

Erster Bericht

000970

über Versuche zur katalytischen Spaltung in
der LT - Versuchsanlage.

Das Ziel der im Hauptlaboratorium der Ruhrchemie durchgeführten Versuche zur katalytischen Spaltung war, die gesamten über 150°C bzw. über 100°C siedenden Primärprodukte der Fischersynthese hauptsächlich zu ungesättigten, möglichst verzweigten, niedrig siedenden Anteilen wie C₃-, C₄-, C₅-Kohlenwasserstoffen aufzuspalten. Durch Polymerisation dieser Spaltprodukte und anschließende Hydrierung sollte so eine möglichst hohe Ausbeute an Fliegerbenzin erreicht werden. Das bedeutete aber, daß die katalytische Spaltung anders durchgeführt werden mußte, wie es bei den von amerikanischen Firmen entwickelten Spaltverfahren üblich ist, bei denen man ähnlich wie bei thermischen Crackprozessen bestrebt war, primär eine möglichst große Ausbeute an Spaltbenzin zu erzielen. Nach diesen Verfahren ist es beim Einsatz von Fischerprodukten nicht möglich, in nennenswerter Menge Benzine der Qualität zu erzeugen, wie sie für Flugmotoren benötigt werden.

In Versuchen, die zunächst im Laboratorium und später auch in einer kleinen halbtechnischen Versuchsanlage (Reaktor mit etwa 40 l Kontaktraum) durchgeführt wurden, wurden die wichtigsten Versuchsbedingungen festgelegt, die zur Lösung der gestellten Aufgabe führten. Über diese Versuche, die immer wieder durch die damals vordringlicheren Aromatisierungsversuche unterbrochen werden mußten, ist in einem "Vorläufigen zusammenfassenden Bericht über katalytisches Cracken" vom 17. November 1939 berichtet worden.

In Laboratoriumsversuchen, die unter der Leitung von Dipl.-Ing. Stuhlpfarrer ausgeführt wurden, wurden außerdem verschiedene natürliche sowie eine Reihe von synthetischen Kontakten auf ihre Eignung als Spaltkatalysatoren geprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den bei-

000971

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 2 1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>den Berichten über "Die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen" vom 31. Mai 1940 und vom 20. Juni 1941 zusammengefaßt.</p> <p>Da das Verfahren der katalytischen Spaltung, wie es von uns entwickelt worden ist, in den wichtigsten technischen Punkten sehr große Ähnlichkeit mit unserem Aromatisierungsverfahren hat, bestand nun die Möglichkeit, nach dem vorläufigen Abschluß der halbtechnischen Aromatisierungsversuche in der LT-Versuchsanlage im September 1940 auch in dem größeren Maßstabe der LT-Versuchsanlage Versuche zur katalytischen Spaltung durchzuführen. Der eigentliche Prozeß der katalytischen Spaltung ist, wie man beim Vergleich der in diesem Bericht gegebenen Schilderungen mit den Ausführungen der beiden Berichte über "Aromatisierungsversuche in der LT-Versuchsanlage" vom 30. April 1940 und vom 8. Februar 1941 feststellen kann, technisch einfacher als das Verfahren der Aromatisierung. So konnten verschiedene Anlageteile der LT-Anlage wie z.B. Wasserstoffgebläse, Wasserstofftrocknungsanlage, Rauchgaserzeugungsanlage stillgesetzt werden. Andere Einrichtungen, die mit der Aufarbeitung der bei der katalytischen Spaltung anfallenden Produkte zusammenhängen, wie z.B. Druckdestillation Gasolkompressor, sowie die gesamten zur Polymerisation und Hydrierung der Spaltprodukte dienenden Einrichtungen waren indes neu zu beschaffen. Da mit der Herstellung und Montage der neuen Apparate schon in den ersten Monaten des Jahres 1940 begonnen worden war, konnte schon 2 - 3 Wochen nach der Stillsetzung der Aromatisierungsversuche im September 1940 die Versuchsanlage als katalytische Spaltanlage wieder in Betrieb genommen werden. Es sei erwähnt, daß es jetzt nach Auswechseln des Kontaktes im Reaktor jederzeit möglich ist, durch Versetzen einiger Steckscheiben und Wiederinbetriebnahme bzw. Stilllegung einiger Anlageteile die Anlage auf Aromatisierungsversuche umzustellen.</p>		

000972

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 3
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p data-bbox="347 490 802 523">A) <u>Erläuterungen zum Fließschema.</u></p> <p data-bbox="387 537 1148 625">Abb. 1 bringt das Fließschema der LT-Versuchsanlage für die katalytische Spaltung. Der Arbeitsgang ist kurz folgender:</p> <p data-bbox="357 633 1184 1688">Frischeinsatz (z.B. die zwischen 150 und 400°C siedenden Primärprodukte der Fischersynthese) wird vom Tankwagen in den entsprechenden Vorrattank (1) gedrückt, von dort mit dem aus dem Umwandlungsprozentsatz sich ergebenden Anteil an Recycle (aus 2) im Mischtank (3) gemischt und in einen Einsatzmeßbehälter (4) weitergeleitet. Aus diesem Meßbehälter wird die Einsatzmischung mit einer Pumpe (5) über einen Verdampfer (6), auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, zum Reaktor (7) befördert. Gleichzeitig gelangt Wasserdampf, der zum kleineren Teil in das Einsatzprodukt vor dem Verdampfer mit eingespeist wird, zum größeren Teil in die Leitung vor dem Luftüberhitzer eingegeben wird, mit in den Reaktor. Die Produkte passieren den Reaktor von oben nach unten, werden in zwei hintereinander geschalteten Kühlern (8) zum Teil niedergeschlagen und im Kondensat/behälter (9) in Wasser, flüssige und gasförmige Crackprodukte zerlegt. Die flüssigen Anteile werden mit einer Druckpumpe in zwei wechselweise geschaltete Drucktanks (10) gepumpt. Die Crackgase werden nach Messung in einer Gasuhr (11) vom Kompressor (12), der in zwei Stufen bis 35 atü komprimiert, angesaugt. Im Nebenschluß liegt ein Gasometer (13). Das Komprimat der beiden Stufen enthält C₃- bis C₆-Kohlenwasserstoffe. Es wird durch den Druck der zweiten Stufe ebenfalls in die Tanks (10) gedrückt. Das Abgas der zweiten Kompressorstufe passiert zur Gewinnung der in ihm noch enthaltenen C₃-bis C₅-Anteile eine Aktivkohle-Anlage (14) - das Abtriebsgas der A-Kohle geht in die Ansaugung des Kompressors zurück - und verläßt als Endgas (C₁, C₂, H₂) die Anlage. Die in den Tanks (10) gesammelten Produkte werden nun diskontinuierlich in eine Fraktionierung (15) eingesetzt und dort in C₃, C₄, C₅, Benzin I (50 - 100°), Benzin II (100 - 150°) und Recycle</p>		

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtan	G e h e i m !	Hauptlaboratorium																				
		Seite 4																				
1. Bericht Katalt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941. Kg/Mm.																				
<p>(über 150°) zerlegt. Die anfallenden Destillate gelangen über einen kleinen Nachkühler (16) in eine Vorlage (17), aus der sie mit Stickstoffdruck in die entsprechenden Tanks (18 - 22) weggedrückt werden. Der Recycle wird über den Rückstandskühler (23) in einen Tank (2) gepumpt. Von dort wird er, wie oben dargelegt, mit Frischmaterial gemischt, wieder in die Spaltung eingesetzt.</p> <p>Nach Beendigung der Reaktionsperiode (Dauer 40 bis 80 Min.) wird die Zufuhr von Einsatzmaterial durch Abstellen der Einsatzpumpe (5) und Schließen des Ventiles I unterbrochen. Die Dampfzufuhr bleibt zunächst bestehen. Nach 5 Minuten wird dann das Dampfeintrittsventil II geschlossen. Verdampfer (6) und Reaktor (7) sind genügend ausgespült. Gleichzeitig wird Ventil III geschlossen, Ventil IV und Ventil V geöffnet und dann das Luftgebläse (24) eingeschaltet. Die Luft geht durch Luftvorwärmer (25) und Luftüberhitzer (26) zum Reaktor (7) und dann über Ventil V und Luftvorwärmer ins Freie. Nach 15 Min. ist die Kohlenstoffausbrennung beendet. Das Luftgebläse wird abgeschaltet und Ventil IV geschlossen. Durch Öffnen des Ventiles II geht anschließend ein Spüldampfstrom für die Zeit von 2 Min. durch Verdampfer (6), Luftüberhitzer (26) und Reaktor (7) ins Freie. Nun wird Ventil V geschlossen, Ventil I und III geöffnet und die Einsatzpumpe (5) eingeschaltet, die Reaktionsperiode beginnt von neuem.</p> <p>Das Schaltschema ist also folgendes:</p> <table border="1" data-bbox="392 1370 1191 1612"> <thead> <tr> <th></th> <th>Dauer i. Min.</th> <th>Ventile offen</th> <th>Ventile geschlossen</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a) Reaktion</td> <td>40 - 80</td> <td>I, II, III</td> <td>IV, V</td> </tr> <tr> <td>b) I. Wasserdampf- spülung</td> <td>5</td> <td>II, III</td> <td>I, IV, V</td> </tr> <tr> <td>c) Luftbehandlung</td> <td>15</td> <td>IV, V</td> <td>I, II, III</td> </tr> <tr> <td>d) II. Wasserd.- spülung</td> <td>2</td> <td>II, V</td> <td>I, III, IV</td> </tr> </tbody> </table>				Dauer i. Min.	Ventile offen	Ventile geschlossen	a) Reaktion	40 - 80	I, II, III	IV, V	b) I. Wasserdampf- spülung	5	II, III	I, IV, V	c) Luftbehandlung	15	IV, V	I, II, III	d) II. Wasserd.- spülung	2	II, V	I, III, IV
	Dauer i. Min.	Ventile offen	Ventile geschlossen																			
a) Reaktion	40 - 80	I, II, III	IV, V																			
b) I. Wasserdampf- spülung	5	II, III	I, IV, V																			
c) Luftbehandlung	15	IV, V	I, II, III																			
d) II. Wasserd.- spülung	2	II, V	I, III, IV																			

000974

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Höfen	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 5
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

B) Arbeitsweise und technische Daten der einzelnen Stationen der Spaltversuchsanlage.

Bevor die Ergebnisse der in der Spaltversuchsanlage durchgeführten Versuche besprochen werden, sollen vorher die wesentlichsten technischen Einzelheiten der verschiedenen Apparate, wie z.B. Reaktor, Druckdestillation, Kompressor usw., behandelt werden.

1.) Verdampfung und Überhitzung des Einsatzproduktes.

Als Einsatzprodukt diente bei den meisten Versuchen eine zwischen 150 und etwa 400°C siedende Fraktion der Fischersynthese. Infolge des Gehaltes an festen Parafinkohlenwasserstoffen mußten die Tanks 1 und 3, der Einsatzbehälter (4) und sämtliche Rohrleitungen bis zum Einsatzverdampfer (6) mit Dampf geheizt werden. Die Temperatur in den Tanks und im Einsatzbehälter betrug durchschnittlich etwa 40°C. Die Einsatzmenge war je nach der Kontaktbeaufschlagung 70 l/Std. bis etwa 200 l/Std. Zur Kontrolle des gleichmäßigen Einsatzes war nach der Einsatzpumpe Stauscheibe mit Mengenschreiber angebracht. Der Einsatzverdampfer besteht aus einer Rohrschlange, die 45 innere (335 mm Ø) und 45 äußere (450 mm Ø) Windungen besitzt. Das Produkt tritt in die äußere Windungszone von unten ein, durchläuft diese bis oben, wird von dort in die unterste innere Windung weitergeleitet und verläßt den Ofen mit der obersten inneren Windung. Das Rohrmaterial ist zur Hälfte aus Sicromal 8, zur Hälfte aus Chrommolybdänstahl (Typ FF 6 N). Der Rohrdurchmesser ist 25/30 mm, die Gesamtrohrlänge 116 m. Die Rohrschlange, die in der Abb. 1 dargestellten Weise in einem ausgemauerten Ofen angebracht ist, wird von Rauchgasen, die in einer Brennkammer erzeugt werden und im Gleichstrom mit dem Einsatzprodukt strömen, beheizt. Die Temperatur der eintretenden Rauchgase betrug 600 - 700°C. Die

