpumpen eingeführt. Es werden die verschiedensten Arbeitsdrücke (100-600 at) geprüft; die Temperaturen betragen im Durchschnitt 420° bis etwa 480°C. Es wurde festgestellt, daß unter diesen Verhältnissen noch eindeutig flüssige Phase vorliegt, die ein bequemes und ununterbrochenes Arbeiten gestattet. Zum Unterschied von den Ergebnissen beim Arbeiten in dampfförmiger

Phase über festangeordnetem Kontakt, können nach dieser Arbeitsrichtung bei merklich geringerer Gas- und Koksbildung und sehr hoher Benzinbildung überraschend hohe Durchsätze erzielt werden. Versuche dieser Art werden zur Zeit mit besonderem Nachdruck betrieben, sie sind jedoch noch zu sehr im Entwicklungsstadium und zur ausführlichen Berichterstattung noch nicht genügend durchgearbeitet.

e) Aufarbeitung

Die analytische Auswertung der Kleinversuche (110 und 170-ccm-Öfen) soll sich lediglich auf die Überprüfung der Kontaktaktivität erstrecken. Demgemäß wird der flüssige Anfall unter Hereinnahme der bei 80°C kondensierten Kohlenwasserstoffe in ein Destillat bis 200°C und den verbleibenden Rückstand zerlegt. Durch Tiefkühlung während der Destillation wird dafür Sorge getragen, daß praktisch die gesamten C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe im Destillat mit erfaßt werden. Auf diese Weise können täglich bis acht verschiedene Katalysatoren auf ihre Aktivität (Destillat bis 200°C) geprüft werden.

Die Aufarbeitung der Versuche in den 1,7-Liter-Öfen ist wesentlich vielseitiger, da die genaue Verteilung der Reaktionsprodukte festgestellt und dadurch nicht nur die Aktivität, sondern auch die Selektivität der ausgewählten Kontakte gezeigt werden soll. Die von mehreren, zum Beispiel 3-5 Krackperioden kommenden Anfälle werden vereinigt und mittels rektifizierender Rückflußdestillation mit entsprechenden Kühlvorlagen und Abgasmessung in Benzin (bis 200°C), Restöl und tiefsiedende Kohlenwasserstoffe zerlegt. In einer Stabilisierkolonne wird aus Benzin und Tiefkühlkondensat ein Benzin mit dem Dampfdruck 0,6 bis 0,7 at (bei 40°C und 735 mm Hg) gewonnen. Die überschüssigen C₄-Kohlenwasserstoff-

fe werden gemeinsam mit den C3-Kohlenwasserstoffen erfaßt. Das beim Versuch gebildete "Trockengas" wird durch Gasuhren und Gasanalyse mengen- und artmäßig, die Koksbildung durch Analyse der bei der Wiederbelebungs gebildeten Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen oder durch direkte Bestimmung des Kokses auf dem ausgebauten Kontakt festgestellt.

f) Beispiel einer Versuchs-Durchführung und -Aufarbeitung

Zur weiteren Erläuterung des über Apparatur, Arbeitsweise und Aufarbeitung Gesagten seien hier die bei einem bestimmten Versuch (1,7-Liter-Ofen) festgestellten Versuchsdaten und Analysenergebnisse wiedergegeben.

Versuchs-Nr. 25/1726

(Kontakt Nr. 1726 55/3 B7)

Gesamtkrackdauer : 42 Stunden
(bis Versuchsbeginn)

Krackperioden des Versuchs : 80 bis 83

Produktführung : von unten nach oben

Reaktionsbedingungen

Temperatur der Vorheizschlange : $\left(\begin{matrix} 430^{\circ} \\ 426^{\circ} \end{matrix} \right.$
des Ofenmantels oben : 422°
mitte : 418°
unten : 414°
des Kontaktes
1. Meßstelle oben : 414°
2. " : 414°
3. " : 410°
4. " unten : 420°

Reaktionsbedingungen (Fortsetzung)

höchste Kontakttemperatur	:	421°
niedrigste Kontakttemperatur	:	409°
höchste Reaktivierungstemperatur	:	604°
Druck beim Wiederbeleben	:	3 at
Entfernung der Öldämpfe aus Ofen vor der Wiederbelebung	:	Vakuum (30 mm)
Krackperiodendauer	:	30 Min.
Durchsatz v/v Stde.	:	1,3
Wiederbelebungsdauer ¹	:	120 Minuten

Bilanz

Eingesetztes Öl : 3799 g = 4385 ccm Öl Nr.2
(West Texas Gasöl)

Reaktionsprodukte :

Flüssiger Anfall aus Vorlagen : 3538 g = 93,1%
(einschließlich C₃-Kohlenwasserstoffe)

Koks (Durchschnittswert aus drei Analysen der Wiederbelebungs-gase) : 141 g = 3,7%

Gas : 69 Liter : 53,5g = 1,4%

erfaßte Reaktionsprodukte : 3732,5g = 98,2%

Arbeitsverluste : 66,5g = 1,8%

Aufarbeitung

Rektifizierende Destillation des flüssigen Anfalls
(4150 ccm = 3280 g) (ohne getrennt gesammelte niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe).

40	60	100	120	140	160	185	200° C
6,7	9,1	18,5	23,7	27,3	30,9	36,5	38,9 %

Benzin vor Stabilisieren : 1615 ccm

Nach Einstellen eines Benzindampfdruckes von 0,685 at (bei 40° C und 735 mm Hg), wobei sämtliche unter 200° siedende, flüssige Kohlenwasserstoffe in die Stabilisierkolonne gegeben wurden, zeigt sich folgende

¹ siehe Abschnitt über "Wiederbelebung festangeordneter Katalysatoren".

Produktverteilung:

		<u>g</u>	<u>Volum- Teile</u>	<u>Gewichts- Teile</u>
Benzin	1738 ccm.	1281	39,7	33,7
Restöl	2170 "	1920	49,6	50,6
C3-C4-Fraktion	465 "	310	10,6	8,2
Gas	79 Liter	65,5		1,7
Koks		141		3,7
Arbeitsverlust		81,6		2,1

Daten des Benzins

d_{20} : 0,737; Anilinpunkt : 37,9; Dampfdruck : 0,685
(40°C und 735 mm)
Bromzahl 18,1; Oktanzahl: Motor 78,0; IG-Research 84,5
Gumtest : 5 mg/100 ccm (Glasschalentest)

Engler-Analyse

37	47	60	80	104	120	140	160	185	195
5,0	17,5	35,0	50,0	59,0	70,5	80,5	90,5	96,0	
<u>198°C Rückstd.</u>									
98,0	1,3 %								

Daten des Restöles

d_{20} : 0,887; Anilinpunkt 48,0

Engler-Analyse

235	245	260	276	290	300	325	340	370	390°
5,0	28,5	50,0	63,0	71,0	83,6	89,6	95,0	98,0%	

Rückstand : 1,7%

2) Ausgangsprodukte

Zur Ausprüfung der katalytischen Eigenschaften der verschiedenen Kontakte wurden meist amerikanische und sich sehr ähnlich verhaltende persische Erdölfraktionen verwendet. Weiterhin gelangten aus weiter unten beschriebenen Gründen (siehe Abschnitt 5) deutsche Erdölfraktionen, Braunkohle-Hydrierungs- und Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese-Produkte zur Anwendung. Auch "Restöle", das heißt, die bis 200°C getoppten flüssigen Crackprodukte wurden in verschiedenen Fällen der wiederholten Spaltung unterworfen.

