

TITLE PAGE

10. Conference on catalytic dehydrogenation in the presence of hydrogen and catalytic cracking-  
January 18, 1939.

Frame Nos. 437 - 473

Besprechung  
über

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Katalytische Dehydrierung in Gegenwart von Wasserstoff  
Katalytisches Kracken.

am 17. und 18. Januar 1939 in Lu 558

Anwesend waren folgende Herren:

- |              |                                  |                     |
|--------------|----------------------------------|---------------------|
| Keith        | Kellogg Co.                      |                     |
| Mansfeld     | "                                |                     |
| Asbury       | Standard of New Jersey           |                     |
| Roberts      | Standard of Indiana              |                     |
| Marschner    | " " "                            |                     |
| Toula        | Kellogg, Paris                   | (nur am 18.1.39)    |
| Herold       | I.G. Merseburg                   |                     |
| Kauffmann    | " "                              |                     |
| Ringer       | I.G. Ludwigshafen, Büro Sparte I |                     |
| Rheinfelder  | " "                              | , Patentabteilung   |
| Pier         | " "                              | , Hochdruckversuche |
| Michael      | " "                              | " "                 |
| Simon        | " "                              | " "                 |
| Donath       | " "                              | " "                 |
| v. Fünser    | " "                              | " "                 |
| Free         | " "                              | " "                 |
| Schneider    | " "                              | " "                 |
| Göhre        | " "                              | " "                 |
| Raichle      | " "                              | " "                 |
| Hirschberger | " "                              | " "                 |
| Fronbers     | " "                              | " "                 |
| Goetze       | " "                              | " "                 |
| Peters       | " "                              | " "                 |
- } vorübergehend

74864

Dehydrieren:

Mr. Keith kennzeichnete die gegenwärtige Aufgabe der Kellogg Co. wie folgt:

Die Indiana will eine Dehydrier-Anlage für 500-1000 barrel, Tag (80-160 cbm/Tag) möglichst schnell bauen und die Kellogg will dabei alle Erfahrungen der I.G. verwenden, um Fehler zu vermeiden.

Als Ausgangsmaterial kommt East Texas straight run und gekracktes Heavy Naphta von 108-120 bis 204<sup>o</sup>C Endpunkt, mit 14% Aromaten, ohne Olefine, und Oktanzahl 40 in Betracht. Dieses Material soll auf O.Z. 85-90 (CFR-Motormethode ohne Blei) gebracht werden.

Nach Angabe von Mr. Asbury kommt auch West Texas heavy Naphta infrage mit 2% Olefinen, 32% Aromaten, 18% Naphtenen, 48% Paraffin, Wasserstoffgehalt 14%, 85,7% C und Oktanzahl nach Motor-Methode 44; Siedegrenzen etwa wie bei Kellogg. - Auch die Standard macht Dehydrierversuche mit der 100 Barrel-Anlage, die im Februar in Betrieb kommen soll. Ausserdem werden verschiedene 1/2 Barrel-Apparaturen eingesetzt.

Die als Ausgangsmaterial vorgesehene Benzinfraction stellt nur einen Bruchteil des Gesamtbenzins vor, es soll aber zunächst so gefahren werden.

Versuche der Kellogg:

Die Kellogg arbeitet mit 2 Katalysatoren:

- a) 8-10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf aktivierter Tonerde
- b) 4-6% MoO<sub>3</sub> auf aktivierter Tonerde.

Es zeigte sich, dass das Molybdän sich verflüchtigte.

Die Versuche wurden bei 7-14 und bei 53 Atm. ausgeführt. Bei dem niedrigen Druck entsteht mehr Wasserstoff, bei dem hohen Druck mehr Methan. Der Temperaturbereich lag zwischen 480 und 575<sup>o</sup>C, wobei die erste Temperatur zu niedrig, die letztere im allgemeinen zu hoch ist. Die meisten Versuche wurden bei 510<sup>o</sup>C ausgeführt.

Bei Versuchen mit bewegtem Katalysator wurden z.B. erhalten: aus East Texas heavy Naphta bei 510<sup>o</sup>C, 7 Atm., 440 m<sup>3</sup> Kreislaufgas/ m<sup>3</sup> Einspritzung und einem Kontaktdurchsatzverhältnis von 400 ccm Kontakt auf 1000 ccm Naphta eine Ausbeute von 86,7% mit O.Z. M.M. 83,0. Mit ruhendem Katalysator wurden die Werte nach folgender Tabelle 1 erhalten:

Tabelle 1

Kellogg-Versuche mit East Texas heavy Naphta.

Ruhender Tonerde-Chrom-Katalysator (8-10% Cr); 4 Ltr. Katalysator;

Temperatur: 510<sup>o</sup>C; Druck: 14 Atm.

Stunden	9	9	9	17	17	17
Binspritzung ccm/Stunde	1000	1000	1000	250	250	250
Wasserstoff in Kreislauf Liter/Stunde	470	470	470	435	435	435
Gewichts-% flüss. Anfall	84,9	85,8	88,6	75,5	80,8	82,8
Gew.% Gas	11,8	11,1	18,7	22,1	16,7	15,8
Gew.% Koks	nicht angegeben					
Gew.% Verlust	" "					
O.Z. M.M.	84,9	81,2	78,6	90,7	89,2	88,5
Anilinpunkt <sup>o</sup> C	-22	-5	+5	-38	-40	-30
Koksabscheidg. am Kontakt						
Gew.%	4,7				1,6	
acid heat					16	

Die zugehörige Wasserstoff-Neubildung siehe nachstehende

Tabelle 2:

Katalysator	Vergasung	Ausbeute	% von Eingangs- gas H <sub>2</sub> -Neubildung
Cr-Bauxit	19%	74,5%	30%
Cr-akt. Tonerde	14,5%	80,3%	55 - 60%

Siedekennsiffer (Av. Boil point) Anfall 149°C

Einspritzung 150°C

Endpunkt wird um ca. 28°C erhöht. - Aus Heptan wurden im geraden Durchgang 40% Aromaten erhalten.

Versuche der Standard mit West Texas heavy Naphta:

Bei den Versuchen der Standard wurde mit höherem Durchsatz gegenüber den Kellogg-Versuchen gefahren. Es gab auch viel längere Lebensdauer des Katalysators bei nicht zu hohen Oktanzahlen. Die Koksabscheidung betrug, bezogen auf Einspritzung, 0,13 Gewicht-%, 4% bezogen auf Katalysator. Die technischen Bedingungen waren:

510°C

7-15 Atm.

3-5 Atm. Ölpartialdruck

Katalysator: 2 Mol Aluminium + 1 Mol Chromgel  
gemeinsam gefällt aus Nitrat.

Die Versuchsergebnisse sind aus der folgenden Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3

Standard of New Jersey - Versuche.

West Texas heavy Naphtha.

Durchsatz: 1,0 V/V/Stunde; Temperatur: 507°C; Druck: 14 Atm.