000975

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium Seite 6
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p> Brennkammer hat einen Wistrabrenner, der mit Koksgas und Luft gespeist wird, und besitzt außerdem einen Eintrittsstutzen für Sekundärluft. Die Koksgaszufuhr wird durch einen Kompregler gesteuert, dessen Temperaturfühler im Rauchgasstrom angebracht ist. Die Schaltung ist so, daß ein Teil des Koksgases dauernd strömen kann und nur ein Teilstrom durch den Kompregler beeinflusst wird. Die Temperatur des austretenden, verdampften Einsatzproduktes betrug je nach Wahl der Reaktionstemperatur 480 - 550°C. Die Gefahr einer Aufspaltung im Verdampfer konnte durch Beimischen eines Teiles des zur Reaktion benötigten Wasserdampfes in das Einsatzprodukt vor dem Verdampfer herabgemindert werden. Insgesamt wurden bei der Reaktionsperiode etwa so viel Kilogramm Wasserdampf zugegeben wie Liter Einsatzprodukt eingesetzt wurden. Von dieser Wasserdampfmenge wurden 20 - 30 % mit durch den Einsatzverdampfer geleitet, bei 100 l Einsatzprodukt pro Reaktion also z.B. etwa 30 kg Wasserdampf. Es konnte festgestellt werden, daß unter solchen Bedingungen praktisch keine Aufspaltung des Einsatzproduktes im Verdampfer eintrat. Selbst bei Austrittstemperaturen von 550°C wurde noch kein Crackgas beobachtet. Auch die beiden Destillationskurven des Produktes vor und nach dem Verdampfer unterschieden sich nur unwesentlich. Es ergab sich lediglich eine geringe Neubildung an leichteren Benzinbestandteilen auf Kosten der Paraffinanteile: bis 175°C z.B. siedeten vorher 5 %, nachher 10 %. Dieses Ergebnis ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Aufenthaltszeit des Einsatzproduktes in der gefährdeten Zone (über 450°C) schätzungsweise noch unter 1 sec. liegt. </p> <p> 2.) <u>Überhitzung der zur Regenerierung benötigten Luft.</u> Der Luftvorwärmer (25) ist ein Wärmeaustauscher, in dem sich eintretende Kaltluft mit der aus dem Reaktor austretenden heißen Verbrennungsluft austauscht. Der Luftüberhitzer (26) ist ähnlich gebaut, nur wird hier </p>		

000976

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 7
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

die vorgewärmte Frischluft durch einen in einer Brennkammer erzeugten Rauchgasstrom erhitzt. Die Konstruktion der beiden Austauscher kann aus Abb. 1 ersehen werden. Der Vorwärmer besitzt 108 Rohre von 19/24 mm \varnothing und 1250 mm Länge, der Überhitzer 108 Rohre von 25/30 mm \varnothing und 2000 mm Länge. Das Rohrmaterial ist aus Sichromal 8. In die Brennkammer des Überhitzers wird eine möglichst große Menge Sekundärluft eingeblasen. Die Steuerung des Wistrabrenners erfolgt wie bei der Brennkammer des Einsatzverdampfers durch Kompregler im Nebenschluß. Der Temperaturkühler des Kompreglers mißt die Temperatur des zum Reaktor gehenden überhitzten Gases. Diese Temperatur betrug je nach Wahl der Reaktionstemperatur 480 - 550°C. Die Temperatur der in den Überhitzer eintretenden Rauchgase lag zwischen 500 und 700°C.

Die zur Kohlenstoffverbrennung benötigte Luft wurde bei den ersten Versuchen mit einer Strömungsgeschwindigkeit, gerechnet auf den leeren Raum, von 40 - 60 cm pro Sekunde (das entspricht etwa 400 - 600 m³/h) durch den Reaktor geleitet. Bei diesen Versuchen wurde auch bei der Luftbehandlung die Wasserdampfzufuhr nicht abgestellt, so daß außerdem noch überhitzter Wasserdampf mit einer Eigenströmungsgeschwindigkeit von 20 - 40 cm pro Sekunde die Reaktorfüllung durchströmte. Nach Klärlegung der zwischen Kohlenstoffabscheidung und Reaktionsdauer bestehenden Gesetzmäßigkeiten (vgl. später) war es möglich, die Luftmenge erheblich zu drosseln und die Dampfzugabe bei der Regenerierung ganz abzustellen. Augenblicklich wird mit einer Luftmenge von 200 m³/h gefahren, was einer Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor von ca. 20 cm/sec. entspricht.

Die Zugabe der größten Menge (70 - 80 %) des in der Reaktions- und Spülperiode benötigten Wasserdampfes erfolgt in die Leitung zwischen Luftvorwärmer und Luftüberhitzer. Die Menge wird mit einem 10 mm Hoferventil eingestellt. Ebenso wird der in dem Einsatzverdampfer

000977

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 8
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>eingeebene Wasserdampfanteil (20 - 30 % der Gesamtwasserdampfmenge) durch Einstellen eines Hoferventiles dosiert. Die Absperrung des Dampfstromes bei der Luftbehandlung geschieht durch Schließen des Ventiles II, das z. Zt. noch von Hand bedient wird. Verwendet wird 15 atü Dampf, die Einstellung der gewünschten Menge erfolgt durch Messen des nach dem Produktenkühler anfallenden Wassers.</p> <p>Da das Volumen des bei der Reaktion und Spülperiode durch den Luftüberhitzer strömenden Wasserdampfes der jetzt angewendeten Luftmenge von ca. 200 m³/h fast entspricht, ergibt sich ein gleichmäßiges Arbeiten des Luftüberhitzers, während früher durch die gegenüber der Reaktionsperiode bei der Luftbehandlung sehr hohe Beaufschlagung ziemliche Schwankungen in der Temperatur des zum Reaktor strömenden Gases eintraten, die durch den Kompregler infolge der Trägheit des Erhitzers nicht ganz ausgeglichen werden konnten.</p> <p>3.) <u>Kühlen und Messen der Crackprodukte.</u></p> <p>Das in der Reaktionsperiode den Reaktor verlassende Gemisch von Crackprodukten und Wasserdampf wird in zwei, in der Abb. 1 angedeuteten Weise, schräg gestellte indirekte Kühler (8) von je 10 m² Kühlfläche geleitet. Die beiden Kühler sind Röhrenkühler üblicher Bauweise mit Rohren von 20/24 mm Ø und 3300 mm Länge. Sie arbeiten mit Frischwasser und dürften für die Kondensation und Kühlung der Produkte nicht wesentlich zu groß sein, da erst nach Auswechseln eines zunächst als zweiter Kühler eingebauten 4,5 m²-Aggregates die Temperatur des anfallenden Produktes bei etwa 20°C lag (vorher ca. 30°C).</p> <p>Das Kondensat passiert nach dem Kühler zusammen mit den gasförmigen Anteilen das Absperrventil III, das also im kalten Teil der Anlage liegt, und gelangt dann in den Kondensatbehälter (9), wo die Trennung in Wasser, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe erfolgt. Der Kon-</p>		

000978

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 9
		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p> densatbehälter hat etwa 300 l Inhalt, besitzt zwei in der in Abb. 1 dargestellten Weise angeordnete Wasserstandsarmaturen, von denen die eine die Trennschicht Wasser - Benzin, die andere nach Ablassen des Wassers bis zur festgelegten Nullmarke die Gesamtmenge der angefallenen flüssigen Kohlenwasserstoffe anzeigt. Der Anfall an flüssigen Kohlenwasserstoffen betrug je nach den Versuchsbedingungen etwa 50 - 150 l/h, der Anfall an Wasser etwa 70 - 200 l/h. Das Wasser wird am unteren Ablaßstutzen abgelassen, die flüssigen Kohlenwasserstoffe werden am mittleren Ablaßstutzen mit einer Pumpe in die beiden Drucktanks (10) abgezogen. Dr. Rottig hat das in der Reaktionsperiode anfallende Wasser auf organische Bestandteile und auf Emulsionsbildung mit flüssigen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in einem Bericht vom 6. März 1941 zusammengefaßt. </p> <p> Die in der Kühlergruppe nicht kondensierten gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden in einer Trockengasuhr (11) gemessen. Damit keine Kondensation von noch im Gas vorhandenen C₅- bzw. C₆-Kohlenwasserstoffen eintritt, ist eine Vorheizung des Gases auf ca. 40°C mittels indirekter Dampfheizung eingeschaltet. Die in der Gasuhr festgestellte Gasmenge wird auf Normalbedingungen korrigiert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Gas bei der Temperatur des Kondensatbehälters (ca. 20°C) wasserdampf-gesättigt ist. Der Anfall an gasförmigen Kohlenwasserstoffen betrug je nach den Versuchsbedingungen 7 - 25 nm³/h. </p> <p> Für die Versuchsauswertung wird die im Kondensatbehälter gemessene Literzahl der flüssigen Kohlenwasserstoffe und die mit der Gasuhr festgestellte Menge an nm³ Gas zugrunde gelegt. Von beiden Produkten wird eine Dauerprobe gezogen (die Gasprobe in üblicher Weise mit evakuierter 10 l - Flasche aus der Leitung vor der Gasuhr). Die Fraktionierung der flüssigen Probe ergibt ih- </p>		

000979

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 10 1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p> ren Gehalt an C_5-Kohlenwasserstoffen, Benzin I (50 bis $100^\circ C$), Benzin II ($100 - 150^\circ C$) und Recycle. Die bei der Destillation anfallende Menge an Tiefkondensat (C_3^-, C_4^-, C_5^--Anteile) wird im Verhältnis der in der Anlage gemessenen Flüssigkeits- und Gasmengen mit der Gasdauerprobe gemischt. Durch Fraktionierung und Analyse dieser Gasmischprobe erhält man die Aufteilung in C_1^+, C_2^+, C_3^+, C_4^+, $n-C_4^-$, $i-C_4^-$, C_5^+, $n-C_5^-$, $i-C_5^-$, C_6. Die C_5^--Fraktion, die bei der Destillation der flüssigen Probe anfällt, kann entweder gesondert auf ihren Olefin- und iso-Gehalt untersucht oder aber der Gasmischprobe beigegeben und auf diese Weise erfaßt werden. </p> <p> Zur Aufstellung einer Versuchsbilanz benötigt man ferner noch die Werte für die Kohlenstoffbildung. Sie wurden teils so bestimmt, daß während der Gesamtregenerierzeit ein gemessener Teilstrom der Regenerierluft in Kalilauge geleitet wurde und der Verbrauch an Kalilauge festgestellt wurde, teils so, daß während der 15 Min. dauernden Luftbehandlung 3 Gasmäuse in der Zeit von 0 - 5 Min., 5 - 10 Min. und 10 - 15 Min. gezogen wurden und der CO_2-Gehalt durch Orsatanalyse ermittelt wurde. Nach beiden Methoden ergaben sich übereinstimmende Werte. Die Kohlenstoffbildung errechnet sich dann in einfacher Weise aus der Luftmenge pro Stunde, der Regenerierdauer und dem mittleren CO_2-Gehalt. </p> <p> Die Versuchsauswertungen wurden bisher nur in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Ein Versuch umfaßte in der Regel 20 Reaktionsperioden. Es ist natürlich auch möglich, Bilanzen auf Grund der erzeugten Menge an Akohle-Endgas, Recycle und Einzelfraktionen der Druckfraktionierung aufzustellen. Dazu wäre aber, da die halbtechnische Fraktionierung neben reinen Fraktionen auch noch sogenannte "Zwischenfraktionen" (vgl. Abschn. 5) liefert, die Ausführung einer Reihe von Labordestillationen notwendig, was bei der Beschränkung der Arbeitskräfte kaum durchführbar erscheint. Außerdem hätte die- </p>		

000980

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 11
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>se Art der Versuchsauswertungen den weiteren betrieblichen Nachteil, daß die Dauer des einzelnen Versuches streng mit der Einsatzcharge der Druckdestillation übereinstimmen müßte, und daß die anfallenden Fraktionen für jeden Versuch gesondert aufgefangen werden müßten. Dies ist aber aus Mangel an Tankraum nicht möglich.</p> <p>4.) <u>Aufarbeitung des Crackgases mit Kompressor und Aktivkohle.</u></p> <p>Die aus dem Kondensatbehälter (9) austretenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden nach Passieren der Gasuhr (11) von einem zweistufigen Esslinger Kompressor (12) angesaugt. Im Nebenschluß liegt ein 15 m^3-Gasometer (13). Der Kompressor hat eine Ansaugleistung von 10 bis $15 \text{ m}^3/\text{h}$. Er wird je nach Gasvorrat ein- und ausgeschaltet. Die erste Stufe komprimiert auf 4 - 5 atü, die zweite Stufe auf 18 - 20 atü. In der letzten Zeit wurde der Kompressionsdruck gesteigert, die erste Stufe hatte 6 atü, die zweite Stufe 35 atü. Der Druck der zweiten Stufe wird automatisch durch ein federbelastetes Sicherheitsventil eingestellt, das bei 20 atü bzw. 35 atü Gas aus der zweiten Stufe in die Aktivkohle abbläst. Das Flüssigprodukt der ersten Stufe sammelt sich in zwei Wechsellvorlagen, aus denen es durch Aufdrücken von Gas der zweiten Stufe in einfacher Weise in den Drucktank (10) weggedrückt werden kann. Das Flüssigprodukt der zweiten Stufe wird durch eigenen Druck in Tank (10) abgelassen. Der Flüssiganfall betrug in der ersten Stufe beim Arbeiten mit 4 - 5 atü etwa $7,5 \text{ l/h}$, beim Arbeiten mit 6 atü etwa 11 l/h, in der zweiten Stufe beim Arbeiten mit 20 atü etwa 14 l/h, beim Arbeiten mit 35 atü 17 bis 18 l/h.</p> <p>Das Gas der zweiten Stufe ($8 \text{ m}^3/\text{h}$ bzw. $4 \text{ m}^3/\text{h}$) kann wechselweise in einen der drei Aktivkohletürme (14) geleitet werden. Will man das in diesem Gas enthaltene C_3 restlos gewinnen, so müssen die Türme entsprechend oft</p>		