Mit Rücksicht auf eindeutiges Einhalten der dampfförmigen Phase wurden die Ausgangsöle in der Regel bis auf 1 bis 5% Rückstand redestilliert, jedoch Übergangstemperaturen bis höchstens 400°C angewendet. Wenn auch festgestellt wurde, daß diese Maßnahme in den meisten Fällen auf das Versuchsergebnis ohne Einfluß war, so wurde sie doch zur besseren Gewähr eindeutiger Versuchsbedingungen durchgeführt.

Nachfolgende tabellarische Übersicht enthält die hauptsächlichsten Daten derjenigen Ausgangsöle, die bei den in diesem Bericht beschriebenen Versuchen verwendet wurden. In der Folge soll die Kennzeichnung des Einsatzöles einfachheitshalber nur durch die in der folgenden Tabelle angegebene jeweilige Nummer erfolgen.

Öl Nr.	East Texas Gasöl	West Texas Gasöl	Persisches Gasöl	Deutsche Erdölfraktion	Braunkohleteer-Hydrierungsprodukt	Restöl v.Nr. 6	Kogasin II	Restöl v.Nr. 8	Restöl v.Nr. 10
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
d 20	0,853	0,867	0,844	0,870	0,856	0,817 (d ₃₀)	0,844	0,767	0,770
Anilinpunkt	78,6	67,5	62,4	70,5	64,0	94,0	74,0	88,3	94,0
Stockpunkt	+ 6,0	- 3,0	-16,0	+ 1,0	+10,2	+27,0	+ 7,0	-	-
Siedeanfang	272	250	210	212	209	245	239	209	210
5% Destillat	287	263	228	240	225	265	250	221	218
50%	329	314	266	317	285	332	280	258	275
"	372	380	357	402	375	408	375	312	380
95%	390	388	370	410	385	418	385	330	395
Siedeende	69,0	-62,0	66,0	-	-	-	-	-	-
Cetenzahl									

3) Aktivitätsstudien

a) Versuche mit natürlichen Kontakten

Eine größere Anzahl im Handel befindlicher Bleicherden, die seitens des Herstellers größtenteils einer Säurebehandlung unterworfen waren, wurde direkt und nach einer Nachbehandlung auf ihre Spaltwirkung untersucht. Außer der Aktivierung mit Säuren, wobei sich besonders Schwefelsäure bewährt hat, konnte auch durch Behandeln mit Salzlösungen eine oft noch größere Steigerung der Spaltwirkung erzielt werden. Für die Zubereitung des Katalysators wurden die Bleicherden mehrere Stunden mit der Säure oder den wässrigen Lösungen der Chloride oder Sulfate des Magnesiums, Aluminiums oder Mangans behandelt. Nach Entfernung der Elektrolyten durch Waschen mit Wasser und Trocknen wurde die Masse eventuell unter Zumischen von 1-2% Graphit, zu Pillen verformt. An Bleicherden standen uns folgende zur Verfügung:

verschiedene Terranaerden	(Nieder-Bayern)
"	Frankonite (Unter-Franken)
Fullererde	(Amerika)
Florida-Erden	"
Superfiltrole	"
"Niho"-Bleicherde	(Japan)

Außerdem wurden noch verschiedene natürliche Tone, auch Bentonite, Bauxite und Kieselgur zur Untersuchung herangezogen. Wenn auch diese nach geeigneter, oben beschriebener Nachbehandlung teilweise recht beachtliche Spaltwirkung zeigten, so erreichten sie doch kaum die mit Bleicherden erzielte Aktivität.

Es sei daher nachfolgend nur eine Zusammenstellung über die Spaltwirkung einiger charakteristischer Bleicherde-Katalysatoren wiedergegeben. Verwendet wurde für die angeführten Versuche das Öl Nr. 1; Temperatur war 450°C; Öldurchsatz 0,6 v/v Stunde; Krackperiodenlänge 2 Stunden.

Katalysator	Schüttgewicht g/ 100 ccm	Gas (ohne C ₃ - Kohlen- wasser- stoffe) l/l Öl	Destillat bis 200°C (+ C ₃ - Kohlenwasser- stoffe) (1. Krackperiode) Vol-%
<u>Superfiltrol GOC 12 E</u>			
Original	78,5	35,0	41,0
nachbehandelt mit MgSO ₄ - Lösung (Nr. 1534/2)	81,0	37,0	46,6
nachbehandelt mit MgCl ₂ - Lösung (Nr. 1534)	81,5	37,0	45,9
<u>Terranaerde</u>			
Handelsprodukt	72,0	20,0	29,8
nachbehandelt mit HCl (Nr. 1796)	68,0	19,0	21,7
nachbehandelt mit H ₂ SO ₄ (Nr. 1384)	70,0	41,0	43,4
nachbehandelt mit MgCl ₂ - Lösung (Nr. 1744)	73,2	44,5	41,1
nachbehandelt mit AlCl ₃ - Lösung (Nr. 1779)	69,0	45,5	43,5
nachbehandelt mit MnCl ₂ - Lösung (Nr. 1816)	70,0	40,0	40,0
<u>Frankonit</u>			
Handelsprodukt	75,8	26,5	32,2
nachbehandelt mit H ₂ SO ₄ (Nr. 1444)	70,8	37,0	42,2
nachbehandelt mit MgCl ₂ - Lösung (Nr. 1505)	69,5	44,5	45,7
nachbehandelt mit MnSO ₄ - Lösung (Nr. 1510)	64,1	31,0	38,5
<u>Japanische Bleicherde</u>			
(elektrolytisch aktiviert nach Niho)	88,8	14,5	21,4

b) Versuche mit synthetischen Kontakten

Unter Heranziehung unserer katalytischen Erfahrungen bei verschiedenen Prozessen, die einen Zusammenhang mit dem katalytischen Kracken vermuten ließen, hatten wir in der ersten Zeit unseres Arbeitens die verschiedenartigsten Kontakt-Kombinationen hergestellt und geprüft. Wir fanden jedoch bald, daß solche auf Basis Kieselgel in Mischung mit Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd die aussichtsreichsten Ergebnisse lieferten. Wir stellten daraufhin unsere besondere Aufgabe auf die systematische Weiterentwicklung solcher Kieselgel-Kontakt-Kombinationen ein, wobei uns unsere Erfahrungen auf dem Gebiet der Kieselgel-Herstellung zustatten kamen.

Für die Aktivität ist hauptsächlich die Struktur, insbesondere die Porengröße des Kieselgels bestimmend. Die Größe des Aluminiumoxydgehaltes ist innerhalb weiter Grenzen auf die Spaltwirkung und die Verteilung der Reaktionsprodukte von geringem Einfluß. Voraussetzung für hohe und gleichbleibende Aktivität ist das Einhalten eines günstigen p_H -Wertes beim Fällen des Kieselgels, sowie während der Herstellung des Kontaktes, da auch beim Waschen oder beim Vermischen mit der zweiten Komponente durch p_H -Änderung eine Veränderung der Porengröße erfolgen kann. Selbst im trockenen Zustande kann bei schlecht ausgewaschenen Katalysatoren durch Verflüchtigung einer Säure oder Base beim Erhitzen eine beträchtliche Aktivitätsabnahme verursacht werden.