	Einspritz- produkt	70% H <sub>2</sub>	70% H <sub>2</sub>	thermisch
✕ Benzin		87 Gew.%		65
✕ Butan		2		10,6
✕ Polymerbenzin		1,4		-
<sup>o</sup> A.P.J.	49,3	49,1	48,2	
spezifisches Gewicht	0,785	0,785	0,790	
Anilinpunkt °C	51	20	30,5	
✕ C	85,7	87,2	87,1	
✕ H	14	12,8	12,9	
✕ Olefine	2	5	17	
✕ Naphtene	18	7	13	
✕ Aromaten	32	42	29	
✕ Paraffin	48	46	41	
<b>Siedekurve:</b>				
Siedebeginn °C	118	45	47	
✕ - 70°C		5,5	2,0	6,5
✕ - 100°C		16,5	8,0	20,0
✕ - 150°C	38	65	89	
Endpunkt °C	205	205	205	207
Oktanzahl Motor-Methode	44	76-77	70	

Über die Katalysator-Aktivität geben folgende Zahlen einen Anhalt:

Betriebsstunden	1	4	8	12	20	36	48
Anilinpunkt °C Anfall	24	16	13	17	18	21	25
H <sub>2</sub> -Neubildung:							
obft/bbl	231			168	133		
Ltr./Ltr.	410			300	237		

Mr. Asbury glaubt, dass die Paraffine im Erzeugnis wesentlich anders sind als im Ausgangsprodukt.

Beim Fahren mit Stickstoff verliert der Katalysator schnell an Aktivität. - Der Katalysator wurde jeweils 48 Stunden mit Luft regeneriert.

Zu dieser Frage erwähnt Dr. Pier, dass wir hier aus Sumpfphase-Mittelöl aus Crackrückständen mit Anilinpunkt  $+6^{\circ}\text{C}$  mit 18% Vergasung auf Benzin mit Oktanzahl 75,5 nach Motor-Methode gekommen sind. Die gleichen Werte ergeben Extraktöle aus Erdöl. - Hinsichtlich Schwerbenzin haben wir nicht die verhältnismässig wasserstoffarmen Ausgangsöle, wie sie der Standard z.B. zur Verfügung stehen; unsere Öle haben 76% Paraffine.

Im weiteren gibt Dr. Donath Aromatisierungsversuche der I.G. Ludwigshafen mit Elwerather Schwerbenzin bekannt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4

## Aromatisierungsversuche I.G. Ludwigshafen.

Das Einspritzprodukt hat 87% -200°C und 13% Höhersiedende mit spez. Gewicht 0,801 und Anilinpunkt 63°C.

	Benzin -200° der Einspritzung	Produktenfall aus Gesamteinspritzung 87% Benzin + 13% Mittelöl		
		AlC <sub>r</sub>	Ni-W	Ni-W
Katalysator	-	AlC <sub>r</sub>	Ni-W	Ni-W
Druck Atm.	-	15	15	50
Temperatur °C	-	492	492	492
spezifisches Gewicht	0,774	0,785	0,780	0,774
Siedebeginn °C	126	63	75	55
Endpunkt °C	203	207	200	203
% Paraffin	76,5	56,5	} 55,3	} 58,5
% Naphtene	13,5	10,5		
% Aromaten	8	31,0	42,7	34
% Olefine	2	2	2	1
Oktanzahl Motor-Methode	30	60,5	68,5	62
Durchsatz kg/Ltr./Std.		0,2	0,2	0,2
Vergasung/Benzin + Verg.		17	25	13
Rückstand über 200°C Gewichts-%	(13)	10	6	3
Wasserstoff Durchsatz m <sup>3</sup> /kg		6	6	12
H <sub>2</sub> -Neubildung g H <sub>2</sub> /100 g Ein		0	0	0,3

Bei 15 Atm. etwas Abklingen der Aktivität schon nach  
1 Tag. Bei 30 Atm. kein Kontaktabklingen.



Zu Tabelle IV.

Gasanalysen bei der 50 Atm.-Dehydrierung mit Ni-W.

(Dr. Simon, Ofen 2 vom 28.12.1938)

Öleinspritzung : 50 g/Stunde

Endgas (Ofengas) : 451 Ltr./Stunde

Produktgas : 0,4 Ltr./Stunde

	Frischgas	Ofengas	Produktgas
CO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0
CO	-	-	0,0
O <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0
H <sub>2</sub>	-	-	72,8
CO	0,02	0,08	0,4
Zunahme	0,0	1,88	41,2
KW	0,30	1,68	23,6
H <sub>2</sub>	0,98	1,24	3,2

Zu Tabelle 4.

Am 19. Januar 1939 wurden den Herren Roberts, Mansfeld und Marschner folgende Angaben über die Herstellung des Ni-W-Kontaktes gemacht (v. Fünser):

Nicke/-Wolframsulfid (K 5615) in folgender Fassung:

2 Mol Wolframsäure (ca. 92%-ig auf  $WO_3$ ) werden mit 1 Mol  $NiCO_3$  (ca. 47% Ni) trocken gemischt, mit Wasser angeteigt, getrocknet, gemahlen und bei 400-410°C mit  $H_2S$  im Schnecken- oder Haufenofen geschwefelt, bis der S-Gehalt 27-30% S im fertigen Kontakt beträgt.

Der Katalysator wird darauf gepillt.

Bemerkung zu diesen Versuchen:

Im Gegensatz zu dem von Mr. Asbury angegebenen Beispiel nimmt hier der Gehalt an Paraffinen ab. Dr. Pier weist darauf hin, dass wir unser Augenmerk zunächst auf solche Fahrbedingungen gerichtet haben, bei denen der Kontakt nicht regeneriert zu werden brauchte, also ohne Abklingen gefahren werden konnte. Das herausgegriffene Beispiel zeigt, dass es bei niedrigem Druck sehr viel schwieriger ist, das Abklingen zu vermeiden; bei 50 Atm. tritt kein Abklingen ein. Ferner erwähnt Dr. Pier, dass wir mit Wolfram-Nickel naphthenische Produkte mit 0-2% Vergasung ohne Abklingen dehydriert haben.

Mr. Asbury bemerkt zu dem Versuch, dass sie nicht nur an Schwebensin-, sondern auch an Mittelöl-Behandlung ohne Wasserstoffverbrauch oder mit Wasserstoffgewinn interessiert sind.

Über das Abklingen des Wolfram-Nickel-Katalysators bei dem Versuch Tab. 4, 15 Atm. gibt folgende Tabelle 5 Auskunft.

Tabelle 5.

Bei 8% Aromaten im Ausgangsmaterial:

<u>Temperatur</u>	<u>Betriebsstunden</u>	<u>% Aromaten</u>
408°0	16	32
425°0	44	41
425° 0	88	32
425°0	157	27

Dr. Pier gibt weiter an, dass beabsichtigt ist, mit Rückführung oder Hintereinanderschaltung bei höheren Konzentrationen ohne Abklingen des Kontaktes zu fahren.

Dr. Pier regt an, dass von drüben, vielleicht von der D A P G. andere Ausgangsprodukte zur Verfügung gestellt werden, da ja gerade die Paraffine die Schwierigkeiten verursachen.

Mr. Keith erwähnt als logische Ausgangsöle Spindle Topp und South Huston sowie Hastings. Diese Öle sind naphthenisch und bieten daher besonderes Interesse.

Dr. Pier schlägt z.B. vor, die Paraffine und Naphtene getrennt zu behandeln und die Paraffine katalytisch zu kracken und die Naphtene zu dehydrieren. - Von Mr. Asbury wird Ebanó (Venezuela Öl) vorgeschlagen.