000981

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium																																								
		Seite 12																																								
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.																																								
<p>umgeschaltet werden. Das Abtriebsgas der Aktivkohle geht in die Leitung zum Gasometer und wird wieder vom Kompressor angesaugt. Da wir bisher in der LT-Anlage noch keine Weiterverarbeitung der C₃-Kohlenwasserstoffe durchgeführt haben, wurden die Aktivkohletürme nur bis zur Sättigung mit C₄, das auch noch zu kleinen Anteilen im Gas der zweiten Stufe enthalten ist, gefahren. Das die Aktivkohletürme verlassende Endgas enthielt also nicht nur C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff, sondern auch noch größere Mengen C₃-Kohlenwasserstoffe.</p> <p>Eine analytische Untersuchung der verschiedenen Kompressorfraktionen wurde zweimal durchgeführt, einmal beim Arbeiten mit den Drücken 4,5 und 20 atü, einmal beim Arbeiten mit 6 und 35 atü. Als Beispiel für die Gaszusammensetzungen seien im folgenden die Analysen der bei 6 und 35 atü gezogenen Proben wiedergegeben:</p> <table border="1" data-bbox="548 1079 1154 1359"> <thead> <tr> <th>Gew. %</th> <th>Ansaug- gas</th> <th>Flüss. 1. Stufe</th> <th>Flüss. 2. Stufe</th> <th>Endgas</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inerte</td> <td>1</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>16</td> </tr> <tr> <td>H₂</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>C₁, C₂</td> <td>7</td> <td>1</td> <td>4,5</td> <td>38</td> </tr> <tr> <td>C₃</td> <td>34</td> <td>17,5</td> <td>46,5</td> <td>33,5</td> </tr> <tr> <td>C₄</td> <td>31,5</td> <td>38,5</td> <td>43</td> <td>12,5</td> </tr> <tr> <td>C₅</td> <td>26</td> <td>40,5</td> <td>6</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>C₆</td> <td>0,5</td> <td>2,5</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table> <p>In <u>Abb. 2</u> sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt, und zwar ist gezeigt, wieviel Gew. % der einzelnen Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Drücken verflüssigt sind. Man erkennt daraus zum Beispiel, daß bei 6 atü (1. Stufe) ca. 80 % des C₅ und C₆, ca. 35 % des C₄ und ca. 15 % des C₃, oder bei 35 atü (2. Stufe) ca. 95 % des C₄ und ca. 80 % des C₃ abgeschieden sind. Außerdem enthält <u>Abb. 2</u> noch eine Kurve, die veranschaulicht, wieviel Gew. % der angesaugten Gasmenge bei verschiedenen Drücken insgesamt verflüssigt sind. Aus dem Verlauf dieser Kurve ist z. B. zu entnehmen, daß bei einem Enddruck</p>			Gew. %	Ansaug- gas	Flüss. 1. Stufe	Flüss. 2. Stufe	Endgas	Inerte	1	-	-	16	H ₂					C ₁ , C ₂	7	1	4,5	38	C ₃	34	17,5	46,5	33,5	C ₄	31,5	38,5	43	12,5	C ₅	26	40,5	6	-	C ₆	0,5	2,5	-	-
Gew. %	Ansaug- gas	Flüss. 1. Stufe	Flüss. 2. Stufe	Endgas																																						
Inerte	1	-	-	16																																						
H ₂																																										
C ₁ , C ₂	7	1	4,5	38																																						
C ₃	34	17,5	46,5	33,5																																						
C ₄	31,5	38,5	43	12,5																																						
C ₅	26	40,5	6	-																																						
C ₆	0,5	2,5	-	-																																						

000982

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 13
		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p> von 19 atü in der zweiten Stufe ca. 60 Gew.%, bei einem Enddruck von 35 atü jedoch schon fast 85-Gew.% der angesaugten Gasmenge als Kondensat abgeschieden werden. </p> <p> 5.) Druckfraktionierung. </p> <p> Da eine Zerlegung der im Crackgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe im Kompressor nicht möglich ist und da außerdem das Flüssigprodukt, das im Kondensatbehälter anfällt, neben Recycle und Benzinkohlenwasserstoffen über 50°C auch noch C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe enthält, werden, wie schon erläutert, Flüssigprodukt des Kondensatbehälters und Flüssigprodukt der ersten und zweiten Stufe des Kompressors zusammen in einen Drucktank (10) gegeben und dann chargenweise in eine Druckfraktionierung (15) eingesetzt und dort in C₃, C₄, C₅, Benzin I, Benzin II und Recycle zerlegt. Die Destillation wird bis zur C₅-Fraktion einschließlich unter Druck gefahren, anschließend dann entspannt und bei Normaldruck weiter betrieben. </p> <p> Die Arbeitsweise der Fraktionierung ist aus Abb. 1 zu erkennen, eine genauere Darstellung bringt Abb. 3. Die Destillationsblase hat 3 250 mm Länge, 1 150 mm l.Ø, faßt etwa 3,2 m³ und ist für einen Betriebsdruck von 25 atü ausgelegt. Sie ist in der in Abb. 3 dargestellten Weise in eine auf Betonfundament aufgesetzte Eisenkonstruktion eingesetzt. Als Wärmeschutz ist sie zunächst von einer 1/2-Stein-starken Wand aus Isoliersteinen umgeben, die nach außen von gewöhnlichem Mauerwerk umkleidet wird. Als Abdeckung nach oben dient Schlackenwolleisolierung. Die Beheizung kann durch 15 atü Dampf (in die Blase eingebaute einzöllige Heizschlange) oder durch Gasfeuerung erfolgen. Zur Gasfeuerung dienen unter der Blase angebrachte zöllige Rohre mit 2 mm Bohrungen. Die Koksgaszufuhr wird durch Kompregler im Nebenschluß gesteuert. Der Temperaturfühler des Reglers ist in der Nähe der Gasflammen unter der Blase angebracht. Es sei </p>		

000983

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 14
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm
<p>erwähnt, daß vor Einbau des Kompreglers ein gleichmäßiges Destillieren infolge der verhältnismäßig starken Schwankungen der Gaszusammensetzung kaum möglich war. Die zur Heizung benötigte Luft wird durch eine einfache Düsenkonstruktion, in der das Koksgas durch die Düse strömt, angesaugt.</p> <p>Die Blase trägt eine Füllkörper-Fraktionierkolonne und einen Dephlegmator. Die Fraktionierkolonne hat 300 mm l.ϕ. Sie ist mit Schlackenwolle isoliert. Auf ein kurz über dem untersten Flansch angebrachtes Sieb ist die Raschigringfüllung aufgegeben. Sie reicht bis kurz unterhalb des zölligen Stützens, durch den der aus dem Sumpf des Dephlegmators kommende Rücklauf wieder in die Fraktionierkolonne zurückgegeben wird. Die Gesamthöhe der Raschigsäule beträgt etwa 4 300 mm. Zunächst waren Steinzeugringe 25 x 25 x 3 eingefüllt. Es zeigte sich jedoch, daß die Trennschärfe, die mit dieser Füllung erreicht werden konnte, nicht befriedigend war. Heute sind Steinzeugringe 15 x 15 x 2 eingebaut, der Trenneffekt ist zufriedenstellend.</p> <p>Die die Raschigfüllung verlassenden Dämpfe werden durch ein isoliertes Rohr von 150 mm ϕ zum Kopf des Dephlegmators geführt. Der Temperaturstutzen, der die Destillattemperatur anzeigt, ist in Höhe der abgehenden Dämpfeleitung eingebaut. Die Dämpfe werden im Dephlegmator niedergeschlagen und sammeln sich im Sumpf des Dephlegmators. Als Kühlaggregat dient eine Doppelschlange aus zölligem Siederrohr von etwa 5 m² Kühlfläche. Kühlmedium ist Frischwasser (ca. 2 m³/h). Der Dephlegmator verjüngt sich von 525 mm l.ϕ im oberen Teil auf 300 mm l.ϕ im unteren Teil. Dieser untere Teil dient als Sumpf und besitzt zwei zöllige Ablaufstutzen, von denen der untere zur Abführung des Rücklaufes, der obere zum Überlauf des Destillates dient. Die Rückführung des Rücklaufes in die Fraktionierkolonne wird durch Verstellen eines Ventiles geregelt. Das Ventil kann von unten aus bedient werden.</p>		

000984

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 15
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1.Aug.1941 Kg/Mm.
<p>Ist das Rücklaufventil ganz geöffnet, so arbeitet die Kolonne "im Kreislauf", d.h., das gesamte Kondensat geht in die Kolonne zurück. Bei Drosselung des Rücklaufes steigt bei gegebener Verdampfungsleistung die Menge an Kondensat im Sumpf des Dephlegmators an, erreicht schließlich die Höhe des Destillatablaufstutzens und kann über einen kleinen Destillatnachkühler zum Destillatbehälter frei ablaufen. Es versteht sich, daß der Destillatbehälter gasseitig mit dem Kopf des Dephlegmators verbunden ist. Die Einstellung der Rücklaufmenge machte zunächst große Schwierigkeiten. Das lag daran, daß vor der Umänderung der Fraktionierkolonne in die jetzige Form - früher ging das Dämpferrohr innen in der Achse des Dephlegmators hoch, das 600-mm hohe Zwischenstück mit dem Abgang des neuen Dämpferrohres fehlte - die Höhendifferenz zwischen dem Flüssigstand des Kondensates im Sumpf des Dephlegmators und dem Einführungsstutzen des Rücklaufes in die Fraktionierkolonne zu gering war, so daß ein zuverlässiger Ablauf des Rücklaufes nicht gewährleistet war.</p> <p>Die Durchführung der Destillation geschieht nun auf folgende Weise: Etwa 2,5 m³ des Produktes aus Tank 10 werden mit einer Druckpumpe in die Blase eingepumpt. Gasseitig ist dabei der Tank mit der Blase über den Destillatbehälter (17) (vgl. Abb. 1) verbunden. Dann wird Einfüll- und Gasausgleichstutzen geschlossen und die Gasfeuerung angestellt. Das Rücklaufventil steht auf "Kreislauf". Der Druck in der Blase steigt an. Bei Überschreitung von 15 atü wird durch eine Entspannungsleitung am Destillatbehälter Gas (C₁, C₂) in den Crackgasgasometer bzw. ins Freie abgeblasen. Nach einigen Stunden Anheizzeit sind die Dämpfe bis zum Kopf der Fraktionierkolonne vorgedrungen, die Temperaturmeßstelle dort zeigt einen starken Anstieg. Zunächst wird jedoch sämtliches Kondensat wieder über das ganz geöffnete Rücklaufventil in die Fraktionierkolonne zurückgeschickt. Die Temperatur-</p>		

000985

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 16
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>differenz zwischen dem in den Dephlegmator eintretenden und den Dephlegmator verlassenden Kühlwasser gibt bei eingestellter Kühlwassermenge ein Maß für die Destillationsleistung der Fraktionierung. Bei ca. 2 m³/h Kühlwassermenge wurde durch Veränderung der Gasbeheizung eine Temperaturdifferenz von 10 - 15°C eingestellt. Das entspricht bei der Fraktionierung unter Druck einer Dämpfgeschwindigkeit in der Raschigsäule von etwa 8 cm/sec., bei der Fraktionierung unter Normaldruck einer Dämpfgeschwindigkeit von etwa 20 cm/sec. Die Gesamtdestillationsleistung beträgt dann etwa 400 l/h. Erst wenn die Kolonne mit dieser Destillationsleistung ins Gleichgewicht gekommen ist, kann bei gleichbleibender Gesamtdestillationsmenge mit der Abnahme von Destillat begonnen werden. Zu diesem Zweck wird das Rücklaufventil so weit gedrosselt, daß durch den freien Destillatüberlauf in der Stunde etwa 40 l Destillat anfallen. Das Verhältnis von Destillatabnahme zur Gesamtdestillationsleistung ist also etwa 1:10. Die Gesamtdestillationsmenge wird durch Kontrolle der Wassertemperatur konstant gehalten. Die anfallende Destillatmenge wird viertelstündlich notiert. Etwa stündlich wird sie aus dem Destillatbehälter (17) mit Stickstoffdruck in die entsprechenden Drucktanks (18) bis 22) weggedrückt. Während des Wegdrückens werden die Verbindungen des Destillatbehälters zur Fraktionierkolonne unterbrochen. Vor Wiederherstellung der Verbindungen muß der Destillatbehälter mit Stickstoff auf genau den gleichen Druck wie die Fraktionierung gebracht werden.</p> <p>Die Verteilung des Destillates auf die einzelnen Fraktionen erfolgt nach Kopftemperatur und Druck entsprechend den Dampfdruckkurven der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Für die C₃-Fraktion ergibt sich demnach eine Temperaturspanne von etwa 6°C, für die C₄-Fraktion von etwa 11°C und für die C₅-Fraktion von etwa 17°C. Die außerhalb dieser Temperaturgebiete anfallenden Produkte</p>		

000986

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

G e h e i m !

Hauptlaboratorium

Seite 17

1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.

1. Aug. 1941 Kg/Mm.

werden als "Zwischenfraktionen" in den Einsatztank (10) zurückgegeben und bei der nächsten Destillation wieder mit eingesetzt.