Eine wirtschaftliche Herstellung von synthetischen Kieselgel-Kontakten ist nur beim Fällen des Gels aus konzentrierten Wasserglaslösungen, die mindestens 120 g SiO_2 im Liter enthalten, möglich. Bei Anwendung verdünnterer Wasserglaslösungen benötigt die restlose Fällung bei niederm p_H , insbesondere zwischen 3-4, zu lange Zeit; ebenso

ist das Auswaschen so gefällter Gele schwierig und erfordert große Flüssigkeitsmengen und Gefäße. Auch hat man die Festlegung der gewünschten Porengröße nur beim Fällen aus konzentrierteren Lösungen gut in der Hand. Man muß hierbei so arbeiten, daß in die vorgelegte, berechnete Säure eine genau eingestellte Wasserglaslösung bei nicht zu hoher Temperatur so eingetragen wird, daß bei Erreichung des gewünschten p_H -Wertes noch ein klares Sol vorliegt. Beim Erwärmen tritt dann rasch vollkommene Ausfällung zu einem vollkommen homogenen, festen Gel ein, das besonders leicht ausgewaschen werden kann.

Die Vereinigung Kieselgel-Aluminiumoxyd ist nach verschiedenen Methoden möglich und ausgeführt worden. Sofern diese Methoden erlauben, während der ganzen Herstellungszeit einen günstigen p_H -Wert einzuhalten, liefern sie annähernd gleich aktive Katalysatoren. Die mechanische Festigkeit der Kontakte ist allerdings nicht bei allen Herstellungsarten gleich befriedigend. Einzelheiten über Herstellungsmethoden siehe unten.

Der Einfluß der Porengröße des Kieselgels zeigt sich anschaulich bei Versuchen mit engporigem (A) und weitporigem (B) Kieselgel. Beide sind I.G.-Produkte, die hauptsächlich als Trocken- und Absorptionsmittel verwendet werden und als durchsichtige Körner von verschiedenen Größen vorliegen. Während Kieselgel A, das allerdings Spuren von Aluminiumoxyd enthält, eine mittlere Aktivität zeigt, ist Kieselgel B fast vollkommen inaktiv. Hierzu, sowie zu den folgenden Zeilen siehe Tabelle auf Seite 26.

Nach Aufbringen von Aluminiumoxyd durch Tränken des Gels mit Aluminiumnitratlösung und Erhitzen auf 450°C zeigt Kieselgel A schon bei 0,4% Aluminiumoxyd eine außerordentliche Steigerung der Spaltwirkung (Nr. 1750/1); bei 3-4% Aluminiumoxyd ist eine weitere Aktivierung eingetreten (Nr. 1776 und 1747/1). Kieselgel B läßt sich so nur

wenig aktivieren; etwas höhere Spaltwirkung wird nach einer vorangegangenen Säurebehandlung erzielt (Nr. 1280). Bei Überführung des Nitrates in Oxyd durch Fällen mit Ammoniak ist die Aktivitätssteigerung wesentlich geringer (Nr. 1747/2). Durch gründlicheres Auswaschen des Kieselgels A ließe sich die Aktivität dieser Katalysatoren noch weiter steigern. Der Nachteil dieser Herstellungsweise besteht darin, daß bei Behandlung des wasserempfindlichen, engporigen Kieselgels mit Aluminiumnitratlösung nur kleinere, allerdings sehr harte Körner anfallen und daß der Aluminiumoxyd-Film in den Gelporen wahrscheinlich sehr uneinheitlich ist. Das Zerspringen der Körner kann weitgehend durch vorheriges Erhitzen des Gels auf 600°C oder zweckmäßige Dampfbehandlung verhindert werden, da so durch Erzeugung teilweise größerer Poren, beziehungsweise Verdrängen der eingeschlossenen Luft, der ohne diese Maßnahmen durch eingesaugtes Wasser auftretende hohe Druck im Inneren des Gelkörnes vermieden wird.

Durch inniges Vermischen von sauer gefälltem Kieselhydrogel (p_{H} 3,6 bis 4, teilweise 5) mit Aluminiumnitratlösung, Trocknen und anschließendes Erhitzen auf 450°C wurden die bisher aktivsten Spaltkontakte erhalten (Nr. 1670 50/1 B7; 1726 55/3 B7; 1823; 1792; 1675). Zwar befriedigt die Festigkeit dieser Katalysatoren noch nicht vollkommen, da die größeren Stücke bei stärkerer Beanspruchung in vorgebildete kleinere Teile zerfallen.

Fast gleich aktiv und gleichzeitig äußerst formfest erweisen sich Kieselgel-Aluminiumoxyd-Gemische, die durch mechanisches Homogenisieren von engporigem Kieselhydrogel (p_{H} 3,5 bis 5,0) und Aluminiumhydroxyd erhalten werden. An Stelle des Aluminiumhydroxydes kann auch dessen Sol, das durch Peptisieren mit wenig Salpetersäure erhalten wird, verwendet werden. Je nach den eingehaltenen Bedingungen beim Homogenisieren und dem Aluminiumhydroxydgehalt werden

undurchsichtige Stücke mit rauhem oder porzellanartigem Bruch oder durchsichtige, an reines Kieselgel erinnernde Körner von beliebiger Größe erhalten. Diese Herstellungsweise erscheint sehr vorteilhaft und erlaubt eine Verformung durch die Strangpresse, wodurch jeder Materialverlust vermieden wird (Nr. 1765; 1766 55/5 B7; 1759; 1786; 1787).

Durch gemeinsames Fällen von Kieselgel und Aluminiumhydroxyd aus Wasserglas- und Aluminiumnitratlösung wurden ebenfalls formfeste Kontakte erhalten, deren Aktivität allerdings nicht an die Höchstwerte herankommt (Nr. 1427). Das für die Herstellung von engporigem Kieselgel am besten geeignete p_H von 3,5 bis 4,0 kann bei diesem gemeinsamen Fällen nicht eingehalten werden, da bei solchen Wasserstoffionen-Konzentrationen das Aluminiumhydroxyd nicht vollkommen und gleichzeitig gefällt wird. Wesentlich besser erscheint dagegen die gemeinsame Fällung bei Verwendung von Aluminiumhydroxyd-Sol, wobei formfeste und hochaktive Kontakte erhalten werden.

Eine andere Art der gemeinsamen Fällung besteht darin, daß Siliziumtetrachlorid und Aluminiumchlorid, in Methanol gelöst, in Wasser eingetragen und gefällt werden (Nr. 1492 und 1509). Diese Katalysatoren zeigten große mechanische Festigkeit bei allerdings nicht voll befriedigender Spaltwirkung.

Außer Aluminiumoxyd wurde eine Reihe weiterer Oxyde als zweite Komponente für Kieselgelkontakte ausgeprüft; so unter anderem die Oxyde von Be, Ca, Zn, B, Ti, Zr, Cr, Mo, V, Mn, Fe, Co und Ni. Die Aktivierung war stets wesentlich geringer als bei Aluminium.