#### Versuche Leuna.

-----

Dr. Herold und Dr. Kauffmann erwähnen Dehydrierversuche mit Nickel-Wolfram bei 50 Atm. mit reinem Hydrierbenzin aus Steinkohle. Temperatur  $490^{\circ}\text{C}$ , Wasserstoffpartialdruck 49 Atm., Benzinpartialdruck 1 Atm., Belastung 1 kg/Liter und Stunde. Das Ausgangsmaterial enthält 70-75 bis 80% Naphtene, und zwar nicht nur 6 Ringe, keine Olefine, eine Spur Aromaten und 22% Paraffin. Anfangsiedepunkt  $100^{\circ}\text{C}$ , Endpunkt  $200^{\circ}\text{C}$ . Oktanzahl nach Research-Methode 58-65. Dieses gab ein Dehydrierbenzin von Oktanzahl 80-83. Die Siedekurve des Dehydrierproduktes ist praktisch unverändert und gibt auch hauptsächlich Benzine über  $100^{\circ}\text{C}$ . Der Aromatengehalt der dehydrierten Fraktion ist von Null auf 50-60% AR gestiegen.

Die chemische Dehydrier-Bestimmung nach Zelinsky mit Platin auf A-Kohle, welche angibt, wieviel von den 6-Ring-Aromaten dehydriert worden sind, gibt eine Ausbeute von 90-95%.

Über den Wasserstoff-Verbrauch kann gesagt werden, dass der praktische Wasserstoff-Gewinn dem theoretischen Gewinn entspricht, da nur 1-1 $\frac{1}{2}$ % Vergasung auftritt. Diese Versuche sind monatelang ( $\frac{1}{2}$  Jahr) im 500 Liter-Ofen gelaufen. Der Kontakt ist nicht schwefelempfindlich.

Dr. Ringer bemerkt hierzu: Die Übertragung dieser Ergebnisse auf naphthenische Öle kann nicht ohne weiteres gemacht werden. Es müsste erst durch Versuche festgestellt werden, ob sich Erdöle ebenso verhalten.

Mr. Keith erwähnt darauf Versuche der Kellogg mit Cyclo-Hexan, Cyclo-Pentan und Methyl-Cyclo-Hexan; letzteres gab sehr nahe zu die theoretische Ausbeute an Toluol. - Wenn für Verarbeitung naphthenischer Öle Interesse vorliegt, erbittet Dr. Ringer Ausgangsprodukte.

Mr. Keith fragte danach, ob Versuche mit schwereren Ölen ohne Wasserstoffverbrauch vorliegen. Ferner fragt er nach Kontaktanalysen. - Dr. Pier bemerkt hierzu, dass Dekalin dehydriert worden sei. - Dr. Kauffmann erwähnt, bei höheren Endpunkten des Ausgangsöles (220°C) hätten sie im dehydrierten Benzin in grossen Mengen Naphtalin gefunden.

Dr. Pier glaubt, dass das Verfahren sicher auch mit Schweröl geht. Er fragt, was mit dem aromatischen Öl gemacht werden soll. Mr. Keith erwähnt: prinzipiell katalytisches Cracken in Gegenwart von H<sub>2</sub>. - Dr. Pier sagt dazu: Normalerweise sind wir mehr hydrierend gefahren und haben dabei Wasserstoff verbraucht.

Er gibt dann im Folgenden ein Beispiel mit ganz geringem Wasserstoff-Verbrauch (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6.

Erdöl-Mittelöl: Anilinpunkt 55°C; 70 Atm.

1% fein verteilter Katalysator

20 Atm. H<sub>2</sub>-Partialdruck

50 " Ölpartialdruck

42% Benzin, Oktanzahl 68

42% Mittelöl, Anilinpunkt 22°C

5% höhere KW

11% Vergasung

} 50 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>-Verbrauch  
pro t Mittelöl

Dr. Pier meint, es könne auch so gefahren werden, dass man H<sub>2</sub> gewinnen kann.

Für die Schwerbenzin-Versuche im 500 Ltr.-Ofen besteht lebhaftes Interesse. Mr. Keith möchte gerne die Versuchswerte haben und Mr. Mansfeld und Mr. Roberts sollen dann später nach Leuna fahren.

### Katalytisches Kracken.

Dr. Pier gibt im folgenden die historische Entwicklung unserer Kontakte und Arbeiten auf dem Gebiet des katalytischen Krackens. Wir haben, nachdem die Arbeiten von Houdry bekannt geworden waren, im Frühjahr 1937 mit der Herstellung von synthetischer Kontakten (Kieselsäure + Tonerde) begonnen. Die ersten Kontakte wurden wie folgt hergestellt: Das Gel der Kieselsäure wurde mit Al-Salz (Sulfat oder Nitrat) getränkt und die Tonerde mit Ammoniak ausgefüllt. Ein zweiter Weg war, dass die feuchten Gele mit Al-Salz getränkt und dann erhitzt wurden. - Weiter erwähnt Dr. Free, ein zweiter Weg ginge über das Sol. Kieselsäure-Sol wurde mit HCl angesäuert und Al-Salz (z.B. Sulfat) eingebracht; Fällung mit Ammoniak. Während das Houdry-Verhältnis Si : Al = 3:1 bis 6:1 beträgt, arbeiteten wir zunächst ausserhalb dieser Verhältnisse mit 2:1, 1:1 und 10:1. Ausser Salzsäure wurde auch Schwefelsäure zum Ansäuern genommen. Die Kontakte fallen nach längerem Stehen auch ohne Ammoniak-Zusatz aus, wenn sie bei Zimmertemperatur 2-3 Stunden stehengelassen werden. Die Herstellung aus Solen ohne Ammoniak-Zusatz kann noch durch Erhitzen auf 80-90°C abgekürzt werden.

Die Fällungsgeschwindigkeit richtet sich nach der Säurekonzentration; dann wird mit reichlich Wasserzusatz (12-20-fach) gewaschen, bis säurefrei. Dieser Weg gab damals zuerst die Möglichkeit, von Houdry frei zu werden. Es stellte sich ferner heraus, dass die so hergestellten Kontakte auch innerhalb des Houdry-Gebietes aktiver als die Houdry-Kontakte sind. Als besonders wichtig ergab sich, dass die neuen synthetischen Kontakte eine Regeneriertemperatur von bis zu 800° C vertragen konnten, während die natürlichen nur 550° C aushalten. Die Gel-Kontakte wurden meistens gekörnt, die Sol-Kontakte meistens gepillt angewendet. Das Pillen

ist leicht; wir wendeten meistens 4 mm-Pillen an, wobei sich herausstellte, dass die Kontakte nach dem ersten Erhitzen fester werden.

Mr. Keith zeigte lebhaftes Interesse und fragte nach der Liefermöglichkeit der Kontakte. Zu einem späteren Zeitpunkt fragte er auch noch nach den Pill-Kosten. - Dr. Ringer erklärte, dass wir Fabrikationsanlagen für die Kieselsäurematerialien haben und ohne weiteres liefern können.

Über die weitere Entwicklung der Kontakte berichtete Dr. Free: Als sich herausstellte, dass die Ergebnisse bei einem Si:Al-Verhältnis von 10:1 noch günstiger waren, gingen wir dazu über, die Tonerde durch Säure ganz oder teilweise aus dem Kontakt herauszulösen. Hierfür wurden einerseits anorganische Säuren und zweitens organische Säuren verwendet. - Unter 1.) wurden genannt HCl, unter 2.) Essigsäure, Ameisensäure und sonstige organische Säuren. Mit den organischen Säuren behandelte Kontakte waren noch aktiver und bewährten sich am besten in gepillter Form.