Während der Destillation fällt der Druck von etwa 12 auf etwa 3 - 5 atü ab. Nach Schluß der C₅-Fraktion wird die Heizung abgeschaltet und bei ganz geöffnetem Rücklaufventil vorsichtig auf Normaldruck entspannt. Dabei siedet das Blasenprodukt weiter. Es wird aber durch langsames Entspannen dafür gesorgt, daß die Destillationsleistung der Fraktionierkolonne nicht größer als sonst ist, so daß ein "Aufhängen" der Kolonne nicht eintreten kann. Nach Druckausgleich mit der Atmosphäre wird nun wieder gezündet, nach Wiedereinstellung der normalen Destillationsleistung (Wassertemperatur) das Rücklaufventil gedrosselt und in üblicher Weise bis zum Siedeendpunkt des Benzins II weiter destilliert. Dieser Siedeendpunkt richtet sich nach der Siedelage des in die Spaltung eingesetzten Frischproduktes (vgl. später). Nach Beendigung der Destillation wird sodann der Blasenrückstand über einen Wasserkühler (23) in den Recycle-tank (2) weggedrückt.

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte für die Aufteilung des Destillates zusammengestellt:

C ₃	8 Vol. %
Zwischenfraktion 1	13 "
C ₄	21 "
Zwischenfraktion 2	11 "
C ₅	18 "
Benzin I (50-100°)	19 "
Benzin II (100-150°)	10 "
	<hr/>
	100 Vol. %

Die C₃-Fraktion macht nur einen geringen Prozentsatz der Gesamtmenge aus, weil ein großer Anteil der C₃-Kohlenwasserstoffe, wie schon früher erwähnt, bisher mit dem Endgas nach der Aktivkohle abgeblasen wurde. Wie man

000987

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium																
		Seite 18																
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.																
<p>aus der vorseitigen Tabelle ersieht, ist der Anteil der Zwischenfraktionen verhältnismäßig groß. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Destillation, bei der ein an C₅ und Benzin I angereichertes Produkt, das zufälligerweise infolge undichter Ventile entstanden war, eingesetzt wurde. Die Aufteilung des Destillates war in diesem Falle:</p> <table data-bbox="606 766 1069 1036"> <tbody> <tr> <td>C₃</td> <td>2 Vol.%</td> </tr> <tr> <td>Zwischenfraktion 1</td> <td>4 "</td> </tr> <tr> <td>C₄</td> <td>7 "</td> </tr> <tr> <td>Zwischenfraktion 2</td> <td>6 "</td> </tr> <tr> <td>C₅</td> <td>39 "</td> </tr> <tr> <td>Benzin I (50-100°)</td> <td>31 "</td> </tr> <tr> <td>Benzin II (100-150°)</td> <td>11 "</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="border-top: 1px solid black;">100 Vol.%</td> </tr> </tbody> </table> <p>Die Zwischenfraktionen machen hier prozentual weniger aus, die absolute Menge in Litern entsprach aber mit etwa 100 l der Literzahl der Zwischenfraktion bei den normalen Destillationen.</p> <p>Das Ergebnis der beiden obigen Tabellen ist in <u>Abb.4</u> in der Form der Siedekurve bis zur C₅-Fraktion einschließlich dargestellt. Dabei ist die jeweilige C-Fraktion in der Mittellinie des entsprechenden Siedestreifens eingetragen, die Werte beziehen sich alle auf einen Druck von 10 atü. Die Siedekurven, besonders die Siedekurve, die der Destillation entspricht, bei der die annähernd konstante, absolute Menge der Zwischenfraktion prozentual weniger ausmacht, zeigen, daß die Schärfe der Druckfraktionierung doch recht befriedigend ist. Das beweisen auch die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen der C₃-, C₄- und C₅-Fraktionen. Die Reinheit der Fraktionen betrug meist etwa 90 - 95 Gew.%. Einige Analysenbeispiele seien in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt:</p>			C ₃	2 Vol.%	Zwischenfraktion 1	4 "	C ₄	7 "	Zwischenfraktion 2	6 "	C ₅	39 "	Benzin I (50-100°)	31 "	Benzin II (100-150°)	11 "		100 Vol.%
C ₃	2 Vol.%																	
Zwischenfraktion 1	4 "																	
C ₄	7 "																	
Zwischenfraktion 2	6 "																	
C ₅	39 "																	
Benzin I (50-100°)	31 "																	
Benzin II (100-150°)	11 "																	
	100 Vol.%																	

000988

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtten	G e h e i m !					Hauptlaboratorium																								
						Seite 19																								
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.					1. Aug. 1941 Kg/Mm.																									
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Gew. %</th> <th>C₂</th> <th>C₃</th> <th>C₄</th> <th>C₅</th> <th>C₆</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C₃-Fraktion</td> <td>4</td> <td>91</td> <td>4</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>C₄-Fraktion</td> <td>-</td> <td>4</td> <td>95</td> <td>1</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>C₅-Fraktion</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>4,5</td> <td>94,5</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>							Gew. %	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₃ -Fraktion	4	91	4	-	-	C ₄ -Fraktion	-	4	95	1	-	C ₅ -Fraktion	-	-	4,5	94,5	1
Gew. %	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆																									
C ₃ -Fraktion	4	91	4	-	-																									
C ₄ -Fraktion	-	4	95	1	-																									
C ₅ -Fraktion	-	-	4,5	94,5	1																									
<p>6.) <u>Reaktor und Kontaktfüllung.</u></p> <p>Zum Schluß der technischen Beschreibung der einzelnen Anlageteile sollen noch einige Angaben über den Reaktor und seine Füllung gemacht werden. Zunächst kann auf die beiden Berichte über Aromatisierungsversuche in der LT-Anlage vom 30. April 1940 und vom 8. Februar 1941 verwiesen werden. Wie schon eingangs erwähnt, diente der für die Aromatisierungsversuche benutzte Reaktor nach Auswechseln seiner Kontaktfüllung auch für die Versuche zur katalytischen Spaltung, und zwar ist z. Zt. der zuletzt verwandte Reaktor mit etwa 2 m Kontaktfüllhöhe in Benutzung.</p> <p>Aus <u>Abb. 1</u> ist die Schaltung des Reaktors, aus <u>Abb. 5</u> sind nähere Einzelheiten seiner Konstruktion zu erkennen. Danach hat er einen lichten Durchmesser von 1000 mm, ohne Stützen eine Höhe von 2560 mm, vom Kontaktauflagesieb eine zylindrische Füllhöhe von etwa 2200 mm, eine Wandstärke von 7 mm, einen Abgangsstutzen von 125 mm \varnothing und eine Eintrittsöffnung von 500 mm \varnothing, in die ein im Innern mit Schlackenwolle ausgestopfter Einsatz eingesetzt ist, in dessen Achse ein Eintrittsrohr von 125 mm \varnothing verläuft. Auf Höhe und Umfang verteilt, sind auf der Reaktorwand insgesamt 6 etwa 450 mm lange Stutzen mit Flansch angebracht, durch die Thermometerrohre oder auch zur Probeentnahme dienende Rohre in die Kontaktfüllung eingesetzt werden können. Die zur Kontaktauflage dienende Lochplatte liegt auf einem Ring und auf 4 Stäben von 10 mm Breite und 40 mm Höhe auf. Sie besteht aus einem zweiteiligen vier mm starkem Blech, in das Löcher von 10 mm \varnothing mit einem Abstand von Mitte Loch zu Mitte Loch von 25 mm eingestanzt sind. Auf diese Lochplatte ist ein Maschensieb aus 2 mm</p>																														

090989

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 20 1.Aug.1941 Kg/Mm
<p> Draht mit 2 mm Maschenweite aufgelegt und an einigen Stellen angeheftet. Lochplatte, Sieb, sowie auch alle anderen im Reaktor angebrachten Teile sind wie auch der Reaktor selbst aus Sieromal 8 gefertigt. Zur Abbremsung und besseren Verteilung des durch den Eintrittstutzen eintretenden Gasstromes ist, mit einigen Stäben am Einsatz der oberen Reaktoröffnung befestigt, ein Prallblech eingebaut, in dessen Mitte einige 10 mm - Löcher eingebohrt sind. </p> <p> Zur Wärmeisolierung ist der Reaktor in der in den Abbildungen angedeuteten Weise mit einer im zylindrischen Teil 250 mm starken Schicht aus Isoliersteinen (Sterchamol) ummauert, die nach außen mit einer 100 mm starken Schlackenwolleisolierung mit Blechumkleidung abgedeckt ist. Die obere Eintrittsöffnung mit Eintrittsrohr ist gesondert durch eine mit Schlackenwolle ausgestopfte Kappe von etwa 1 m \varnothing und $\frac{3}{4}$ m Höhe geschützt. Das Austrittsrohr geht in der Isolierschicht hoch und verläßt sie in etwa 2,50 m Höhe. </p> <p> Die Füllung des Reaktors mit Kontakt wurde wie folgt vorgenommen: Auf das Maschensieb wurden zunächst etwa 55 l Steinzeugraschigringe 10 x 10 x 1,5 und darauf etwa 70 l Schamottestückchen von 4 - 5 mm Korngröße (aus der letzten Reaktorfüllung der Aromatisierungsversuche) aufgeschichtet und erst auf dieser, vom Sieb aus gerechnet, etwa 160 mm hohen Unterlage, die das Durchrieseln von Kontakt durch das 2 mm Sieb verhindern sollte, wurde dann der eigentliche Kontakt aufgelagert. Als Kontakt für die am 10.9.1940 durchgeführte <u>erste Füllung</u> diente normales körniges Granusil, das vor dem Einfüllen noch sorgfältig zwischen 1 und 3 mm ausgesiebt worden war (davon etwa 60 % 1 - 2 mm und 40 % 2 - 3 mm). Die Gesamtfüllhöhe betrug etwa 1990 mm, die eigentliche Kontaktfüllhöhe etwa 1830 mm. Insgesamt wurden 1390 l Granusilkontakt eingefüllt. </p>		

000990

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 21
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>Bei dem am 3.4.1941 <u>erfolgten Ausbau der ersten Füllung</u> zeigte sich, daß trotz der Einfüllung der Unterlage ein Teil des damals eingefüllten Kontaktes durch das Maschensieb hindurchgetreten war und zum Teil noch am Boden des Reaktors lag, zum Teil aber auch wohl mit dem Luftstrom ausgetreten war. Es dürfte sich daher wohl empfehlen, in Zukunft statt des 2 mm Maschensiebes ein Sieb mit 1 mm Maschenweite einzubauen. Eine Staubbildung oder Verkleinerung des Kornes war während der Betriebszeit praktisch nicht eingetreten. Zu beobachten war lediglich, daß die obersten Anteile der Füllung mit anscheinend aus dem Luftüberhitzer und den Zuleitungsrohren eingetragenen, zum Teil wohl auch aus dem oberen leeren Teil des Reaktors stammenden Eisenoxydstaub etwas durchsetzt waren. Da auch der Eisengehalt des Kontaktes selbst aus der obersten Lage gegenüber den Ausgangswerten etwas erhöht war, entschlossen wir uns, bei der <u>zweiten Füllung</u> die oberste Kontaktschicht nicht mit einzubauen. Als Ersatz für diese fehlende Menge wurde dafür im unteren Drittel des Reaktors eine Mischung von altem mit frischem Kontakt im Verhältnis 1:1 eingefüllt. Insgesamt wurden bei der zweiten Füllung 1200 l Kontakt, davon 80 % alter Kontakt und 20 % frischer Kontakt eingesetzt. Da der frische Kontakt sich aber nur im untersten Drittel des Reaktors befindet, in dem, wie später noch dargelegt, die Umsetzung nur noch verhältnismäßig gering ist, kann die am 4.4.1941 durchgeführte zweite Füllung des Reaktors als praktisch identisch mit der gealterten 1. Füllung angesehen werden.</p> <p>Die <u>Strömungswiderstände</u> der Reaktorfüllung für Luft und Wasserdampf und verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten (berechnet auf den leeren Reaktor) sind in den <u>Abb. 6 und 7</u> wiedergegeben, und zwar sind in Abb. 6 die Werte eingetragen, die einige Tage nach der Durchführung der ersten Füllung gemessen wurden, in Abb.7 die Werte, die nach 6 Monaten Betriebszeit ermittelt wurden. Die Zunahme des Widerstandes beträgt danach über 50 % der alten Werte.</p>		