Die Magnesiumoxyd-Kieselgel-Kontakte verdienen wegen der Art ihrer Spaltwirkung besonders hervorgehoben zu werden. Die Bildung von C3- und C4-Kohlenwasserstoffen ist sowohl gegenüber den natürlichen als auch synthetischen

Katalysatoren wesentlich herabgesetzt. Beispielsweise ist bei einem gleich aktiven Aluminiumoxydkontakt unter gleichen Bedingungen die Propan- und Butanbildung etwa 100% höher. Besonders auffallend kommt dieses Verhalten beim Spalten von Kogasin II zum Ausdruck. Hierüber wird in Abschnitt 4 und 5 ausführlich berichtet werden. Trotz vieler Anstrengungen konnte jedoch die Aktivität solcher Kontakte nicht wesentlich gesteigert werden, sodaß sie noch beträchtlich hinter der natürlichen Kontakte zurückbleibt. Die aktivsten Katalysatoren dieser Art (Nr. 1308, 1495) wurden durch Homogenisieren und gleichzeitiges Trocknen von peptisiertem Magnesiumoxyd mit elektrolytfreiem Kieselgel erhalten.

Auch Dreistoff-Katalysatoren, bei denen die Hauptkomponenten Kieselgel und Aluminiumoxyd, die dritte Komponente Magnesium-, Zink-, Mangan- oder Eisenoxyd war, übertrafen bisher die Spaltwirkung der aktivsten Kieselgel-Aluminiumoxyd-Kontakte nicht. Das Mangan- beziehungsweise Eisenoxyd sollte hauptsächlich zur Verkürzung der Wiederbelebungszeit dienen. Die beabsichtigte Verbesserung scheint nicht sehr groß, während offensichtlich eine Schädigung der Aktivität gegenüber dem reinen Kieselgel-Aluminiumoxyd erfolgt. Da uns jedoch mit einigen anderen Oxyden eine günstige Beeinflussung, insbesondere auf die Produktverteilung in Richtung der erwünschten Produkte möglich erscheint, sollen diese Versuche noch eingehender als bisher betrieben werden.

Die folgende Tabelle zeigt die Aktivität und das Schüttgewicht einiger synthetischer Kieselgel-Aluminiumoxyd- und Kieselgel-Magnesiumoxyd-Katalysatoren, deren Herstellung voranstehend beschrieben ist (Versuchsbedingungen: East Texas Gasöl; Kracktemperatur 450°C; Durchsatz 0,6 v/v Stunde; Krackperiodenlänge 2 Stunden).

Katalysator	Schüttgewicht g/ 100 ccm	Gas (ohne C ₃ - Kohlen- wasser- stoffe) l/l Öl	Destillat bis 200°C (+ C ₃ - Kohlenwasser- stoffe) (1. Krackperiode) Vol-%
SiO ₂ -Gel A	72,0	17,0	22,5
SiO ₂ -Gel B	44,0	9,6	3,3
Nr. 1280: SiO ₂ -Gel B (säurebehandelt mit 5% Al ₂ O ₃)	-	22,0	18,2
Nr. 1750/1: SiO ₂ -Gel A mit 0,4% Al ₂ O ₃	74,3	27,5	41,1
Nr. 1776 : SiO ₂ -Gel A mit 3,0% Al ₂ O ₃	75,0	38,5	51,5
Nr. 1747/1: SiO ₂ -Gel A mit 4,2% Al ₂ O ₃	79,5	32,5	52,8
Nr. 1747/2: SiO ₂ -Gel A mit 4,2% Al ₂ O ₃ (NH ₃)	70,0	19,0	34,6
Nr. 1670 58/1 B7: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (17,5% Al ₂ O ₃)	64,7	52,0	61,9
Nr. 1726 55/3 B7: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (14,6% Al ₂ O ₃)	73,5	51,0	58,1
Nr. 1823: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (12,5% Al ₂ O ₃)	75,0	42,0	62,2
Nr. 1792: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (10,6% Al ₂ O ₃)	62,7	55,0	58,9
Nr. 1675: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (8,6% Al ₂ O ₃)	80,4	50,0	59,7
Nr. 1765: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (17,5% Al ₂ O ₃)	62,9	52,0	52,8
Nr. 1766 55/5 B7: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (14,6% Al ₂ O ₃)	62,5	52,0	57,8
Nr. 1759: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (12,4% Al ₂ O ₃)	63,5	44,5	54,5
Nr. 1786: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (10,8% Al ₂ O ₃)	53,8	43,0	53,9
Nr. 1787: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (9,6% Al ₂ O ₃)	58,9	50,0	55,2
Nr. 1427: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (34,0% Al ₂ O ₃)	80,0	64,0	50,0
Nr. 1778: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (9,6% Al ₂ O ₃)	60,5	41,0	53,9
Nr. 1492: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (46,0% Al ₂ O ₃)	-	-	46,2
Nr. 1509: SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (30,0% Al ₂ O ₃)	-	20,0	48,0
Nr. 1308: SiO ₂ ·MgO (40% MgO)	65,0	34,0	30,2
Nr. 1495: SiO ₂ ·MgO (31% MgO)	-	41,0	33,4

4.) Kontaktstudien (1,7-Liter-Öfen)

Eine Reihe nachbehandelter Bleicherden, synthetischer Kieselgel-Aluminiumoxyd- und Kieselgel-Magnesiumoxyd-Katalysatoren wurde in Dauerversuchen näher ausgeprüft. Die jeweils günstigste Verteilung der beim Kracken entstehenden Reaktionsprodukte, unter Zugrundelegung einer möglichst hohen Benzinbildung, wird empirisch durch Ändern der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Kracktemperatur, des Durchsatzes und der Krackperiodenlänge, ermittelt. Während die aktivierten Erden und die synthetischen Kieselgel-Magnesiumoxyd-Kontakte beim Spalten von Gasölen bei Kracktemperaturen von 445 bis 460°C Durchsätze von 0,5 bis 0,8 v/v Stunde und Krackperioden von 30 bis 60 Minuten, in Ausnahmefällen auch 2 Stunden, die besten Ergebnisse zeigen, erfordern die wesentlich aktiveren Kieselgel-Aluminiumoxyd-Katalysatoren Temperaturen von nur 400-425°C und zweckmäßig auch höhere Durchsätze. So kann die außerordentlich hohe Bildung von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, die diese Kontakte bei höheren Temperaturen und niedrigen Durchsätzen bewirken, so weit herabgesetzt werden, daß die Produktverteilung ähnlich der beim Kracken über aktivierten Erden wird. Trotz einer solchen Temperatur-Erniedrigung kommt die höhere Aktivität in höheren Durchsätzen bei meist längeren Krackperioden noch in erheblichem Maße zur Auswirkung. Über den ganzen Prozeß betrachtet, erscheint bisher eine Benzinbildung von ca. 40 Vol-% des flüssigen Anfalls die zweckmäßigste.

a) Versuche mit natürlichen Kontakten

In den nachfolgenden Tabellen werden Produktverteilung und wesentliche Versuchsbedingungen beim Kracken verschiedener Öle über folgenden aktivierten Bleicherden wiedergegeben:

- 1) Superfiltrol GOC 12 X und Superfiltrol GOC 12 E
- 2) Frankonit (Nr. 1444; nachbehandelt mit Schwefelsäure)
- 3) Terranaerde (Nr. 1384; nachbehandelt mit Schwefelsäure)
- 4) Superfiltrol GOC 12 E (Nr. 1534; nachbehandelt mit $MgCl_2$ -Lösung)
- 5) Frankonit (Nr. 1505; nachbehandelt mit $MgCl_2$ -Lösung).