Es zeigte sich weiterhin, dass Alkali in den Kontakten schädlich zu sein scheint. Es wurde daher das Alkali durch Dialyse herausgelöst oder durch milde Säuren abgestumpft oder herausgelöst. Zur Bestätigung dieser theoretischen Überlegung wurden Versuche mit Si-Halogenid gemacht.

Wenn  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  zersetzt wird, bereitet die Hydrolyse des  $\text{SiCl}_4$  Schwierigkeiten. Das Silizium-Chlorid wurde daher dann mit nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln (Methanol, Benzol oder Alkohol) verdünnt und in eine ammoniakalische Al-Salzlösung, die mit Weinsäure versetzt war, eingebracht. Hierbei entstand ein Alkali-freies Al-Silikat. Es zeigte sich, dass diese Kontakte gut wirksam sind.



Aktivierende Zusätze: 2% Borsäure, bezogen auf Kat.-Gewicht, als Lösung von Borsäure dem gepillten Kontakt zugesetzt oder auch vor dem Pillen zugesetzt erhöht die Aktivität. Ferner zeigten natürliche Al-Silikate und Al-Mg-Silikate (Nephelin und Glaukonit) nach einer Behandlung mit Säure katalytische Wirksamkeit, und zwar war sowohl das mit Säure behandelte Silikat wie auch die herausgelöste und wieder ausgefüllte Tonerde wirksam. Eine weitere interessante Beobachtung war, dass bei der Herstellung der Säure-behandelten Kontakte vorteilhaft 3-wertige Materialien herausgelöst werden, wobei dann die Kontakte gute Ergebnisse geben, während Heranzüchten von 2-wertigen Materialien keine guten Kontakte gibt. Dies wurde bestätigt durch Versuche mit 3- und 2-wertigen Eisen.

Mg-Silikate: Eine andere Reihe von Kontakten wurde mit Si-Mg entwickelt, und zwar im Verhältnis 2:1 oder 1:1  $\text{SiO}_2:\text{MgO}$  (gewichtsmässig). Es wurden jedoch auch andere Verhältnisse untersucht. Die Herstellung wurde ähnlich wie bei den Al-Silikaten sowohl auf dem Gel- wie auf dem Sol-Wege durchgeführt. Sol-Kontakte waren etwas aktiver, wobei die Säure-Konzentration beim Füllen etwa  $\frac{2}{10}$  normal ist. Diese Kontakte vertragen etwas höheren Durchsatz. Insgesamt ist aber die Leistung und die Lebensdauer beider Kontaktarten etwa gleich. Die Mg-Kontakte sind wegen des billigen Ausgangsmaterials (Mg-Chlorid) interessant. Die Gasbildung mit Mg-Kontakten ist bei  $\text{C}_3$  und  $\text{C}_4$  kleiner, während die Bildung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  etwa gleich der der früher erwähnten Kontakte ist. - Über die Herstellung der Mg-Kontakte siehe nächste Seite. - Über die Fällung des Si wurde mitgeteilt, dass praktisch alles Si aus dem Wasserglas gefällt wird.

Von Dr. Michael wurde erwähnt, dass anstelle von Al auch Borsäure verwendet werden kann. Diese Arbeitsweise ergibt ähnliche aktive Kontakte, die aber wegen des Preises der Borsäure teuer sind.

### Herstellung von Mg-Silikat-Kontakt:

---

(mitgeteilt den Herrn Mansfeld, Roberts und Marschner 19.1.39)

1 Liter Wasserglaslösung (28%  $\text{SiO}_2$ , 7,8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , spezifisches Gewicht ca. 1,37) wird mit 6 Ltr. Wasser verdünnt.

Dann werden 0,6 Ltr. konz. Salzsäure (38%-ig) rasch hinzugefügt, wobei ein Sol entsteht, das ca. 0,3 normal überschüssige Säure enthält.

Dann werden 2 kg  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in ca. 1 Ltr. Wasser gelöst und die Lösung dem Sol hinzugefügt. Das Mg-salzhaltige Sol wird 2 Tage stehen gelassen, wobei es zu einem Gel erstarrt. Dann wird durcheinander gerührt und 1 Ltr. konz. Ammoniak hinzugefügt. Das Ammoniak ist im Überschuss. (Die Fällung mit Ammoniak kann ohne Einbusse an Aktivität auch sofort nach der Mg-Salzzugabe geschehen.) Nach der Ammoniakzugabe bleibt das gefällte Gel mindestens 2 Stunden stehen und wird dann abgesaugt und gewaschen, das Waschwasser läuft rasch durch.

Es werden pro 1 kg Kontakt roh geschätzt 100 Ltr. Waschwasser benötigt. Der gewaschene Kontakt wird im Trockenofen zuletzt bei  $200^\circ\text{C}$  getrocknet. Der getrocknete Kontakt wird gepulvert und nach Zusatz von 1% Graphit und von etwas Wasser gepillt.

### Kontaktherstellung Leuna.

Dr. Herold und Dr. Kauffmann erwähnen, dass Leuna, abgesehen von den Arbeiten mit Si-Tetrachlorid, ähnliche Wege beschritten hat. In letzter Zeit wurde sowohl das Si wie das Al getrennt gefällt, und zwar das Si bei einem  $pH$  zwischen 3 und 5, das Al bei höheren  $pH$ -Werten (Aluminat). Die Fällung aus sauren Salzlösungen gab weniger gute Kontakte. Die getrennt gefällten Gole wurden dann gemeinsam in der Kugelmühle feucht vermahlen.<sup>1)</sup> Die beste Lebensdauer gaben stückige Kontakte und nicht Pillen. Das Verhältnis Si:Al wurde meistens ziemlich hoch gewählt, am besten bewährten sich noch Kontakte im Houdry-Bereich (5:1). Bei höherem Si-Gehalt gibt es weniger trockenes Gas und mehr  $O_3$  und  $O_4$ . - Für Mg-Si-Kontakte gibt Dr. Herold an, dass Leuna etwas tiefere Temperaturen hat als Dr. Schneider. Bei Erdöl sind diese Kontakte weniger gut, dagegen günstig bei Fischer-Öl. Bei Erdöl musste die Temperatur erhöht werden. Dr. Schneider hat bei Erdöl auch bessere Resultate.

<sup>1)</sup> Diese Herstellungsweise gab die beste Reproduzierbarkeit der Kontakte.

Kontaktherstellung und Kontaktfestigkeit bei der Kellogg.

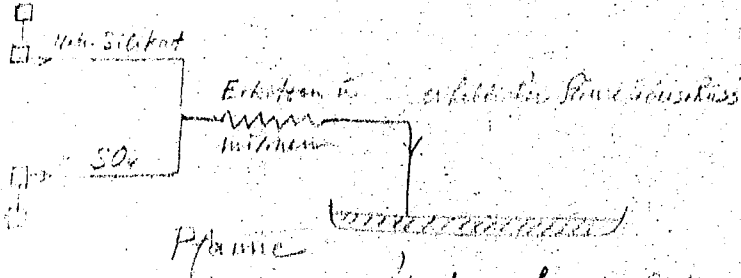
Mr. Keith erwähnte schon früher, dass die Korngrösse des Stückkontaktes beim Gebrauch auf etwa 1,5 mm kommt und dass sich dabei viel Staub bildet. Bei dieser Korngrösse beträgt der Druckabfall 0,21 Atm./Meter. Die Leistung der Apparatur ist infolgedessen durch den hohen Kontaktwiderstand beschränkt, ausserdem ergibt sich ein ständiger Verlust, da die Umwandlung in Staub ungefähr  $\frac{1}{3}$  - 1% je Durchgang beträgt. Er bat um Vorschläge, wie der Kontakt wieder in Stücke zurückverwandelt werden könnte.