000991

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 22
		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>Zu erwähnen ist, daß die Widerstandsmessungen unter Ausschluß des Siebes durchgeführt wurden, daß also Verlegungen des Siebes nicht die Ursache des erhöhten Widerstandes sein können. Die einige Tage nach der zweiten Füllung gemachten Widerstandsmessungen entsprechen den Ausgangswerten der ersten Füllung.</p> <p>Zum Schluß seien noch die Untersuchungen über die Gleichmäßigkeit der <u>Gasverteilung</u> in der Reaktorfüllung angeführt. Bezüglich der Methodik dieser Messungen sei auf die Ausführungen auf Seite 17 - 20 des Berichtes über "Aromatisierungsversuche in der LT-Versuchsanlage" vom 8. Februar 1941 verwiesen. Während bei der damaligen Kontaktfüllung für die Aromatisierungsversuche, die aus einer Mischung von 1 - 3 mm Kontaktkörnern mit 4 - 6 mm Schamottestückchen bestand, nach etwa 300 Reaktionen eine Störung des normalen Reaktionsverlaufes eintrat, deren Ursache als eine ungleichmäßige Gasverteilung erkannt werden konnte, wurde bei der Reaktorfüllung mit 1 - 3 mm Granusil sowohl zu Beginn der Versuchsreihe als auch noch nach 6 Monaten Betriebszeit eine vollkommen gleichmäßige Gasverteilung festgestellt. Dies ist nicht verwunderlich, weil eine Staubbildung beim Granusilkontakt praktisch nicht aufgetreten war und, wie sorgfältige Aussiebungen beim Ausbau der ersten Füllung zeigten, auch keine Entmischung der 1 - 2 mm Granusilkörner von den 3 - 4 mm Körnern stattgefunden hatte.</p>		

000992

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 23 1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p data-bbox="400 534 1082 567"> C) <u>Ergebnisse der bisher durchgeführten Versuche.</u> </p> <p data-bbox="443 576 1262 907"> Wie schon oben erwähnt, wurden bisher nur Versuche mit einer Kontaktfüllung aus normalem, handelsüblichen Granusil durchgeführt, und zwar können, wie dies im vorigen Abschnitt dargelegt wurde, die Versuche mit der "2. Füllung" als direkte Fortsetzung der mit der "1. Füllung" ausgeführten Versuche angesehen werden. Erfahrungen mit anderen Spaltkontakten liegen also in der LT-Versuchsanlage noch nicht vor. Im folgenden sollen die verschiedenen Probleme, die sich bei der Durchführung der Versuche ergaben, näher besprochen werden. </p> <p data-bbox="451 938 1062 973"> 1.) <u>Anfängliche Überaktivität des Kontaktes.</u> </p> <p data-bbox="507 980 1279 1736"> Die erste Füllung des Reaktors bestand, wie schon erwähnt, aus 1390 l Granusil der Körnung 1 - 3 mm. Die Kontaktfüllung wurde langsam mit Luft auf 350 - 400°C aufgeheizt. Da wir auf Grund früherer Beobachtungen im Laboratorium mit einer anfänglichen Überaktivität des Kontaktes rechneten, sollten die ersten Versuche in der LT-Anlage bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt werden, und zwar wählten wir für den ersten Versuch eine Temperatur von etwa 400°C. Überraschenderweise betrug jedoch bei dieser Temperatur, bei der eine thermische Cracking normalerweise nur in ganz kleinem Maße eintritt, die Aufspaltung der eingesetzten Fraktion über 80 Gew.%. Daraufhin wurde die Temperatur noch weiter bis auf etwa 350°C gesenkt. Doch auch jetzt trat noch eine Aufspaltung von fast 80 Gew.% ein (Versuch 3). Wie aus <u>Tab. 1</u> hervorgeht, hat sich allerdings die Aufspaltung im Gegensatz zu später durchgeführten, normalen Versuchen stark von der Gas- zur Benzineseite verschoben. Auffallend ist der geringe Anteil der C₃- und C₂-Kohlenwasserstoffe. Besonders unangenehm war die starke Kohlenstoffbildung, die mit fast 6 %, bezogen auf die eingesetzte Menge, bei weitem größer war als bei den späteren Versuchen. Es sei erwähnt, daß </p>		

000993

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtan	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 24
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1.Aug.1941 Kg / Mm
<p>unter "Kohlenstoff" immer die aus dem CO_2-Gehalt der Verbrennungsluft berechnete Menge an kohlenstoffhaltigen Substanzen, die nach der Dampfwischenblasung noch auf dem Kontakt zurückbleiben und bei der Luftbehandlung verbrennen, verstanden ist. Die Folge dieser großen Kohlenstoffbildung war ein Ansteigen der Reaktortemperatur bei der Luftbehandlung um etwa 150°C. Zur Abführung der überschüssigen Wärme waren Luftblasezeiten von ca. 2 Std. erforderlich.</p> <p>Diese hohen Kohlenstoffwerte können nicht durch die erst beim Auftreffen der ersten Kohlenwasserstoffe aus dem Kontakt freiwerdenden Schwefelwasserstoffmengen (die aus der Schwefelsäureaktivierung des Granusils stammen) erklärt werden, denn die Schwefelwasserstoffentwicklung, die anfänglich recht stark ist, klingt schon nach wenigen Reaktionen vollkommen ab. Kohlenstoffbildungen von 6 % wurden aber bei den Versuchen 1, 2 und 3, also auch noch nach ca. 80 Reaktionen beobachtet.</p> <p>Neben den hohen ausgewiesenen Kohlenstoffbildungen traten bei diesen Versuchen auch sehr große unausgewiesene Verluste auf (bei Versuch 3 z.B. 25 %). Es muß angenommen werden, daß die Ursache hierfür eine Bildung von vielleicht polyartigen Produkten oder dergleichen auf dem Kontakt ist, die bei der Luftbehandlung nicht vollständig zu CO_2 verbrennen, sondern in Form von sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Aldehyden oder Ketonen mit dem Luftstrom herausgetragen werden. Dafür spricht der im Regenerierendgas festgestellte Sauerstoffverlust. Außerdem hatten die Regenerierendgase bei diesen ersten Versuchen einen unangenehmen organischen Geruch.</p> <p>Eine Änderung trat erst dann ein, als wir die Reaktortemperatur von 350°C auf $480 - 500^\circ\text{C}$ erhöhten. Bei diesen Temperaturen betrug die Umwandlung des eingesetzten Materials zunächst ebenfalls etwa 80 Gew.%. Die aufgespaltenen Produkte haben aber nicht mehr den hohen</p>		

000994

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 25
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Min
<p>Benzinanteil, sondern zerlegen sich, wie man beim Vergleich der Werte der Tab. 1 mit späteren Ergebnissen feststellen kann, wie auch bei den später durchgeführten Versuchen. Der Kohlenstoffanteil ist auf 3 - 4 %, bezogen auf die eingesetzte Menge, zurückgegangen. Die Temperaturerhöhung bei der Luftbehandlung beträgt ca. 60°C, die erforderlichen Luftblasezeiten zur Abführung der überschüssigen Wärmemengen halten sich in üblichen Grenzen. Auch die unausgewiesenen Verluste sind normal.</p> <p>Zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung muß daher angenommen werden, daß der frische Kontakt bei der verhältnismäßig tiefen Temperatur von 350°C stark absorptiv wirkt und vielleicht polyartige Produkte in seinen Poren zurückhält, die dann bei der Verbrennung die starke Wärmeentwicklung verursachen. Die Beobachtung, daß frische Kontakte bei 350°C hohe, bei 480°C kleinere Kohlenstoffwerte geben, konnte auch in Laborversuchen bestätigt werden. Gealterte Kontakte bewirken bei 350°C nur noch eine sehr geringe Umwandlung und geben normale Kohlenstoffwerte.</p> <p>2.) <u>Abfall der Kontaktaktivität im Verlaufe von ca. 2000 Reaktionen.</u></p> <p>Die Versuche 5 - 8 in Tab. 1 ergaben eine Aufspaltung von etwa 80 Gew. % bei einmaligem Durchgang durch den Reaktor. Dabei betrug die Kontaktbelastung 9 Vol. % (d. h., 9 l flüssiger Einsatz pro 100 l Kontakt pro 60 Min. Reaktion), die Wasserdampfzugabe etwa 110 "Vol. % vom Einsatz" (d. h. 110 l Wasser auf 100 l flüssigen Einsatz), die Reaktionszeit 15 Min. bzw. 30 Min. und die Mitteltemperatur der Reaktorfüllung 480 - 500°C. Mit dem Versuch 11 wurden die Versuchsbedingungen geändert, die Kontaktbelastung wurde auf 15 Vol. % erhöht, die Reaktionszeit auf 30 Min. festgesetzt, die Wasserdampfzugabe blieb bei 100 %, die Temperatur wurde etwas gesenkt auf 460 - 480°. Bei diesen Bedingungen fiel bei gleichem Einsatzprodukt</p>		

000955

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 26
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p> die Umwandlung im Mittel auf etwa 45 Gew.% ab. (Versuche 11, 22, 23, 24, 26). Erst bei den Versuchen 27 und 28 wurde nicht wie bisher nur Frischmaterial in die Spaltung eingesetzt, sondern mit Recycle gefahren, d.h., das nicht aufgespaltene Ausgangsprodukt im Verhältnis der Aufspaltung mit Frischmaterial gemischt als Crack-einsatz verwendet. Wie später dargelegt, spaltet sich ein derartiges Produkt nicht so gut wie Frischmaterial ohne Recyclezumischung. Die Aufspaltung ist je nach den Siedegrenzen des Frischproduktes 8 - 15 % geringer. In diesem Falle betrug die Umwandlung statt etwa 45 Gew.% bei den Versuchen 11 - 26 nur 31 - 32 Gew.%, obwohl die anderen Versuchsbedingungen nicht verändert worden waren. </p> <p> Nach Beendigung des Versuches 28 wurden eine Reihe anderer Versuche durchgeführt mit teilweise extremen Versuchsbedingungen. Ein Vergleich mit den ersten Versuchen zur Feststellung eines Aktivitätsabfalles des Kontaktes ist nicht möglich. Ab Versuch 53 tritt wieder eine Konstanz in den Versuchsbedingungen ein. Vergleichbar sind die Versuche 53, 57, 58, 66, 67, 68, 72, 82 und mit der "2.Füllung" durchgeführt die Versuche 86, 87, 88, 89, 90, 91, 97, 99, 100. Diese Versuche wurden mit Recycle gefahren, die Kontaktbelastung betrug 12 %, die Wasserdampfzugabe 100 %, die Reaktionszeit 40 Min., die Reaktormitteltemperatur 510 - 530°C. Mit Frischmaterial unter sonst gleichen Bedingungen wurden die Versuche 54, 73 und 83 gefahren. </p> <p> Schließlich bleibt noch der Versuch 107 zu erwähnen, bei dem genau die gleichen Versuchsbedingungen wie bei den Versuchen 27 und 28 gewählt wurden. </p> <p> In <u>Abb.8</u> ist für die obengenannten Versuche die Umwandlung in Abhängigkeit vom Kontaktalter - das Kontaktalter wird durch die Anzahl der Reaktionen ausgedrückt - aufgezeichnet. Über den einzelnen Versuchen sind die Versuchsbedingungen eingetragen. Dabei bedeutet 12/100/530/40 z.B. 12 Vol.% Kontaktbelastung, 100 Vol.% Wasser- </p>		

000996

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtén	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 27
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm
<p>dampfzugabe, 530°C Reaktormitteltemperatur, 40 Min.Reaktionszeit. Leider gibt Abb.8 kein lückenloses Bild der Kontaktalterung, weil die Versuchsbedingungen zu oft gewechselt wurden. Immerhin ist festzustellen:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.) Von der 1000. bis zur 1900. Reaktion hat sich die Kontaktaktivität praktisch nicht verändert. 2.) Von der 700. bis zur 2000. Reaktion ist die Umwandlung ebenfalls nicht sehr stark abgefallen, sie betrug bei sonst gleichen Bedingungen (Versuche 26, 27 107) bei 460°C 31 - 32 %, bei 480°C 31 %. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Einsatzprodukt für den Versuch 107 mehr Paraffinanteile enthielt, also etwas leichter spaltbar war als das Einsatzmaterial der Versuche 26 und 27 (vgl.Abschn.10). 3.) Von der 300. bis zur 700. Reaktion ist noch ein Aktivitätsabfall zu beobachten. Die Umwandlung fällt von etwa 50 % auf etwa 40 % ab. (Der Versuch 26 hat wohl zu geringe Umwandlung gegeben). <p>Es hat also den Anschein, als ob die <u>Alterung des Kontaktes</u> im wesentlichen mit der 700. Reaktionsstunde <u>beendet</u> ist.</p> <p>Es wird bei einer neuen Füllung des Reaktors mit frischem Granusilkontakt zu prüfen sein, wie der genaue Verlauf des Abfalles der Kontaktaktivität bis zur 700. Stunde bei Konstanthalten der Versuchsbedingungen ist.</p> <ol style="list-style-type: none"> 3.) <u>Einfluß des Kontaktalters und der Wasserdampfzugabe auf den Olefingehalt der C₃- und C₄-Spaltprodukte.</u> <p>Es wurde im vorigen Abschnitt gefolgert, daß die Alterung des Kontaktes vielleicht schon nach 700 Reaktionen im wesentlichen beendet ist. Noch eine andere Erscheinung deutet darauf hin, daß der Alterungsprozeß bei diesem Kontaktalter abklingt. Es konnte nämlich beobachtet werden, daß der Olefingehalt der bei der Spaltung entstehenden C₃- und besonders der C₄-Kohlenwasserstoffe in der ersten Laufzeit des Kontaktes stark ansteigt, et-</p>		

000997

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 28

1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.