Die Angaben innerhalb einer senkrechten Spalte beziehen sich auf mehrere, meist fünf aufeinanderfolgende Krackperioden. Aus einer längeren Versuchsreihe mit zum Teil über 300 Krackperioden werden hier jeweils nur einige derartige Versuche wiedergegeben. Während der Ausprüfung eines Kontaktes im Dauerversuch wurden naturgemäß die verschiedenartigsten Untersuchungen sowohl hinsichtlich des Ausgangsproduktes, wie der Versuchsbedingungen ausgeführt. Anfangs wurden die Öldämpfe zusammen mit Wasserdampf, gewöhnlich 2% Wasser, bezogen auf Öl, über den Kontakt geleitet. Ein Einfluß auf Ausbeuten und Reaktionsprodukte wurde nicht festgestellt; dagegen waren die Temperaturunterschiede im Kontakt geringer. Durch die letzte Beobachtung läßt sich vielleicht der fehlende Einfluß der durch die Dampfbeimischung bedingten Verkürzung der Verweilzeit erklären. Die in den folgenden Tabellen angeführten Versuche wurden ohne Wasserzusatz ausgeführt. Im Interesse der besseren Übersichtlichkeit wird in diesem Bericht nur eine beschränkte Anzahl aus den zahlreichen Ergebnissen angeführt.

Die verschiedenen "natürlichen" Katalysatoren zeigen in ihrer Spaltwirkung und der mit ihnen erzielten Produktverteilung unter gleichen Versuchsbedingungen keine große Verschiedenheit. Das mit Magnesiumchlorid behandelte Superfiltrol (Nr. 1534) erscheint jedoch aktiver, sodaß Temperatur und Durchsatz bei dieser Versuchsreihe ungünstig gewählt erscheinen. Auch bei dem ebenfalls mit Magnesiumchlorid behandelten Frankonit (Nr. 1505) war bei dem gewählten Durchsatz von 0,6 v/v Stunde erst bei $440^{\circ}C$ eine

befriedigende Verteilung der Reaktionsprodukte gegeben. Die Aktivitätsabnahme mit zunehmender Gesamtkrackzeit-(Alter) zeigt sich bei den wiedergegebenen Versuchen am deutlichsten bei Superfiltrol GOC 12 X. Eine ähnliche Abnahme wurde bei allen untersuchten Erden beobachtet, am wenigsten bei Frankonit, der sich auch gegen höhere Temperaturen (bis 600°C) weniger empfindlich erwies als andere Bleicherden. Der stärkere Aktivitätsabfall, der bei dem, die Krackperioden 324 bis 328 umfassenden Versuch (Tabelle Seite 31) zum Ausdruck kommt, ist im wesentlichen auf öftere und länger andauernde Wiederbelebungstemperaturen bis 600°C zurückzuführen. Dieser Abfall ist jedoch wesentlich geringer als bei allen untersuchten natürlichen Kontakten. In der Regel wird 550°C als zulässige Höchsttemperatur beim Wiederbeleben eingehalten.

Produktverteilung beim Kracken verschiedener Öle über Superfiltral GOC 12 X und GOC 12 E

Katalysator	GOC 12 X	GOC 12 E
mittlere Kontakttemperatur	450°C	445°C
Krackperiodenlänge Minuten	60	30
Durchsatz v/v Stunde	0,60	0,6
Krackprioriden	58-62	11-15
verwendetes Öl Nr.	13-17 1	160-164 1
Ausbeuten bezogen auf Einsatz flüssiger Anfall Vol-% (Gew-)	94-98 1	106-112 1
(einschließlich C ₃ -Kohlenwasserstoffe)	97,3 (90,2)	98,1 (92,3)
Gas + Koks + Arbeitsverluste Gew-%	9,8	7,7
Benzin (0,7 at) Vol-%(Gew-%)	36,1 (30,8)	34,2 (29,5)
Restöl Vol-%(Gew-%)	51,5 (52,1)	55,3 (56,1)
C ₃ -C ₄ -Fraktion Vol-%	9,7	8,0
Gas Gew-%	1,8	1,8
Koks Gew-%	1,9	3,1
	8,6	8,0
	38,8 (33,4)	39,1 (33,7)
	48,9 (49,8)	49,5 (50,4)
	10,6	8,0
	1,9	2,0
	1,9	3,7

Produktverteilung beim Kracken verschiedener Öle über Kontakt 1444 (Frankonit, aktiviert mit H₂SO₄)

Mittlere Kontakttemperatur °C	455			
Krackperiodenlänge Minuten	60	60	30	60
Durchsatz v/v Stunde	0,62	0,61	0,62	0,61
Krackperioden	149-153	208-212	223-232	324-328
verwendetes Öl	3	1	3	3
Ausbeute bezogen auf Einsatz:				
flüssiger Anfall Vol-% (Gew-%)	98,6 (93,8)	99,0 (92,5)	99,8 (93,3)	100,0 (95,3)
(einschließlich C ₃ -Kohlenwasserstoffe)				
Koks + Gas + Arbeitsverlust Gew-%	6,2	6,6	6,7	8,0
Benzin (0,7 at) Vol-% (Gew-%)	35,2 (31,4)	36,1 (32,2)	36,7 (31,6)	38,9 (33,1)
Restöl Vol-% (Gew-%)	55,9 (56,9)	53,5 (54,5)	52,2 (53,2)	49,5 (50,6)
C ₃ -C ₄ -Fraktion Vol-%	7,5	9,0	10,1	11,4
Gas Gew-%	1,8	2,1	2,3	2,8
Koks Gew-%	2,8	4,1	3,6	2,7

Produktverteilung beim Cracken über 1384 (Terraerde, aktiviert mit H₂SO₄), 1534 (Superfiltral, aktiviert mit MgCl₂-Lösung) und 1505 (Frankonit, aktiviert mit MgCl₂-Lösung)

Katalysator Nr.	1384	1534	1505
mittlere Kontakttemperatur °C	450	440	
Crackperiodenlänge Minuten	60		
Durchsatz v/v Stunde	0,60		
Crackperioden	28-32	11-15	40-44
verwendetes Öl Nr.	1	3	1
Ausbeuten bezogen auf Einsatz:			
Flüssiger Anfall Vol-% (Gew-%) (einschließlich C ₃ -Kohlenwasserstoffe)	100,1 (93,7)	97,6 (90,6)	99,1 (93,1)
Koks + Gas + Arbeitsverluste Gew-%	6,3	9,4	6,9
Benzin (0,7 at) Vol-% (Gew-%)	34,5 (29,5)	37,3 (33,0)	33,9 (29,1)
Restöl Vol-% (Gew-%)	56,4 (57,3)	45,4 (46,3)	56,1 (57,1)
C ₃ -C ₄ -Fraktion Vol-%	9,2	14,9	9,1
Gas Gew-%	2,6	3,2	2,0
Koks Gew-%	3,0	-	-

Die farblos anfallenden Benzine, die durch Stabilisieren auf Dampfdrucke zwischen 0,6 und 0,7 at (735 mm Hg und 40°C) eingestellt werden, sind lichtbeständig und besitzen nicht den charakteristischen Geruch von Krackbenzinen. Allerdings zeigen die ungewaschenen Benzine nicht selten einen ziemlich hohen Glasschalentest; vereinzelt wurden so Gumgehalte von 20 bis 30 mg/100 ccm gefunden. Die Benzine, die beim Kracken von East und West Texas sowie persischem Gasöl über Frankonit (Nr. 1444) in einer Ausbeute von 35 Vol-% anfielen, zeigten folgende Aromaten- und Olefingehalte:

	East Texas Gasöl	West Texas Gasöl	Persisches Gasöl
Aromaten	19,0	28,0	27,0 %
Olefine	29,0	27,0	23,0 %

Die Oktanzahl ist im höheren Siedebereich nicht wesentlich geringer als im niederen, was teilweise auf den höheren Aromatengehalt dieser Fraktionen zurückzuführen ist. Auch für das Stattfinden einer Isomerisation liegen sichere Anzeichen vor. Obwohl die Benzine in ihren physikalischen Daten je nach Ausgangsöl verschieden sind, ist ihr Klopfverhalten auffallend ähnlich.