Dr. Pier und Dr. Free schlugen vor, evtl. mit Zusätzen von frischem Kontakt und Phosphorsäure zu arbeiten; letztere würde voraussichtlich bei geringen Mengen nichts schaden.

Mr. Keith fragte nach dem festesten Kontakt. - Bei uns Si-Al etwas fester als Si-Mg, der jedoch auch beim Fahren und Rosten fester wird. Die Herstellung des Kellogg-Kontaktes ist nach Mr. Keith auf Seite 18 zusammengestellt.

Da Mr. Keith sehr grosses Interesse daran hat, dass die Frage der Rückverwendung des Kontaktstaubes und der Einfluss der Herstellungsweise auf die Festigkeit des Kontaktes untersucht werden, schlägt Dr. Pier vor, hierzu eine grössere Kontaktprobe des Kellogg-Kontaktes herzusenden.

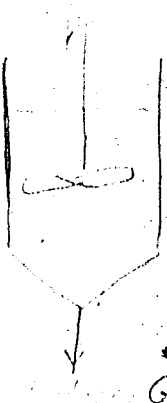
Kontakt oder Kolloid Si + wasserhaltige Al  
von Wm. Kestl angegeb.



Nachtrocknen bei 67°C

(es zeigen sich auffällige Haarrisse  
bei Gel.)

Erhalten in erhalteter Formierschüss  
3 Stellen bei 265°C  
Gel platzt in große glasige Stücke  
(Bei Anwendung von ca 67°C ent-  
steht dagegen feiner Schnee.)



7-8 mal mit H<sub>2</sub>O waschen  
dann Zugabe von unter 1% Al-Sulfat  
Rühren,  
Waschen,  
Trocknen feuchter Kontakt.

Korngröße stellt sich im  
Gebrauch auf 17 Mesh am  
(unter 1.5 µm Körner)

Technische Apparatur:

Mr. Keith skizziert einen Ofen zum katalytischen Cracken, wie er in der Anlage "Landaroy" verwendet werden soll (siehe Fig. 1, Seite 20). Der Apparat besteht aus 5"-Rohren (125 mm), die von hoch 1,8 - 4,25 m mit Kontakt gefüllt sind und von aussen beheizt werden können. Die Höhe des Kontaktes ist durch die Länge von Einfüllröhrchen bedingt. Kontakt und Gasöl gehen im Gleichstrom wegen des hohen Druckabfalles. Die Ausschleußvorrichtung ist nicht besonders gekennzeichnet (siehe auch Bericht der Kellogg).

Im weiteren gibt Mr. Keith einen Vergleich der Leistung der Kellogg-Kontakte gegen Superfiltrol der Standard, nachdem Dr. Harold bemerkt hatte, dass die Kellogg-Kontakte nicht wesentlich besser sind als die natürlichen Kontakte. (Houdry verwendet 3:1 bis 8:1, Kellogg 100 Si : 1 Al). - Mr. Keith gibt das zu. Kellogg macht etwas mehr Butan, aber viel weniger Koks als die natürlichen Bleicherden, und dies ist auch ein Grund, warum er möglichst den besten Kontakt der I.G. haben möchte.

Vergleich Superfiltrol mit Kellogg-Kontakt.

Ausgangsprodukt: East Texas light Virginia Gasöl.

	<u>Jersey Superfiltrol</u>	<u>Kellogg</u>
Gas	?	?
Benzin	40 Vol.%	36 Vol.%
Butan-Überschuss	7	9
Kreislauföl	53,5	53,5
Koks	3,7	2,5

Das Gas enthält viel Propylen, Propan und Butylen

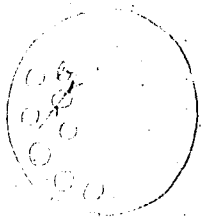
Nach der Polymerisation:

Benzin	42,2%	43,7%
Oktanzahl M.M.	79,5	81,5

Katalysatorkontakt  
Ersucht. Patent 17/11/29  
000458  
Lachmann & Co.

751

Gasöl



Füllhöhe  
a

Heizung

Rohr φ 6 = 5" (125 mm)  
Längeder Kontaktzone  
4,25 m - 1,8 m je  
nach Längesöl  
Füllhöhe a

Heizung  
b

Produkt  
Ausstoß

Siebzone

Austragszone

Anstrag  
Schlüssel

Ofen für  
bewegten Kontakt  
Sk für Anlage Brandenburg  
nach Mr. Kott

Mr. Keith bemerkt dann weiter, die Versuchsanlage der Anglo Iranian Oil Co. sei als reine Versuchsanlage aufzufassen. Kellogg ist noch unsicher über den Kontakt und will daher von der I.G. und von der Standard Oil of New Jersey die günstigsten Kat.-Vorschläge erfahren.

- - -

Abgrenzung der Patentgebiete:

Dr. Herold fragt, wie nach Auffassung von Dr. Pier und Ludwigshafen das Patentgebiet abgegrenzt wird.

Göhre: ganz reine Kontakte  $SiO_2 : Al$

$< 3,5 : 1$

$> 5 : 1$

ferner  $SiO_2 + Al_2O_3 < \text{als } 90\%$

$FeO > 3\%$

In England liegt die Sache etwas anders. Der grösste Teil der natürlichen Erden fällt unter Houdry (siehe besondere Zusammenstellung Dr.Göhre-Patentabteilung auf Seite 22).

Dr. Herold bemerkt: die natürlichen Erden sind zäher, lassen sich gut pillen und sind fester, aber sie sind weniger aktiv.

Dr. Kauffmann bemerkt, dass auch Versuche mit Mn-Salzen neben Mg-Salzen vorliegen. Die mit Mg behandelten Erden sind entgegen den natürlichen Erden gegen Wasserdampf empfindlich. - Diese fallen aber nach Dr. Göhre zum grössten Teil in das Houdry-Gebiet.

Ebenso fällt reine Terrana auch unter Houdry, unsere aktivierte dagegen nicht.

Dr. Pier hebt nochmals hervor, dass bei unseren synthetischen Kontakten die Regenerationstemperatur 250-300°C höher liegen darf als bei den natürlichen Erden (die Kellogg verwendet 650°C).



Kontakte, die ausserhalb des Schutzbereichs von Houdry liegen.

A) Amerika: (AP 2 078 945)

- 1.) ganz reine, aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehende Katalysatoren, die keine anderen Metallverbindungen enthalten, wobei das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$

kleiner als 3,5 : 1

oder grösser " etwa 5 : 1 ist.

- 2.) Solche  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltende Katalysatoren, die noch andere Metalloxyde enthalten und folgende Eigenschaften aufweisen:

a)  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  weniger als 90%

oder b)  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kleiner als 3,5 : 1

oder c) FeO-Gehalt grösser als 3%, wobei  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grösser als etwa 5 : 1 ist.