1. Aug. 1941 Kg/Mm.

wa entsprechend folgender Zusammenstellung:

Versuch	Kontakt- alter	% C ₃ - Olefine	% C ₄ - Olefine	
3	81	76	38	Vers.Temp. 345°C
5-7	192	82	58	
8	211	82	64	
11 u. 12	329	88	75	
20 u. 21	552	88	66	
22	577	87	67	
23 u. 24	633	87	74	
26	681	87	80	
27 u. 28	727	92	86	
43 u. 44	870	93	92	
107	2035	94	93	

Von der 700. Reaktion ab ändert sich demnach der Olefingehalt kaum mehr.

In der obigen Zusammenstellung sind natürlich nur Versuche verglichen, bei denen die Wasserdampfzugabe gleich groß war (100 Vol.%). In früheren Laborversuchen ist der Einfluß des Arbeitens bei vermindertem Partialdruck der Kohlenwasserstoffe, wie es durch Wasserdampfzugabe oder durch Vakuumherzeugung mit einer Vakuumpumpe erreicht werden kann, untersucht worden. Da über diese Versuche noch nicht berichtet worden ist, sollen die Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle angeführt werden. Als Einsatzprodukt diente eine zwischen 200 und 320°C siedende Dieselölfraction. Der Kontakt war ein mit 1,6 % Borylphosphat und 0,8 % Kobalt getränktes Gramasil, das noch nicht gealtert war. Der Olefingehalt der C₃- und C₄-Spaltprodukte ist durch den Kobaltzusatz gesteigert.

010998

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten		G e h e i m !					Hauptlaboratorium
							Seite 29
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.						1. Aug. 1941 Kg/Mm	
Versuch	DS 18	DS 17	DS 16	DS 20	DS 25	DS 26	
Temperat.	500	500	500	500	500	500	
Vol. % Eins.	30	10	10	10	10	10	
Vol. % H ₂ O	0	50	100	0	100	0	
Partialdruck d. Kohlenw. in mm Hg	760	160	90	100	90	100	
Gew. % Umwandlung	38	38	36	30	43	29	
% C ₃ -Olef.	73	73	78	83	78	88	
% C ₄ -Olef.	62	70	77	86	81	90	
<p>Danach kann bei frischem Kontakt durch Vermindern des Partialdruckes der Kohlenwasserstoffe z.B. der Olefingehalt der C₄-Spaltprodukte von ca. 60 % auf ca. 80 % bzw. ca. 90 % erhöht werden.</p> <p>Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei den Versuchen in der LT-Versuchsanlage mit frischem Granusilkontakt erzielt:</p>							
Versuch	14	13	12				
Kontaktalter	392	364	329				
Kontaktmitteltemp.	480	475	460				
Vol. % Einsatz	20	15	13				
Vol. % H ₂ O	20	50	100				
Partialdruck der Kohlenw. in mm Hg	305	160	90				
Gew. % Umwandlung	56	51	46				
% C ₃ -Olefine	77	82	86				
% C ₄ -Olefine	54	66	74				

000999

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höftan

G e h e i m !

Hauptlaboratorium

Seite 30

1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.

1. Aug. 1941 Kg/Mm.

Bei gealterten Kontakten ist die prozentuale Erhöhung des Olefingehaltes nicht mehr ganz so groß. Da aber ein möglichst hoher Olefingehalt der Gasole für die Weiterverarbeitung durch Polymerisation sehr erwünscht ist, wird man auch bei gealterten Kontakten die Wasserdampfzugabe höchstens von 100 % auf 75 % reduzieren können.

Versuch	56	55	57	113	114	112
Kontaktalter	1086	1073	1106	2121	2135	2096
Kontaktmitteltemperatur	510	520	525	485	490	490
Vol. % Einsatz	12	12	12	12	12	12
Vol. % H ₂ O	50	75	100	50	75	100
Partialdruck d. Kohlenw. i. mm Hg	160	115	90	160	115	90
Gew. % Umwandel.	43	43	38	32	31	28
% C ₃ -Olefine	82	92	92	86	88	89
% C ₄ -Olefine	82	90	89	80	85	91

4.) Abfall der Umwandlung in der Reaktionsperiode.

Aus der Darstellung des zeitlichen Abfalles der Kontaktaktivität in Abb. 8 ist zu erkennen, daß die Bemessung der Reaktionszeit zu verschiedenen Zeiten sich änderte. Zu Anfang der LT-Versuche betrug die Dauer der Reaktionsperiode 15 Min., dann in Analogie zu den Aromatisierungsversuchen lange Zeit 30 Min., später durchweg 40 Min., zeitweise 60 Min., 70 Min. und länger.

Zur Feststellung der besten Zeit wurden Messungen über den Abfall der Umwandlung während der Reaktionsperiode durchgeführt. Die Stärke der Umwandlung läßt sich, wenn auch nicht ganz korrekt, wie später noch dargelegt,

001000

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 31
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1.Aug.1941 Kg/Mm.
<p>aus der Stärke der Gasentwicklung abschätzen. In <u>Abb.9</u> sind einige derartige Messungen dargestellt. Man erkennt den bis etwa zur 40. Reaktionsminute sehr steilen Abfall der Gasentwicklung. Bis zu dieser Zeit ist auch der Temperaturabfall der obersten Kontaktschichten praktisch beendet. Es haben aber gerade die obersten Kontaktanteile den wesentlichsten Anteil an der Umsetzung. Nach 60 Min. scheint die Gasentwicklung nur noch sehr langsam weiter abzuklingen. Das entspricht der Zeit, bis zu der sämtliche Teile der Reaktorfüllung ihre Regenerierwärme für die Reaktion verbraucht haben. Der steile Abfall der Gasentwicklung bzw. der Umwandlung scheint daher nicht so sehr durch einen Abfall der Kontaktaktivität infolge der abgeschiedenen kohlenstoffhaltigen Produkte als vielmehr durch das Absinken der Reaktionstemperatur verursacht zu sein.</p> <p>Das beweisen auch die Kurven der <u>Abb.10</u>. In dieser Abbildung sind eine Reihe von Messungen dargestellt, die von Anfang bis Ende bei praktisch konstanter Reaktionstemperatur durchgeführt wurden. Die erforderliche Reaktionswärme wurde aus der Überhitzungswärme der eintretenden Produkte gedeckt. Der Abfall der Umwandlung ist hier, wie man beim Vergleich der Abbildungen 9 und 10 erkennt, wesentlich geringer und ist nur durch ein Nachlassen der Kontaktaktivität bedingt. Überraschend ist, daß nach etwa 60 Min. Reaktionszeit eine weitere Verringerung der Umwandlung praktisch nicht mehr zu beobachten ist.</p> <p>Die Frage nach der vorteilhaftesten Reaktionszeit könnte daher nach 2 Richtungen beantwortet werden. entweder bleibt man im Gebiet des steilen Abfalles der Gasentwicklungskurve, bricht also die Reaktion nach 30 bis 40 Min. ab, oder aber man verzichtet auf die anfängliche stärkere Umsetzung und führt die Reaktionen extrem lang durch, vielleicht 8 Stunden oder noch länger.</p>		

001001

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 32
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>5.) <u>Anstieg der Kohlenstoffbildung in der Reaktionsperiode.</u></p> <p>Die Möglichkeit der Verlängerung der Reaktion auf viele Stunden erscheint zunächst recht verlockend. Wenn auch bei dieser Art der Reaktionsdurchführung die Dekkung der Reaktionswärme nur aus eingebrachter Überhitzungswärme erfolgen muß, was bei der Konstruktion unseres jetzigen Reaktors mit der einzigen Einführung der Produkte ganz oben zur Folge hat, daß im wesentlichen nur die obersten Kontaktschichten arbeiten (vgl. auch Abschn. 7), so wäre doch der Wegfall der halbstündlichen Regenerierungen erstrebenswert. Leider zeigten nun aber Versuche, daß die Verlängerung der Reaktionszeiten aus einem anderen Grund auf große technische Schwierigkeiten stößt. Wie <u>Abb. 11</u> zeigt, in der in Abhängigkeit von der Reaktionszeit die aus der am Schluß der Reaktionsperiode erfolgenden Kohlenstoffverbrennung frei werdenden Wärmemengen und die entsprechenden Temperaturerhöhungen der Reaktorfüllung (als Mittelwerte für die ganze Kontaktmenge errechnet) sowie auch die aus der Umwandlung berechneten Wärmeverbräuche der Reaktion aufgetragen sind, erreichen doch schon bei 6 Std. Reaktionszeit die Temperatursteigerungen bei der Regenerierung eine Höhe von etwa 100°C. Das bedeutet aber bei den üblichen Reaktionstemperaturen von etwa 500°C eine Steigerung auf etwa 600°C, also auf eine Temperatur bei der, wie wir aus den Aromatisierungsversuchen wissen, recht unangenehme Aktivierungen des Sicromalmaterials eintreten, ganz abgesehen von der nur noch geringen Festigkeit dieses Materials bei derartig hohen Temperaturen. Ohne einen komplizierten Einbau von Kühlaggregaten zur Abführung der bei der Regenerierung freiwerdenden Wärme, ähnlich wie es beim Houdry-Verfahren üblich ist, bzw. ohne einen unständlichen Prozeß der vorsichtigen Regenerierung durch kurzzeitiges Wechseln von Blasungen mit sehr großen Mengen Inertgas und Luft, wie es von der Standard vorge schlagen wird, sind also diese Kohlenstoffbildungen</p>		

001002

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtfen	G e h e i m !	Hauptlaboratorium Seite 33
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941, Kg/Mm.
<p>nicht mehr zu beherrschen. Die Reaktionszeit könnte daher nur auf etwa 1 - 2 Std. ausgedehnt werden.</p> <p>Es besteht allerdings noch die Möglichkeit, zur Beherrschung der großen Wärmemengen den Spaltkontakt mit Brockenmaterial, ähnlich wie es von uns bei der Aromatisierung angewendet wird, zu mischen. Man würde so die Reaktionszeiten auch noch über 2 Std. verlängern können, d.h. also, das Verhältnis der Reaktions- zur Regenerierzeit verbessern können. Eine Rechnung zeigt aber, daß man die auf diese Weise erzielte Ersparnis an Reaktionsraum durch die durch die Zumischung des Brockenmaterials verursachte Vergrößerung des Reaktionsraumes bei weitem ausgleichen würde.</p> <p>Die Kurve der Wärmeentwicklung bei der Kohlenstoffverbrennung in <u>Abb. 11</u> erstreckt sich über Reaktionszeiten von 40 Min. bis zu 9 Std. Die Form der Kurve läßt erkennen, daß der erste Anstieg bis zu 40 Min. Reaktionszeit sehr steil verlaufen muß, und daß der weitere Anstieg wesentlich flacher ist. Bei der exakten Festlegung der Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Reaktionszeit ergab sich nun tatsächlich dieser überraschende anfängliche Kurvenverlauf. In <u>Abb. 12</u> sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Man sieht daraus, daß schon nach 5 Min. Reaktionszeit weit über die Hälfte des z.B. nach 60 Min. Reaktion abgeschiedenen Kohlenstoffs gebildet ist. Es ist dabei anzunehmen, daß nach 5 Min. Reaktion noch keine derartig große Ablagerung von Kohlenstoff im eigentlichen Sinne des Wortes erfolgt ist. Man darf vielmehr vermuten, daß der Kontakt sich sehr schnell mit einer gewissen Menge an Kohlenwasserstoffen absättigt, die er bei der Dampfblasung nicht mehr restlos abgibt und die dann die Wärme- und CO₂-Entwicklung bei der Regenerierung verursachen.</p> <p>Der weitere Anstieg der Kohlenstoffbildung (der flachere Verlauf der Kurve in <u>Abb. 11</u> und <u>12</u>) ist dann so zu deuten, daß entweder nach Verharzung der anfänglich ab-</p>		

001003

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium Seite 34
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>sorbierten Kohlenwasserstoffe weitere Mengen absorbiert und zu stark kohlenstoffhaltigen Produkten umgebildet werden, oder daß ähnlich wie bei der Aromatisierung eine durch die Reaktion verursachte Kohlenstoffbildung eintritt. Der letztere Prozeß scheint allerdings, ganz im Gegensatz zu der Aromatisierung, bei der ja die Kohlenstoffbildung sogar dem Quadrat der gebildeten Aromaten proportional war, nur recht schwach zu sein. Das zeigen Versuche, bei denen durch Variieren der Wasserdampfzugabe bei gleicher Kontaktbelastung und Temperatur die Aufspaltung von 27 bis 36 Gew. % geändert wurde und bei denen die Kohlenstoffwerte gleich groß waren.</p> <p>Darnach ist bei der katalytischen Spaltung die Bildung kohlenstoffhaltiger Produkte im wesentlichen wohl eine Frage der Absorption. Und das ist nicht nur wichtig bei der Bemessung der Reaktionszeit sondern auch bei der Wahl der Kontaktbelastung. Wird z.B. bei gleicher Kontaktbelastung die Reaktion 5 Min. bzw. 30 Min. bzw. 60 Min. durchgeführt, so ist die abgeschiedene Kohlenstoffmenge entsprechend den Werten der Abb. 12 1,1 kg bzw. 1,3 kg bzw. 1,5 kg, das aber bedeutet in Gew. %, bezogen auf den Einsatz, 8 % bzw. 1,6 % bzw. 0,9 %. Je länger also die Reaktion durchgeführt wird, desto geringer werden die prozentualen Kohlenstoffverluste. Oder aber bei gleicher Reaktionszeit von 40 Min. wird einmal mit 6 %, ein anderes Mal mit 12 % Einsatz gefahren, die Kohlenstoffverluste liegen bei 1,8 Gew. % bzw. bei 1,4 Gew. % bezogen auf den Einsatz. Je größer also die Kontaktbelastung gewählt wird, desto geringer werden die prozentualen Kohlenstoffverluste.</p>		

001004

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 35
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

6.) Wärmeausgleich zwischen Reaktion und Regenerierung.
Dauer der Reaktionsperiode.