Im Restöl ist der Anilinpunkt, der Stockpunkt und das Siedende herabgesetzt, während das spezifische Gewicht gestiegen ist.

Nähere Daten über Benzine und Restöle, aus verschiedenen Ausgangsprodukten, zeigt die folgende Tabelle.

Daten einiger Benzine und Restöle, die beim Kracken verschiedener Öle über
aktivierten Erden erhalten wurden

Verwendetes Öl Nr.	1		2	3	4	
Katalysator	GOC 12 X		GOC 12 X	1444		
Kracktemperatur °C	450		450	455		
Benzinausbeute Vol-%	38,9	34,2	36,7	36,0	36,1	43,0
<u>Benzin (0,7 at)</u>						
d ₂₀	0,729	0,736	0,729	0,737	0,746	0,747
Anilinpunkt °C	40,2	41,0	38,0	31,5	31,0	34,7
Siedeanfang °C	36	39	36	38	38	36
5% Destillat °C	50	50	47	49	50	47
50% " °C	110	118	105	110	122	126
95% " °C	188	190	194	193	196	195
Siedeende	200	199	200	200	201	200
Bromzahl	-	-	40,8	40,0	37,0	32,7
Oktanzahl:						
IG-Research	84,0	84,5	85,5	86,5	86,5	85,0
Motormethode	-	-	79,5	-	79,5	79,0
<u>Restöl</u>						
d ₂₀	0,868	0,863	0,867	0,883	0,858	0,890
Anilinpunkt °C	59,7	62,6	62,4	50,5	53,1	47,6
Stockpunkt °C	- 0,5	+ 1,0	-	-14,5	-	-10,5
Siedeanfang °C	236	239	240	235	230	230
5% Destillat °C	248	250	255	247	235	242
50% " °C	290	295	296	279	255	277
95% " °C	365	365	359	370	327	356
Siedeende °C	370	370	367	378	345	385
Cetenzahl	62	-	-	51,5	57,5	50,5

b) Versuche mit syntnetischen $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ -Kontakten

Die Produktverteilung und Versuchsbedingungen beim Kracken der früher näher bezeichneten Gasöle über einigen synthetischen Kieselgel-Aluminiumoxyd- und einem Kieselgel-Magnesiumoxyd-Kontakt werden in den folgenden Tabellen gezeigt. Zu den Versuchen wurden die folgenden Katalysatoren verwendet:

Nr. 1642	($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 12,5% Al_2O_3 ; Testversuch: 55,3% Destillat)
Nr. 1726 55/3 B7	($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 14,6% Al_2O_3 ; Testversuch: 58,1% Destillat)
Nr. 1447/1	($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 4,2% Al_2O_3 ; Testversuch: 52,8% Destillat)
Nr. 1427	($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 34 % Al_2O_3 ; Testversuch: 50,0% Destillat)
Nr. 1308	($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$; 40 % MgO ; Testversuch: 30,2% Destillat)

Während die Spaltwirkung der natürlichen Katalysatoren mit zunehmendem Alter erheblich abnimmt, ist bei synthetischen Kontakten (zum Beispiel nach 400 Reaktivierungen) keine wesentliche Inaktivierung zu beobachten. Diese fast gleich bleibende Aktivität im Dauerversuch wird allerdings nur bei Fernhalten von Wasserdampf, insbesondere beim Wiederbeleben, erhalten. Ein weiterer Vorteil der synthetischen Kontakte besteht darin, daß sie gegen höhere Temperaturen (bis 800°C) im Gegensatz zu den natürlichen Katalysatoren fast vollkommen unempfindlich sind, wodurch das oft schwierige Einhalten der zulässigen Höchsttemperatur beim Wiederbeleben fortfällt. So besteht auch die Möglichkeit, die durch die engporige Gelstruktur bedingten Schwierigkeiten einer restlosen Koksentfernung durch erhöhte Reaktivierungstemperaturen teilweise auszugleichen. Zu einer voll befriedigenden Lösung dieser Frage sind allerdings noch eingehende Versuche nötig, wobei besonders auch die Möglichkeiten einer günstigen Beeinflussung von der Kontaktseite her berücksichtigt werden sollen. Bei den bisherigen Untersuchungen zeigte es sich als vorteilhaft, die Beendigung der Wiederbelebung bei Temperaturen vorzunehmen, die $30-50^\circ\text{C}$ über der Cracktemperatur ($400-420^\circ\text{C}$) liegen.

Produktverteilung über Kontakt 1642

Katalysator					1642				
Krackperiodenlänge Minuten	30	30	60	30	30	45	45		
mittlere Kontakttemperatur °C	405	415	405	400	400	405	405		
Durchsatz v/v Stunde	1,25	1,7	1,1	1,3	1,3	1,2	1,2		
Krackperioden	22-26	45-47	63-64	80-83	80-83	87-89	93-95		
verwendetes Öl Nr.	2	2	3	3	3	3	2		
Ausbeute bezogen auf Einsatz:									
Flüssiger Anfall Vol-% (Gew-%) (einschließlich C ₃ -Kohlenwasserstoffe)	98,5 (90,5)	99,6 (92,7)	100,0 (94,6)	98,8 (93,0)	98,8 (93,0)	100,1 (94,6)	98,9 (92,2)		
Koks + Gas + Arbeitsverluste Gew-%	9,5	7,3	5,4	7,0	7,0	5,4	7,8		
Benzin (0,7 at) Vol-% (Gew-%)	39,5 (33,2)	35,2 (29,8)	35,5 (31,3)	36,9 (32,4)	36,9 (32,4)	35,5 (31,2)	35,5 (30,4)		
Restöl Vol-% (Gew-%)	48,1 (49,0)	54,4 (55,4)	55,5 (56,4)	51,7 (52,8)	51,7 (52,8)	54,8 (55,9)	53,5 (54,4)		
C ₃ -C ₄ -Fraktion Vol-%	10,9	10,0	9,0	10,2	10,2	9,8	9,9		
Gas Gew-%	2,0	1,8	1,7	1,4	1,4	1,5	1,9		
Koks Gew-%	4,2	-	2,8	-	-	-	3,4		