B) England: (EP 416 025)

- 1.) Reine aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehende Katalysatoren in jedem Verhältnis.

- 2.)  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltende Katalysatoren, die noch andere Metalloxyde enthalten und folgende Eigenschaften aufweisen:

a) FeO-Gehalt mehr als 3%

oder b)  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kleiner als 3,5 : 1.

Besprechung am 18.1.1938

Anwesend auch Herr Toula.

Fortsetzung: Katalytisches Kracken.

Mr. Asbury machte Angaben über einen Vergleich von katalytischem Reforming in Gegenwart von Wasserstoff gegenüber thermischem Kracken. Ausgangsmaterial: West Texas Gasöl.  
Damit ergaben sich folgende Werte:

	Katalytisches Reforming in Gegenwart von Wasserstoff	Thermisches Kracken
Ausbeute Vol.-%	82	82
Roid Dampfdruck lbs./sq.in.	11	11
Oktanzahl Motor-Methode	82,6	76,7
∑ Polymer	1,8	3,2
Gas	17,3	15
Benzin: % - 70°C	18	14
% - 100°C	32	25
C <sub>4</sub> -Überschuss	1,3	-
Kontakt	Chrom auf Al-Oxyd	
Druck Atm.	14	50
beste Oktanzahl ohne Pb	85,9	
SOD Oktanzahl mit 3 com Pb	98,2	

Weiter bemerkt Mr. Asbury hierzu, dass sie eine Erhöhung der Kontaktwirksamkeit in Gegenwart von H<sub>2</sub>S festgestellt haben; Dr. Pier fragt, ob auch hinsichtlich der Oktanzahl. Mr. Asbury sagt ja, nimmt es an; dies ist aber nicht im Bericht angegeben.

Im weiteren gibt Dr. Free einen Vergleich zwischen Si-Al, Superfiltröl und Si-Mg-Kontakt mit Elwerather Gasöl.

Tabelle 7.

Versuche mit gebrauchtem Kontakt (50-100 Perioden gefahren)  
mit Elwerather Gasöl.

Anfangsmaterial: spezifisches Gewicht : 0,850  
Anilinpunkt : 60°C  
Siedekurve: Anfangsiedepunkt: 202°C  
-----  
% -250°C : 36  
% -300°C : 73  
% -350°C : 95

<u>Fahrbedingungen:</u>	460° C	460° C	460° C
Temperatur	460° C	460° C	460° C
Durchsatz Vol./Vol./Std.	1	1	1,4
Dauer	1 Stunde	1 Stunde	1 Stunde
Katalysator	Si:Al=2:1 Pillen	Superfiltröl Pillen	Si:Mg=oa.2:1 Pillen
Gew.% Benzin	} 37,2	} 32,2	38,5 <sup>1)</sup>
" % O <sub>4</sub>			3,7
Vol.% (bez.auf Einspr.) Benzin + O <sub>4</sub>	43,0	37,5	49,5 <sup>2)</sup>
Gew.% Rückstand	57	61,0	50,6
Gew.% Gas	0,9	1,5	1,2
Gew.% Koks + Verlust	4,9	5,3	6,0
<u>Benzin:</u>			
spezifisches Gewicht	0,766	0,762	0,732
Anilinpunkt	27,5° C	38° C	35° C
Oktanahl Motor-Methode	78 <sup>3)</sup>	77 <sup>3)</sup>	75 <sup>3)</sup>
Jodsahl	63,1	63,7	60,0
<u>Krackrückstand:</u>			
spezifisches Gewicht	0,854	0,850	0,870
Anilinpunkt	51° C	51,5° C	45° C
Jodsahl	11,4	13,0	19,5
Vergasung, bezogen auf Benzin stabilisiert + Vergasung	18,1%	16,3%	11-12%

1) stabilisiert 10 %

2) nicht stabilisiert

3) 10 %

Am 19.1.39 wurden den Herren Roberts, Marschner und Mansfeld noch folgende ergänzende Angaben gemacht:

Tabelle 8

Vergleichversuche mit East Texas- und West Texas-Gasöl  
mit Si-Tonerde-Kontakt.

	<u>East Texas Gasöl</u>	<u>West Texas Gasöl</u>
<u>Einspritzprodukt:</u>		
spez. Gewicht	0,860	0,876
Anilinpunkt	77,8°C	66°C
Siedebeginn	265°C	263°C
% -350°C	84	80
Temperatur	460°C	460°C
Durchsatz Vol./Vol./Std.	1	1
Dauer	1 Stunde	1 Stunde
Katalysator	Si-Al	Si-Al
Gewichts-% Benzin	33,9	31,1
" -% C <sub>4</sub>	5,7	6,3
" -% Rückstand	52,5	54,8
" -% Gas	2,2	2,0
" -% Koks + Verlust	5,6	5,8
<u>Benzin:</u>		
spez. Gewicht	0,732	0,740
Anilinpunkt	34,8°C	31°C
Oktanzahl (Mot.Methode)	79/88	77,5/82
Jodzahl	73,4	68,4
<u>Rückstand:</u>		
spez. Gewicht	0,876	0,890
Anilinpunkt	66°C	53,5°C

Einige Kontaktfragen.

Mr. Keith fragt nach der Temperaturbeständigkeit der Solkontakte. - Diese wird mit 800°C als obere Grenze angegeben, normal 750°C. Erreichung dieser Temperaturbeständigkeit ist sicher für Sol-, dagegen nicht sicher für Gel-Kontakte.

Weitere Frage Keith. Das Verhältnis von Si:Mg wird im Gelkontakt durch die beim Imprägnieren zugegebene Menge des Aktivators bestimmt.

Auf die Frage, wie sich die Benzinausbeute mit der Zeit ändert, gaben Dr. Pier/Dr. Free an; wenn statt 1 Std. Versuchsdauer wie in Tabelle 7 angegeben nur 1/2 Std. gefahren wird, so ändern sich die für Gew.% Benzin in dieser Tabelle angegebenen Zahlen von 37,2 auf maximal 45, von 32,2 auf 40 und von 38,5 auf 45 (ohne O<sub>4</sub>). - Mr. Keith meint, die wirklich erreichten Oktanzahlen nach Houdry seien niedriger als die in den Veröffentlichungen angegebenen. Er erwartet bei höhermolekularem Paraffin um so höhere Oktanzahl und gibt z.B. an für Abadan Paraffin Oktanzahl 82, für Paraffin-Destillat O.Z. 72-73. - Hierzu meint Dr. Pier: Die Oktanzahl hängt bei nicht stockenden Paraffinölen nicht stark von der Siedekurve ab.

Dr. Free: Bei Fischer-Öl wurde gefunden, dass die hochmolekularen Paraffine gute Oktanzahlen geben: bis 80, dagegen niedrige Paraffine niedrige Oktanzahlen: 54.

Mr. Asbury: Die Standard hat bei ziemlich Paraffinreichen Ausgangsprodukten (Paraffindestillat) keine Unterschiede in der O.Z. bei verschiedenen Fraktionen gefunden. Die Standard ist z.B. mit Si-Tonerde bei 410°C gefahren bei 1,5 Durchsatz, 1/2 Std.-Periode, Konzentration 45; hierbei war die O.Z. noch gut.