Die Kurven der Abb. 11 und 12 zeigen neben dem im vorigen Abschnitt erläuterten eigenartigen Verlauf der Kurve der bei der Kohlenstoffverbrennung freiwerdenden Verbrennungswärme, im folgenden kurz mit "Wärmelieferungskurve" bezeichnet, noch ein weiteres sehr wichtiges Ergebnis. Auf beiden Abbildungen sind nämlich außerdem die Kurven für die bei der Reaktion benötigten Wärmemengen, die aus der Stärke der Umwandlung errechnet werden können, eingezeichnet, im folgenden kurz mit "Wärmeverbrauchskurve" bezeichnet. Diese Wärmeverbrauchskurven sind fast gradlinig, wenn man von dem anfänglich etwas steileren Verlauf, der durch die anfänglich größere Umwandlung hervorgerufen ist (vgl. Abschnitt 4), absieht. Infolge des ganz andersartigen Verlaufes der Wärmelieferungskurve kommt es nun zu einem eindeutig festgelegten Schnittpunkt beider Kurven. Das aber bedeutet, daß bei gleicher Kontaktbelastung eine ganz bestimmte Reaktionszeit existiert, bei der Gleichgewicht zwischen der erzeugten und der verbrauchten Wärme besteht. Wird diese Zeit gewählt, in Abb. 12 z.B. etwa 40 Min. Reaktionsdauer, so braucht dem Kontakt weder Wärme zugeführt noch Wärme entzogen zu werden. Die durch den gebildeten Kohlenstoff erzeugte Wärme deckt gerade die für die Reaktion benötigte Wärme. Es ist eine ideal günstige Verwertung der Kohlenstoffwärme, bei weitem besser als die Ausnutzung der Kohlenstoffwärme wie sie z.B. bei dem Houdry-Verfahren auf dem Umweg über Salzschnmelzen und Turbokompressoren erstrebt wird.

Für die technische Entwicklung des katalytischen Spaltverfahrens aber bedeutet diese Erkenntnis einen gewaltigen Fortschritt. Es sind weder kostspielige Reaktoreinbauten zur Abführung der Regenerierwärme erforderlich (Houdry-Verfahren), noch Kontaktregenerierungen durch kontinuierliches Auswechseln des Kontaktes (Stan-

001995

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 36 1.Aug.1941 Kg/Mm.
<p>dard), noch Behandeln mit großen Luft- oder Inertgasmen- gen bei der Regenerierung, wie es von uns bei der Aromatisierung und auch anfangs bei der katalytischen Spaltung angewendet wurde. Zur Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen genügt die Verwendung einer verhältnismäßig kleinen Luftmenge. Die Zeit der Regenerierung richtet sich nur nach der Beendigung der eigentlichen Verbrennungsreaktion. Sie beträgt etwa 15 Minuten.</p> <p>Das Temperaturbild der Reaktorfüllung ist, wie <u>Abb.13</u> zeigt, recht einfach. Die Temperaturen des Reaktors steigen bei der Regenerierung um ca. 60° an, fallen nacheinander bei der Reaktion um denselben Betrag ab usw. Bei der Regenerierung sind in <u>Abb.13</u> zwei Anstiege zu erkennen. Das kommt daher, weil bei der Luftbehandlung die Wasserdampfzugabe abgestellt wurde, der von der Reaktion her feuchte Kontakt wird zum Teil entwässert, dazu wird ein Teil der Verbrennungswärme verbraucht. Bei der auf die Luftbehandlung folgenden Wasserdampfwischenblasung und auch noch in den ersten Minuten der Reaktion wird dann die gleich große Hydratisierungswärme wieder frei. Wird bei der Luftbehandlung die Wasserdampfzugabe nicht unterbrochen, so steigen die Temperaturen sogleich bis auf die höchsten Werte an.</p> <p>Die große Bedeutung, die die Tatsache des Bestehens eines eindeutig gekennzeichneten Schnittpunktes der Wärmelieferungs- und der Wärmeverbrauchskurve bei der katalytischen Spaltung besitzt, wird besonders klar, wenn man den Vergleich zur Aromatisierung heranzieht. In <u>Abb.14</u> sind die der <u>Abb.12</u> entsprechenden Kurven für die Aromatisierung eingezeichnet. Man erkennt, daß dort kein Schnittpunkt der beiden Kurven existiert, weil die Wärmelieferungskurve infolge der schon früher erörterten ganz verschiedenen Ursache der Kohlenstoffbildung einen andersartigen Verlauf nimmt. Es müssen in jedem Falle überschüssige Wärmemengen bei der Regenerierung abgeführt werden, wozu, wie im Bericht vom 8. Februar 1941 über die</p>		

001006

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt. Spaltanlage LT-Versuchsanlage.		Seite 37
<p>Aromatisierungsversuche in der LT-Versuchsanlage näher erläutert worden ist, bei der Aromatisierung der Fraktion 90 - 200°C z.B. nicht nur Luft- bzw. Wasserstoffblasezeiten von zusammen etwa 25 Min. erforderlich sind, sondern auch derartig große Gasmengen verwendet werden müssen, daß dabei eine Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor von etwa 70 cm/sec. auftritt. Demgegenüber ist bei der katalytischen Spaltung nur eine Luftblasezeit von 15 Min. notwendig bei einer gleichzeitigen Begrenzung der Luftmenge auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 20 cm/sec. im Reaktor.</p> <p>Ein weiterer großer Unterschied zwischen Aromatisierung und katalytischer Spaltung bezüglich der Wärmesteuerung der Reaktorfüllung ist schließlich folgender: Versäumt man, bei der Aromatisierung die überschüssige Wärme restlos abzuführen, so steigert sich die Reaktortemperatur. Die Folge davon ist eine Verstärkung der Aromatisierung. Da aber die Kohlenstoffbildung dem Quadrat der gebildeten Aromaten proportional ist, ergibt sich so ein starker Anstieg der Kohlenstoffverbrennungswärme, so daß also bei Gleichhaltung der Luftblasezeiten und -mengen ein weiterer Anstieg der Reaktortemperatur eintritt. Auf diese Weise "schaukelt" sich der Reaktor in kurzer Zeit "hoch". Ganz anders bei der katalytischen Spaltung. Wird hier z.B. die Reaktionszeit nicht genau auf den Schnittpunkt der beiden Kurven eingestellt, z.B. also statt 40 Min. auf 30 Min. festgelegt und die überschüssige Wärme nicht durch Luftblasung abgeführt, so steigt zunächst die Reaktortemperatur an, dadurch wird die Umwandlung größer, es wird mehr Wärme verbraucht, die Kohlenstoffbildung ist aber kaum von der Umwandlung abhängig, bleibt also praktisch konstant. Das ganze System kommt bei einer etwas höheren Temperatur und größeren Umwandlung wieder ins Gleichgewicht. Bei zu großer Bemessung der Reaktionszeit sinkt die Umwandlung ab, eine Gefahr des "Hochschaukelns" liegt überhaupt nicht</p>		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

001007

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holtfen	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 38
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1.Aug.1941 Kg/Mm.
<p>vor.</p> <p>Daher ist es auch nicht besonders schwierig oder gefährlich (Hochschaukeln), bei der katalytischen Spaltung durch Experiment den Schnittpunkt der Wärmelieferungskurve mit der Wärmeverbrauchskurve zu ermitteln. Dieser Schnittpunkt variiert naturgemäß mit verschiedenen Versuchsbedingungen wie Temperatur, Kontaktalter und Kontaktbelastung. Am stärksten wird er durch Verändern der Kontaktbelastung verschoben. Beim Verdoppeln der Kontaktbelastung z.B. bleibt, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, die Kohlenstoffbildung und damit die Wärmelieferung praktisch konstant, der Wärmeverbrauch aber steigt wenn durch entsprechende Temperatursteigerung die Umwandlung konstant gehalten wird, auf das Doppelte. Die Wärmeverbrauchskurve hat also einen steileren Anstieg. Der Schnittpunkt mit der Wärmelieferungskurve liegt bei kürzeren Reaktionszeiten. Seine Ermittlung erfolgt einfach in der Weise, daß durch Beobachtung des Temperaturstreifens der Reaktortemperaturen (vgl.Abb.13) die Reaktion so lange ausgedehnt wird, bis der Temperaturabfall gerade dem Temperaturanstieg bei der Regenerierung entspricht. Erfahrungsgemäß kann dies schon in einigen wenigen Reaktionen festgestellt werden.</p> <p>7.) <u>Untersuchungen über die Wirksamkeit des Kontaktes in verschiedenen Höhen des Reaktors.</u></p> <p>Die Festlegung der Dauer der Reaktionsperiode erfolgt also aus dem Temperaturbild des Reaktors. Die Reaktion verläuft darnach also nur in der Zeit, in der die Temperaturen der Reaktorfüllung abfallen, d.h. in dem Gebiet des steilen Abfalles der Gasbildung (vgl.Abb.9). Dies ist aber besonders vorteilhaft, weil, wie im folgenden dargelegt werden soll, bei längerer Ausdehnung der Reaktionsperiode bis in das Gebiet, in dem alle Kontakt-</p>		

091008

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 39
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1.Aug.1941 Kg/Mm.
<p>schichten praktisch die gleiche Temperatur besitzen, im wesentlichen nur noch die obersten Kontaktanteile reagieren.</p> <p>In <u>Abb.15</u> sind die Ergebnisse einiger Messungen aufgezeichnet, bei denen aus 3 verschiedenen Höhen der Reaktorfüllung während der Reaktion Proben gezogen wurden, und zwar aus den Höhen der Temperaturmeßstellen 2, 4 und 6. Bis zu diesen Meßstellen liegen, von oben aus gerechnet, 27 %, 60 % und 92 % des Kontaktes. Zu verschiedenen Reaktionszeiten wurde an diesen Meßstellen das Verhältnis der anfallenden Gas- zur Wassermenge festgestellt. Da die Wassermenge der Einsatzmenge (100 % Wasserzugabe) entspricht, kann also aus dem gemessenen Verhältnis die zu 100 l Einsatz entsprechende Gasmenge errechnet werden. Man erkennt aus <u>Abb.15</u> zunächst wieder den analog dem Temperaturabfall verlaufenden Abfall der insgesamt gebildeten Gasmenge, wie wir es auch schon in den <u>Abb.9</u> und <u>10</u> kennengelernt haben. Daneben aber ist die interessante Beobachtung zu machen, daß bis zu etwa 60 Reaktionsminuten die 3 Kontaktabschnitte ziemlich gleichmäßig arbeiten, wenn man mal zunächst die Gasentwicklung als ein Maß für die Stärke der Umwandlung annimmt. Von der 60. Minute an aber verschiebt sich die Umsetzung fast ganz zu dem obersten Kontaktabschnitt hin. Das ist auch nicht weiter verwunderlich, denn nur die obersten Kontakt-schichten können dann ja aus der von oben eingeführten Überhitzungswärme noch eine Umwandlung bewirken, während bis zur 60. Minute auch die unteren Kontaktanteile noch Regenerierwärme abgeben können.</p> <p>Die aus den Werten der <u>Abb.15</u> gezogenen Folgerungen haben aber nur dann strenge Gültigkeit, wenn die Annahme berechtigt ist, daß die entwickelte Gasmenge ein Maß für die Stärke der Umwandlung ist. Das trifft nun aber nicht exakt zu. Fast zur gleichen Zeit und unter denselben Bedingungen wie die Messungen der <u>Abb.15</u> durchgeführt wurden, wurden an den Meßstellen 2 und 6 Proben des Gesamt-</p>		

001009

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 40
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Min.

anfalles an Wasser, Öl, Benzin und Gas gezogen. Aus Menge und Analyse dieser Produkte konnten in üblicher Weise Versuchsauswertungen aufgestellt werden. Insgesamt liegen 4 Bilanzen vor, je eine Probe von Meßstelle 2 und 6, die für die Zeit von 5 - 55 Min. Reaktion, und je eine Probe der beiden Meßstellen, die für die 60. - 70. Reaktionsminute gilt. In der nachstehenden Tabelle sind die wichtigsten Zahlen zusammengestellt:

Meßstelle	5-55 Min.		60-70 Min.	
	2	6	2	6
Vol. % Einsatz	11	11	11	11
Vol. % Wasser	110	110	110	110
Gew. % Umwandlung	18,5	31,0	14,9	19,1
Gew. % Benzin	42,2	28,4	45,0	35,6
Gew. % C ₅	26,5	20,3	24,8	29,9
Gew. % C ₄	17,0	23,0	17,4	18,8
Gew. % C ₃	9,6	22,2	8,8	11,8
Gew. % ≤ C ₂	4,7	6,0	3,9	3,9
% C ₄	92	(79?)	92	94
% C ₃	95	87	97	95