Produktverteilung über den Kontakten 1726 55/3 B7, 1747/1 und 1427

Katalysator	---	1726 55/3 B7	---	1747/1	---	1427
Krackperiodenlänge Minuten	30	45	30	30	120	30
mittlere Kontakttemperatur °C	---	415	---	420	---	410
Durchsatz v/v Stunde	1,3	1,2	1,3	1,3	0,58	1,2
Krackperioden	12-14	35-37	80-83	51-55	349-351	385-389
verwendetes Öl Nr.	3	3	2	3	3	3
Ausbeuten bezogen auf Einsatz: flüssiger Anfall Vol-% (Gew-%) (einschließlich C ₃ -Kohlen- wasserstoffe)	99,8 (93,5)	100,7 (94,2)	99,9 (92,5)	99,0 (92,7)	99,6 (93,7)	98,9 (93,2)
Koks + Gas + Arbeitsverluste Gew-%	6,5	5,8	7,5	7,3	6,3	6,8
Benzin (0,7 at) Vol-% (Gew-%)	39,7 (35,0)	38,0 (33,4)	39,7 (33,7)	35,7 (31,2)	34,3 (30,2)	35,4 (31,1)
Restöl Vol-% (Gew-%)	49,1 (50,0)	52,3 (53,2)	49,6 (50,6)	54,5 (55,0)	54,8 (55,4)	54,9 (55,7)
C ₃ -C ₄ -Fraktion Vol-%	11,0	10,4	10,6	8,8	10,5	8,6
Gas Gew-%	1,2	1,2	1,7	1,1	1,6	1,4
Koks Gew-%	4,1	3,6	3,7	3,0	2,6	-

820001031

Produktverteilung beim Kracken von East und West Texas Gasöl
über Kontakt 1308

Katalysator	1308		
Krackperiodenlänge Minuten	60	30	60
mittlere Kontakttemperatur	450°C		
Durchsatz v/v Stunde	0,6		
Krackperioden	11-15	81-90	121-125
verwendetes Öl Nr.	1		2
Ausbeuten bezogen auf Einsatz:			
Flüssiger Anfall Vol-% (Gew-%) (einschließlich C ₃ - Kohlenwasserstoffe)	97,0 (92,4)	94,7 (89,4)	98,0 (93,6)
Koks + Gas + Arbeits- verluste Gew-%	7,6	10,6	6,4
Benzin (0,7 at) Vol-% (Gew-%)	29,7 (25,6)	34,1 (29,3)	28,9 (24,9)
Restöl Vol-% (Gew-%)	63,4 (63,8)	55,3 (56,1)	65,6 (66,1)
C ₃ -C ₄ -Fraktion Vol-%	3,9	5,3	3,5
Gas Gew-%	1,7	2,4	1,4
Koks Gew-%	-	3,6	1,7

Die Benzine enthalten in der Regel mehr leichtersiedende Kohlenwasserstoffe als solche über aktivierten Erden, zeigen niedrigere Bromzahlen und oft 1-2 Punkte niedrigere Oktanzahlen.

Der aktive Kieselgel-Magnesiumoxyd-Katalysator Nr. 1308 liefert hingegen weit weniger flüchtiges Benzin mit etwas höherer Oktanzahl. Weitere Einzelheiten über die Produktqualitäten zeigt die folgende Tabelle.

Daten einiger Benzine und Restöle, die beim Cracken verschiedener Öle über synthetischen Kieselgel-Aluminiumoxyd-Kontakten erhalten wurden

Ausgangsöl	2				1		3	2
Katalysator Nr.	1642		1308	1447/1	1642	1308	1726	53/3 B7
Kracktemperatur °C	405	415	450	415	405	450	415	415
Benzinausbeute Vol-%	39,5	35,2	28,9	35,5	37,8	34,1	39,7	39,7
Benzin (0,7 at)								
d ₂₀	0,731	0,733	0,744	0,735	0,726	0,730	0,743	0,737
Anilinpunkt °C	36,8	36,0	31,8	35,8	42,5	40,4	34,5	37,9
Siedeanfang °C	34	36	33	39	36	36	39	37
5% Destillat °C	47	47	51	46	46	48	51	47
50% " °C	104	100	120	103	102	114	118	104
95% " °C	194	180	188	185	186	185	197	194
Siedeende °C	198	197	200	195	195	198	200	198
Bromzahl	18,4	23,8	-	20,8	22,1	-	19,4	18,1
Oktanzahl:								
IG-Research	87,0	85,5	88,0	85,5	84,5	88,0	83,0	84,5
Motormethode	78,5	77,5	-	79,0	78,5	-	77,0	78,0
Restöl								
d ₂₀	0,884	0,883	0,875	0,881	0,869	0,864	0,860	0,887
Anilinpunkt °C	49,3	53,5	54,8	51,5	62,5	63,0	52,2	48,0
Siedeanfang °C	234	238	236	237	240	236	228	235
5% Destillat °C	244	245	245	246	254	250	236	245
50% " °C	276	282	280	279	296	295	257	276
95% " °C	367	370	360	364	364	355	329	370
Siedeende °C	388	390	370	388	375	365	360	390

5) Produktstudien

a) Erdöle

Für die bereits beschriebenen Kontaktstudien wurden Erdölfraktionen verschiedener Herkunft verwendet. Diese zeigten in der Spaltbarkeit, der Produktverteilung und Produktbeschaffenheit keine grundsätzlichen Unterschiede. Eine deutsche Erdölfraktion aus der Ostmark (Zistersdorf), die über 50% des Rohöles enthält (Öl Nr.4), zeichnete sich jedoch durch leichtere Krackfähigkeit aus; trotz außerordentlich hoher Benzinleistung (siehe Versuche mit Frankonit Nr. 1444 auf Seite 31) ist die Verteilung der Reaktionsprodukte sehr günstig, sodaß dieses Produkt als besonders geeignetes Ausgangsöl zum katalytischen Cracken angesehen werden kann. Eingehende Beschäftigung gerade mit diesem Erdöl ist im Gange, vor allem unter Ausdehnung des Siedebereiches der Ausgangsöle durch "Viskositätsbrechen" und katalytisches Reformieren, sowie der nochmaligen Spaltung der Restöle, wozu sich diese Öle nach Vorversuchen besonders eignen.

b) Restöle

Von besonderer Wichtigkeit sind Untersuchungen über die Möglichkeit der Verwendung oder Weiterverarbeitung der beim katalytischen Cracken anfallenden Restöle. Diese über 200°C siedenden Öle zeigen gegenüber dem Ausgangsöl einen erniedrigten Siedeend-, Anilin- und Stockpunkt, dagegen ein höheres spezifisches Gewicht. Sie können meist nach geringer Nachbehandlung als Dieselöle verwendet werden.

Bei nochmaligem Cracken erweisen sie sich bei gleichen Reaktionsbedingungen gegenüber den Frischölen in jedem Falle weniger spaltbar. Durch Erhöhung der Cracktemperatur

oder Verminderung des Durchsatzes sowie der Krackperiodenlänge läßt sich dieser Nachteil nur zu einem geringen Teil ausgleichen, da die Gas- und Koksbildung erheblich zunimmt. Als Beispiele werden in der folgenden Tabelle die Ausbeuten und Produktdaten von Krackversuchen an East und West Texas Gasölen, sowie deren Restölen, über zwei synthetischen Kieselgel-Aluminiumoxyd-Kontakten wiedergegeben. (weitere diesbezügliche Angaben folgen in den beiden nachfolgenden Abschnitten)