Dr. Pier zeigt 4 Kontaktproben, darunter: GOC 12, Si-Al-Sol und Si-Mg.

Mr. Keith fragt nochmals, ob der Kontaktstaub wieder gepillt werden kann. - Dr. Pier meint, der Kontaktstaub müsste irgendwie zum Quellen gebracht oder durch Zusatz von Frischkontakt bildsam gemacht werden. Die von uns verwendete Konzentration des Wasserglases ist 27%-ig, das Wasserglas wird im Verhältnis 1:6 verdünnt (Dr. Schneider, Seite 15).

Mr. Keith möchte 5 kg Si-Al- und 5 kg Si-Mg-Kontakt.

Mr. Asbury erbittet für die Standard 4 Ltr. Si-Mg-Kontakt.

Ferner fragt Mr. Keith zum Anfahren der Krackanlage 25 t und den laufenden Kontaktbedarf an. Pillengröße 4 mm. Dr. Pier kann die Pillkosten nicht sofort angeben wegen der Schwierigkeit des Verschleisses der Pressen.

Mr. Asbury erwähnt die Versuche der Standard mit der Strang-Presse. Beim Hydrierkontakt 6434 verwendet die Standard ständig die Strang-Presse und erreicht praktisch dieselbe Festigkeit wie beim Pillen. Um die Laboratoriumsversuche möglichst den großtechnischen Bedingungen anzupassen, fragt Dr. Pier, wie weit jetzt die Technik bei Kellogg entwickelt sei. - Mr. Keith meint, es sei ein wenig zu früh, diese Frage jetzt schon zu beantworten. Für die Behandlung von 10-20 000 barrel/Tag = 1590-3180 m<sup>3</sup>/Tag Gasöl kommen 3 Ausführungsformen infrage:

- 1.) fest angeordneter Kontakt
- 2.) pulverisierter Kontakt
- 3.) bewegter Kontakt (wie Llandarcy-Anlage).

Über die Ausbeuten besteht zwischen Kellogg und der Standard noch keine Einigkeit. Mr. Keith erwartet z.Zt. noch keine grössere Ausbeute beim katalytischen Kracken bei Gasöl gegen thermisches Kracken. Die Frage bei schweren Rückständen ist noch offen. - Mr. Roberts glaubt, dass mit grösserer Ausbeute bei gegebener Oktanzahl gerechnet werden kann. Er nennt O.Z. 65 beim thermischen und O.Z. 85 beim katalytischen Kracken bei gleicher Ausbeute. - Mr. Asbury erwartet etwas bessere Zahlen. Bei schweren Ölrückständen werden beim katalytischen Kracken bessere Ausbeuten gegen thermisches Kracken erwartet.

Es stellt sich bei der weiteren Diskussion heraus, dass die Kellogg sowohl als die Standard und Indiana hauptsächlich daran interessiert sind, ein gutes Aufarbeitungsverfahren für die schwersten, bei der Destillation oder beim Kracken anfallenden Fraktionen des Erdöls zu finden.

Mr. Keith führt aus, es werde wenig "straight run Gasöl" mehr gekrackt, dieses werde vielmehr in zunehmendem Masse als Dieselöl oder furnace-oil verwendet. Für ein normales East Texas-Rohöl gibt er z.B. folgende Verteilung an:

Leichtbenzin	: 15%	
Schwerbenzin (Siedegrenzen 120-200°C)	: 20%	wird reformiert
Leuchtöl	: 8%	gelangt meist zum Verkauf
Gasöl	: 15%	(Endpunkt 345°C)

übrig bleiben 42% Rückstand, die dann gekrackt werden müssen.

Bei Venezuela beträgt der Rückstand 92% des Rohöls.

Die Anglo-Iranian destilliert schärfer; sie erhält 38% Rückstand und hat keinen Markt für Kerosin.

Für Venosuela Lago-Öl gibt Mr. Asbury an:

Benzin	: 6%
Gasöl	: 20%
schweres Destillat:	9%
Rückstand	: 65%

Mr. Keith betrachtet nun die mögliche Behandlungsweise der 42% Rückstand aus East Texas Rohöl. Beim Destillieren verdampfen nur 80% und 8% Pech bleiben zurück. Das Destillat gibt beim Kracken 40% Benzin, dazu kommt dann das Benzin vom Reforming. Die 8% Pech werden als wertlos und Verlust angesehen.

Als zu betrachtende Arbeitsweise zur Behandlung der 42% Rückstand nennt Mr. Keith weiter:

- 1.) Visbreaking und das Gasöl kracken
- 2.) Verkoken " " " "
- 3.) Delayed coking (d.h. vollständiges Verkoken im Soaker auf Koks + Destillat) (manchmal wird auch ein Teil des Gasöls weggenommen)

Zu 1.): Visbreaking bei 40% Rückstand von spez.Gew. ca. 1,000 ergibt:

50% Benzin
40% Fuel-oil
10% Gas

Zu 2.): Verkoken nach Dubbs ergibt:

67-68% Benzin
kein Fuel-oil
22-23% Gas
Rest Koks.

Keines der beiden Verfahren ist der Raffinerie erwünscht, da bereits zu viel Brennstoff und fuel-oil vorhanden. Erwünscht wäre, dass nur Gasöl gemacht wird, ohne dass fuel-oil und Koks entsteht.



Mr. Keith bemerkt noch, dass das Gasöl, das beim Visbreaking und beim Verkoken anfällt, für katalytisches Kracken nicht so gut geeignet ist wie das ungekrackte Gasöl. Er sagt daher, es würden 2 Probleme vorliegen:

- 1.) Behandlung des ungekrackten Gasöls von Rückstand
- 2.) " " Gasöls nach dem Visbreaking.

Dr. Pier schlägt vor, die Gasöle könnten leicht aufhydriert und dann gekrackt werden. Dagegen meint Mr. Keith, bei einem Bensenpreis von nur 5 cts./Gallone sei dies zu teuer. Er spricht nochmals aus, dass er es für erwünscht hält, den ganzen Rückstand über Kontakt zu behandeln, denn mit dem schwarzen Öl sei nichts anzufangen, das Pech sei unverkäuflich und die Ölgesellschaften hofften, dass das katalytische Kracken dazu führt, dass die Fuel-Oil-Mengen verringert werden könnten.

Zum Visbreaking führt Mr. Keith aus:

Beim "Visbreaking" bei 100-400 lbs. = 7 - 28 Atm.  
(Kellogg 14 Atm.) entstehen:

- 10 Vol.% Benzin
- 70 " Gasöl von 192-510°O
- 20 " Pech.

Zum "Kracken" wird noch bemerkt, dass es zur Zeit nicht wirtschaftlich erscheint, weniger als 40% pro Durchgang zu Kracken. In England sei die Lage jedoch anders.

Dr. Pier fragt noch über das Verhältnis von Gasöl zu Benzol. - Hierzu gibt Mr. Keith an: für den derzeitigen Verbrauch.

Benzol : Gasöl

für Europa und den nahen Osten	33	:	25-26	einschl. Kerosin, Dieselöl und Leuchtöl
ein anderes Verhältnis wird angegeben zu	2 1/2	:	1	
die Standard hat jedoch	1	:	1	wobei unter Gasöl auch Destillat, Heizöl und Dieselöl usw. fallen und nur ein kleiner Prozentsatz Cetenzahl 55 hat. Mr. Asbury meint, der Gasöl-Anteil der Standard sei eher noch etwas höher.

bei Indiana ist das Verhältnis	2	:	1
--------------------------------	---	---	---

In USA ist dieses Verhältnis	2	:	1
------------------------------	---	---	---

und die Entwicklung geht in der Richtung	3	:	2
------------------------------------------	---	---	---

Über die Qualität von "domestic fuel" gibt Mr. Asbury an: Manche Ölgesellschaften verwenden strengt run-Gasöl, manche Gemisch mit gekrackten Ölen; der H<sub>2</sub>-Gehalt ist wichtig, sonst verkoken die Brenner. b-Mittelöl vom katalytischen Cracken wäre sehr gut.

Über die Mengenverhältnisse, die auf dem Markt sind, kann nichts angegeben werden, da die einzelnen Ölgesellschaften ganz verschiedene Öle für den Zweck anbieten, Standard Oil Co. of Ind. s.B. Virginia + Crackgasöl, Shell nur Virginia.

Die Cetenzahl ist nicht allgemein als Gütezeichen anzunehmen, hohe Cetenzahlen entsprechen auch hohen Stockpunkten; hochwertige Dieselöle haben Endpunkt 330-340°C, Mr.Keith: 370°C.

Die Patentlage beim Visbreaken und bei der Destillation sei ähnlich verzweigt wie beim Kracken, meint Mr. Keith. Patente wurden jedoch in Amerika auf diesem Gebiet nicht beachtet.

Zum "Koken" bemerkt Mr. Keith: Wir erzeugen Bensin und Destillatgasöle. Unter Gasöl wird drüben alles Destillatöl verstanden von Kerosin bzw. schwersten Ölen, wenn es nur Destillat ist.

Houdry hat nach Mr. Keith ein Verfahren zum katalytischen Visbreaking und arbeitet dann mit dem Gasöl von den 40% Rückstand. Das katalytische Visbreaking sei im Grossen von Houdry noch nicht ausgeführt.

Mr. Asbury erwähnt Versuche der Standard zum Visbreaking von getopptem Lago-Oil über Bimsstein mit Dampf; dazu wird das amerikanische Lago-Oil nach Abtoppen von 6% Bensin genommen. Einen Vergleich dieser Arbeitsweise mit dem thermischen Kracken zeigt folgende (Nach Angabe Asbury war Superfiltrol zu aktiv.)

Tabelle 9

	<u>Visbreaking über Bimsstein mit Dampf</u>	<u>thermisches Kracken</u>
Gas	5,5	3,0
Bensin	48,3	31,0
Gasöl	46,2	50,0
Pech	0	18
Koks	8	0
Oktanzahl	76	71

Bei diesem Visbreaking wird Öl von oben in eine mit Bimsstein gefüllte Kolonne eingeführt, unten wird Dampf eingelassen, welcher die leichten Produkte nach oben im Gegenstrom zum Öl mitnimmt (Bericht Standard 25.11.38: Vergleich von GOC 12 mit Bimsstein).

Druckdestillation:

Dr. Pier erwähnt unsere Versuche zur Druckdestillation bei 5-10 Atm. mit Kontaktzugabe ~~bei wenigen Atmosphären (5-10)~~ und darauffolgender Entspannung in Entspannungsgefäße oder Kolonnen mit Dampfzugabe oder anderen Trägern; dies gibt z.B.

bei Reitbrooköl: 9% Rückstand und 91% Destillat,  
während Propan : 26% Rückstand

gibt.- Dieser Rückstand von 9% bei der Druckdestillation lässt sich noch in 50% Propanasphalt und 50% Öl

aufteilen. - Ebensoviele Rückstand -9%- geben (Venezuela) Quiriquire- und Albanisches Öl.

Das Destillat (91%) lässt sich noch auf Schmieröl verarbeiten, wobei der V.I. der niederen Schmieröle im wesentlichen erhalten bleiben kann. Durch schwaches Aufhydrieren wird 90% Benzin und Dieselöl mit Cetenzahl 50 erhalten. - Der Kontakt bei der Druckdestillation ist billig.

Mr.Keith meint, alles, was dazu beiträgt, Fuel-Oil und Pechanfall zu vermindern, ist wichtig.

Bemerkung: Am 19.1. rief Mr. Mansfield von der Kellogg Co. Herrn Dr.Peters an und bat um weitere Informationen über Druckdestillation, da die Kellogg grosses Interesse an der Behandlung der Rückstände (42%) nach diesem Verfahren habe, um die Öle dann ohne vorherigen grossen Verlust an Pech dem katalytischen <sup>K</sup>racken unterwerfen zu können.

Dr.Peters teilte mit, dass unsere Arbeiten noch im Gange seien, sodass er im Augenblick nichts sagen könne, dass aber später weitere Mitteilungen gemacht werden könnten.

Besichtigung am 18.1.1939 nachmittags  
anlässlich der Besprechungen über  
katalytische Dehydrierung und katalytisches Kracken.

---

Es waren folgende Herren anwesend:

Roberts	Standard Oil Co. of Indiana
Marschner	" " " " "
Dr. Simon	I.G. Ludwigshafen, Hochdruckversuche
" Donath	" " " "
" Free	" " " "
" v.Füner	" " " "
" Peters	" " " "

---

Es wurden gezeigt:

In der Kleinapparatur Versuche über Dehydrierung von Erdöl-Benzin mit Ni-W-Kontakt bei 50 Atm. mit Wasserstoff und ein Vergleichsversuch mit Stickstoff (Ofen 8 und 11) und ein Gaskreislaufofen (515). Anschliessend wurden die Krackversuche von Dr. Free besichtigt.

19.1.1939  
-----

Im Anschluss an die Besprechungen über katalytisches Dehydrieren und katalytisches Cracken am 17. und 18.1.39 hatten die Kellogg und die Standard Oil Co. of Indiana noch einige Fragen, die am 19.1.1939 vormittags in Lu 558 besprochen wurden.

Anwesend waren folgende Herren:

Roberts	Standard Oil Co. of Indiana
Marschner	" " " " "
Mansfeld	Kellogg Co.
Dr. v. Fünser	I.G. Ludwigshafen, Hochdruckversuche
" Free	" " "
" Schneider	" " "
" Peters	" " "

Es wurden Einzelheiten über Zusammensetzung und Herstellungsweise des  $MgO SiO_2$ -Kontaktes (Schneider), des Ni-W-Dehydrierkontaktes (v. Fünser, altes Rezept aus  $WO_3 + NiO_3$ ) mitgeteilt, und Vergleichszahlen für katalytisches Cracken von West-Texas- und East-Texas-Gasöl mit  $Al_2O_3 SiO_2$  Kontakt gegeben (Free). Über die Zusammensetzung der Gase bei der Dehydrierung mit NiW wurden ebenfalls Angaben gemacht. (Die betreffenden Mitteilungen sind in den Besprechungsbericht vom 17./18.1.39 aufgenommen.)

Herr Dr. Pier hat der Kellogg Co. und Indiana die Zusendung von je 5 Ltr. Ni-W-Dehydrierkontakt für Vergleichsversuche zugesagt. Sollte sich die Ausfuhrgehmigung verzögern, so ist der Versand über die Standard Oil Co. of New Jersey in Aussicht genommen.

Free  
Pier