Katalysator	1726 55/3 B7	428	1642	430
mittlere Kracktemperatur °C	415		410	
Krackperiodenlänge Minuten	30		30	
Durchsatz v/v Stunde	1,65	1,15	1,45	1,15
Ol Nr.	1	Restöl von 1	Restöl von 2	Restöl von 2
Ausbeuten bezogen auf Einsatz:				
Benzin (0,7 at) Vol-% (Gew-%)	34,8 (29,7)	26,0 (22,0)	34,9 (29,7)	25,8 (21,8)
Restöl Vol-% (Gew-%)	56,5 (57,1)	59,4 (60,6)	55,6 (56,6)	60,5 (61,6)
C3-C4-Fraktion Gew-%	6,9	7,7	7,2	7,2
Gas + Koks + Verlust Gew-%	6,3	9,7	6,6	9,4
Daten des Benzins:				
d 20	0,729	0,725	0,735	0,739
Anilinpunkt °C	41,0	37,5	36,3	30,5
Bromzahl	21,0	20,5	18,3	18,3
5% Destillat °C	46	43	48	47
50% " °C	105	101	110	107
95% " °C	193	193	195	196
Daten des Restöles:				
d 20	0,861	0,873	0,880	0,894
Anilinpunkt °C	63,0	55,0	52,8	41,2
5% Destillat °C	253	246	246	241
50% " °C	277	276	280	270
95% " °C	359	348	363	356

c) Braunkohle-Hydrierungsprodukte

Es lag nahe, auch einige Mittelöle aus der Braunkohle-Hydrierung auf ihre Spaltfähigkeit zu untersuchen; hier interessierte vor allem ein paraffinreiches Produkt, das durch Druckhydrierung von Braunkohlenteer in der Sumpfhase über fest angeordnetem Kontakt bei Temperaturen um 380°C gewonnen wird. Eine Fraktion desselben vom Siedebereich 260 bis 420°C (Siedeende) stellt ein bei 30°C stockendes Öl dar, das durch Entparaffinieren und Destillation in verschiedene Anteile zerlegt wird.

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, kann dieses Öl sehr leicht katalytisch gespalten werden und liefert ein, trotz niederen spezifischen Gewichtes, sehr kloppfestes Benzin. Das Restöl, dessen Stockpunkt um 20°C und Siedeendpunkt um ca. 40°C gegenüber dem Ausgangsöl erniedrigt wurde, stellt im Gemisch mit einer aus dem Hydrierungsanfall stammenden leichteren Ölfraktion ohne Entparaffinierung ein gutes Dieselöl dar. Aus dem Krackbenzin und dem nicht kloppfesten Hydrierbenzin läßt sich ein gutes Autobenzin herstellen.

Kracken verschiedener Fraktionen eines Braunkohleteer-Hydrierungsproduktes
über Superfiltrol GOC 12 X

Mittlere Kracktemperatur °C	- - - - - 415 - - - - -		430
Krackperiodenlänge Minuten	- - - - - 120 - - - - -		60
Durchsatz v/v Stunde	- - - - - 0,52 - - - - -		0,62
Öl Nr.	5	6	7 (Restöl)
Ausbeuten bezogen auf Einsatz:			
Benzin (0,7 at) Vol-%	39,0	41,9	29,0
Restöl Vol-%	54,5	48,9	64,3
C ₃ -C ₄ -Fraktion Vol-%	6,0	9,7	5,0
Gas Gew-%	1,4	2,0	1,8
Koks Gew-%	-	3,9	-
Daten des Benzins:			
d ₂₀ (Anilinpunkt °C)	0,748 (38,9)	0,711 (50,8)	0,730 (44,2)
Bromzahl	14,6	27,0	23,2
5% Destillat °C	50	49	46
50% " °C	126	102	117
95% " °C	196	187	195
Oktanzahl:			
IG-Research	78,5	78,5	82,0
Motormethode	-	76,5	-
Daten des Restöles:			
d ₂₀ (Anilinpunkt °C)	0,863 (55,5)	0,835 (74,0)	0,854 (64,2)
Stockpunkt °C	+ 3	+ 7,0	+ 3,0
5% Destillat °C	235	246	241
50% " °C	265	286	278
95% " °C	365	380	364

820001039

d) Kogasin II

Da das vorstehend beschriebene paraffinische Öl auf Braunkohlebasis so außerordentlich leicht gespalten werden kann und bei bester Benzinqualität eine ähnlich gute Produktverteilung wie bei Erdölprodukten erzielt wird, wäre anzunehmen, daß auch die Mittelölfraktion (Kogasin II) aus der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese nach Fischer ein ähnliches Verhalten zeigen wird. Diese Öle stellen bekanntlich geradkettige, beziehungsweise wenig verzweigte Paraffine dar, die je nach Arbeitsbedingungen mehr oder weniger Olefine, zum Teil auch wasserstoffhaltige Verbindungen enthalten.

Es zeigt sich jedoch, daß sich dieses Produkt vollkommen anders verhält als alle bisher untersuchten Öle. Die synthetischen Kieselgel-Aluminiumoxyd-Kontakte scheiden infolge ihrer hohen Aktivität und dadurch verursachter "Überkrackung" vollkommen aus. Aber auch die aktivierten Erden liefern nur wenig befriedigende Ergebnisse, da nur bei außerordentlich hoher Bildung von C₃-C₄-Kohlenwasserstoffen (überwiegend C₃H₆ und C₄H₈) Oktanzahlen über 65 erreicht werden. Bei Versuchsbedingungen, die günstigere Produktverteilung bewirken, liegt die Benzinbildung unter 30 Vol-%, die Oktanzahl unter 60. Das Restöl, das sich nach seiner Dichte und nach seinem Anilinpunkt kaum von dem Frischöl unterscheidet, zeigt eine wesentlich schlechtere Spaltbarkeit als dieses. Günstigere Ergebnisse zeigt die Spaltung des Kogasins über synthetischen Kieselgel-Magnesiumoxyd-Kontakten.

Obwohl die Aktivität dieser Katalysatoren nicht sehr befriedigt und selbst die Produktverteilung strengen Anforderungen nicht genügt, so zeigen sich hier diese Magnesiumoxyd-haltigen Kontakte, besonders unter Berücksichtigung der für dieses Ausgangsprodukt günstigen Oktanzahl, allen übrigen natürlichen und synthetischen Kontakten überlegen.

Kracken von Kogasin II über verschiedenen Kontakten

Katalysator	Nr. 379 (SiO ₂ ·Al ₂ O ₃)	Superfiltröl GOC 12 X	Terrana 1384	Frankonit 1444	Nr. 1308 (SiO ₂ ·MgO)
Kracktemperatur °C	435	440	405	410	455
Durchsatz v/v Stunde	1,3	0,6	0,6	0,6	0,6
Krackperiodenlänge Min.	30	60	120	120	60
verwendetes Öl Nr.	8	8	8	9	8
Benzin (0,7 at) Vol-% (Gew-%)	19,1 (17,7)	30,7 (27,9)	25,5 (23,5)	31,8 (29,0)	30,7 (28,2)
C3-C4-Fraktion Vol-%	25,4	16,0	6,2	9,9	10,3
Benzin d ₂₀	0,710	0,697	0,700	0,701	0,703
Anilinpunkt °C	50,8	52,0	58,0	59,5	50,7
5% Destillat °C	51	42	43	49	50
50% " °C	101	79	113	117	108
93% " °C	191	192	196	195	194
Siedepunkt °C	198	198	200	200	199
Oktanzahl: IG-Research	72,0	70,5	62,5	56,5	73,0
		74,5	59,5	64,0	

820001040

Im Zusammenhang mit der krackenden Verarbeitung dieses offenbar dafür recht ungünstigen Produktes sei an dieser Stelle nochmals auf das im Abschnitt 1 erwähnte Kracken mit staubförmigem Kontakt in flüssiger Phase hingewiesen, worüber zur Zeit eingehende Versuche ausgeführt werden.