Man sieht, daß Umwandlung und Gasbildung nicht identisch sind. Bis zur Meßstelle 2 liegen, von oben aus bis zur Meßstelle 6 hin gerechnet, 29 % der Kontaktmenge. Die Umwandlung beträgt aber bis dahin nicht 29 %, sondern 18,5 von 31,0 = 60 %! Es arbeiten also auch in der ersten Zeit der Reaktion nicht alle Kontaktteile gleichmäßig, sondern auch dann schon die oberen Schichten wesentlich stärker. Für die Zeit nach der 60.-Minute wird das Mißverhältnis noch größer, statt 29 % beträgt die Umwandlung bis zur Meßstelle 2 14,9 von 19,1 = fast 80 %! Das andersartige Ergebnis der Abb. 15 wurde vorgetäuscht, weil die Umwandlung in den obersten Kontaktteilen, wie man beim Vergleich der Werte der obigen Tabelle feststellen kann, ganz zur Benzinseite hin verschoben ist und die unteren Kontaktteile dann hauptsächlich zu C₄-, C₃-

001010

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 41 1.Aug.1941 Kg/Mm
<p>und C₂-Kohlenwasserstoffe hinspalten. Die Beanspruchung des Kontaktes in den verschiedenen Reaktorhöhen ist also eine ganz verschiedene, die oberen Partien geben große Umwandlung, aber wenig Gas, die unteren Schichten verhältnismäßig geringe Umwandlung, dafür aber die Hauptgasmenge.</p> <p>Interessant war nun, in diesem Zusammenhange die Verteilung der Kohlenstoffbildung auf den verschiedenen Kontaktschichten zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurden wieder an den Meßstellen 2, 4 und 6 während der Regenerierung CO₂-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in <u>Abb.16</u> dargestellt. Würde die Kohlenstoffbildung von der Umwandlung abhängig sein, so ergäbe sich etwa die Kurve 1, wäre sie in allen Teilen des Kontaktes, unabhängig von der Umwandlung, gleich groß, so ergäbe sich die Kurve 2. Die tatsächlich gemessenen Werte liegen auf der Kurve 3. Da man aus anderen Messungen schließen darf, (vgl.Kapitel 5) daß die Kohlenstoffbildung bei der katalytischen Spaltung von der Umwandlung nicht sehr beeinflußt wird, so könnte man vielleicht zur Deutung des Verlaufes der Kurve 3 annehmen, daß entweder durch bevorzugte Absorption von höher siedenden Anteilen des Einsatzproduktes in den obersten Kontaktschichten oder durch Verharzung von im Einsatzverdampfer entstandenen harzbildenden Bestandteilen (Diolefinen) die obersten Kontaktanteile eine erhöhte Kohlenstoffbildung aufweisen.</p> <p>Zum Schluß dieses Abschnittes soll noch kurz die Frage diskutiert werden, welche Höhe der Reaktor zweckmäßig haben muß. Wir haben festgestellt, daß die oberen Kontaktanteile unserer etwa 2 m hohen Reaktorfüllung hauptsächlich zur Benzin- und C₅-Seite hin, die unteren Kontaktschichten dagegen mehr zur Gasseite hin spalten. Man könnte zunächst annehmen, daß dies nur eine Wirkung der verlängerten Aufenthaltszeit ist, ein 2 m Ofen hat doppelt so große Aufenthaltszeit wie ein 1 m Ofen. Versuche</p>		

CONFIDENTIAL

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 42
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>mit 6 % bzw. 12 % Kontaktbelastung müßten also ähnliche Effekte zeigen. Das ist aber, wie später noch dargelegt wird, bei weitem nicht in dem Maße der Fall. Vielmehr scheint der Einfluß der Temperaturentscheidend für die bei den Reaktorzwischenproben gemachten Beobachtungen zu sein. Aus den Temperaturkurven der Abb. 15 ersieht man, daß die unteren Teile der Reaktorfüllung wesentlich höhere Temperaturen als die oberen Kontaktschichten besitzen und diese hohen Temperaturen auch viel länger beibehalten. Hohe Temperaturen aber verschieben die Aufspaltung zur Gasseite (vgl. später). Demnach wäre zu folgern, daß kurze Öfen mit kleinem Temperaturgefälle in der Kontaktfüllung mehr zur Benzinseite, hohe Öfen mit größerem Temperaturgefälle mehr zur Gasseite hin spalten. Dabei tritt in letzterem Falle aber auch eine unliebsame Erhöhung der Bildung an C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffen auf. Es erscheint also fraglich, ob man bei Anwendung der üblichen Reaktionsmitteltemperatur von 480 bis 500°C noch eine Erhöhung der Reaktorfüllhöhe über die jetzt angewendeten 2 m durchführen kann, ohne den Anteil der als Verlust zu rechnenden C₁- und C₂-Spaltprodukte zu stark zu erhöhen, weil man durch eine Steigerung des Temperaturgefälles im Reaktor über 60 - 80°C, wie es bei dem 2 m Ofen sich einstellt, auf zu hohe Temperaturen in den unteren Kontaktschichten kommen würde. Vielleicht wird es sogar im Gegenteil vorteilhaft sein, Reaktorfüllhöhen von nur 1 m anzuwenden, um so auch die Bildung der nicht so wertvollen C₃-Kohlenwasserstoffe zu Gunsten der C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe zu verringern.</p>		

001012

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 43
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p style="text-align: center;">8.) <u>Wahl der Versuchsbedingungen.</u></p> <p>In den Abschnitten 3 und 6 wurde gezeigt, daß zwei von den vier möglichen Varianten der Versuchsbedingungen, nämlich Menge der Wasserdampfzugabe und Dauer der Reaktionsperiode, festgelegt sind. Es können also nur noch Reaktionstemperatur und Kontaktbelastung verändert werden.</p> <p>Die Kontaktbelastung aber ist nach oben begrenzt durch die in Abschn. 5 dargelegten Ursachen der Kohlenstoffbildung. Es wurde dort gezeigt, daß die Kohlenstoffbildung verhältnismäßig unabhängig von der Menge der eingesetzten Produkte ist. Die bei der Verbrennung entstehende Wärme ist also bei wechselnder Kontaktbelastung ziemlich konstant. Da aber die für die Reaktion verbrauchte Wärme bei steigender Belastung ansteigt, muß zur Deckung des Wärmebedarfes die Reaktionszeit entsprechend den in Abschn. 6 beschriebenen Gesetzmäßigkeiten verkürzt werden, vorausgesetzt natürlich, daß man nach dem von uns entwickelten Spaltverfahren arbeiten will, und nicht etwa die erforderliche Reaktionswärme durch indirekten Wärmeaustausch (Houdry) oder durch mit den Einsatzprodukten eingeführte Überhitzungswärme einbringt. Eine Verkürzung der Reaktionszeit aber wesentlich unter die jetzt übliche Dauer von 40 Min. würde das Verhältnis von Reaktion zu Regenerierung zu ungünstig gestalten, da eine Verringerung der Regenerierzeit unter 20 Min. wegen der für die Verbrennung der Kohlenstoffabscheidungen benötigten Zeit nicht möglich ist.</p> <p>Doch nicht nur aus diesem Grunde erscheint eine wesentliche Erhöhung der Kontaktbelastung nicht vorteilhaft. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit soll nämlich eine Umwandlung bei einmaligem Durchgang durch die Spaltung von 35 - 40 % nicht unterschritten werden. Bei gealterten Kontakten aber kann beim Einsatz der Fraktion 150 - 400 der Fischerprodukte bei 12 Vol.-% Belastung</p>		

001013

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

G e h e i m !

Hauptlaboratorium

Seite 44

1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.

1. Aug. 1941 Kg/Mm.

diese Umwandlung erst bei Reaktionsmitteltemperaturen von etwa 520°C erreicht werden. Bei einer weiteren Steigerung der Belastung müssen also die Reaktionstemperaturen noch mehr erhöht werden, wenn auch die bei größerer Belastung notwendigerweise eintretende Verkürzung der Reaktionszeit eine Steigerung der Umwandlung bewirkt. Eine Erhöhung der Temperatur hätte nun aber, abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, die dadurch eintreten würden, daß infolge des Temperaturgefälles im Reaktor die untersten Temperaturen der Reaktorfüllung auf zu hohe Werte ansteigen würden - die unterste Meßstelle erreicht bei der Regenerierung bei 520°C Reaktionsmitteltemperatur schon fast 600°C -, den weiteren Nachteil, daß die Bildung der als Nebenprodukte zu bewerteten C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe, wie später noch gezeigt wird, durch Temperaturerhöhung ungünstig beeinflusst wird.

Somit sind also Kontaktbelastung und Reaktionstemperatur bei gealterten Kontakten und unserem Einsatzprodukt nach oben auf etwa $520 - 540^{\circ}\text{C}$ bzw. auf etwa 15 bis 20 % begrenzt. Eine Begrenzung der Kontaktbelastung nach unten ist im wesentlichen wohl durch wirtschaftliche Gesichtspunkte gegeben. Die Wahl der Reaktionstemperatur ist bei Aufrechterhaltung einer Umwandlung von 35 - 40 % von der Höhe der Kontaktbelastung abhängig, bei 6 Vol.% Einsatz z.B. kann bei gealterten Kontakten die Reaktionsmitteltemperatur auf etwa 480°C gesenkt werden.

001014

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 45
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>9.) <u>Einfluß von Versuchsbedingungen und Kontaktalter auf die Aufteilung der Spaltprodukte.</u></p> <p>In den <u>Tabellen 2, 3, 4 und 5</u> sind die Auswertungen der wichtigsten Versuche zusammengestellt. Als Einsatzmaterial für die in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgeführten Versuche diente eine zwischen 160 und etwa 400°C siedende Primärfraktion der Fischersynthese, die Versuche der Tab. 5 wurden mit einer zwischen 185° und etwa 400°C siedenden Primärfraktion gefahren. Die Bezeichnung "F" in den Tabellen bedeutet, daß nur Frischmaterial eingesetzt wurde, "R" bedeutet, daß mit Recycle gearbeitet wurde, d.h., daß das nicht aufgespaltene Produkt, mit Frischmaterial im Verhältnis des Aufspaltungsprozentsatzes gemischt, als Einsatz diente. Bei den letzteren Versuchen wurde das Recycle-Material vollständig aufgearbeitet. Es wurde also selbst nach monatelanger Betriebszeit kein schwersiedendes, nicht mehr aufspaltbares Produkt dem Rücklauf entzogen.</p> <p>Die übrigen in den Tabellen 2 bis 5 aufgeführten Bezeichnungen sind ohne weiteres verständlich. Die in der Spalte "Gew.-% ΣC_2" aufgeführten Zahlen umfassen die Werte für die C_1- und C_2-Kohlenwasserstoffe sowie für Wasserstoff. Bei der Aufteilung der umgewandelten Produkte sind die unausgewiesenen Verluste nicht berücksichtigt worden. Diese Verluste betragen bei den Versuchen der Tab. 2 meist etwa 5 % und waren damals wohl durch die nicht ganz exakte Erfassung der Einsatzmengen bedingt. Nach Einbau des Meßbehälters 4 (vgl. Abb. 1) schwankten die unausgewiesenen Verluste bzw. die unausgewiesenen Gewinne in der Regel zwischen -3% und +3%. Die Werte für "Gew.-% CH bezogen auf Einsatz" sind ebenfalls ohne Berücksichtigung der unausgewiesenen Verluste berechnet.</p> <p>Die Tab. 2 umfaßt mit den Versuchen 11 - 28 bei einem Kontaktalter von 306 bis 727 Stunden eine Zeit, in der sich, wie wir in Abschn. 2 gesehen haben, die Kontaktaktivität noch in stärkerem Maße änderte. Die Versuche der</p>		

001915

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium																														
		Seite 46																														
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.																														
<p>Tab.3 (43 - 83) mit einem Kontaktalter über 700 Std. liegen dagegen schon in einer Periode, in der die Kontaktaktivität, gemessen an der Stärke der Umwandlung, nicht mehr wesentlich abfiel. Sie unterscheiden sich ferner von den Versuchen der Tabelle 2 durch die Wahl anderer Versuchsbedingungen. Die in Tab.4 zusammengefaßten Versuche (86 - 100) haben dieselben Versuchsbedingungen wie die Versuche der Tab.3. Die Unterteilung der Versuche erfolgte, weil nach dem Versuch 83 die erste Füllung des Reaktors ausgebaut und durch die zweite Füllung ersetzt wurde. Tab. 5 schließlich gibt Versuche wieder, bei denen die Reaktionstemperatur gegenüber den Versuchen der Tab.4 um etwa 40°C gesenkt wurde.</p> <p>Es sollen nun durch Vergleich der Werte der Tabellen 2 - 5 der Einfluß der verschiedenen Versuchsbedingungen, wie Reaktionstemperatur, Dampfzugabe, Reaktionsdauer, Kontaktbelastung, sowie der Einfluß des Kontaktalters auf die Aufteilung der Spaltprodukte untersucht werden. Außerdem soll festgestellt werden, welche Änderung verursacht wird, wenn man als Einsatzmaterial nur Frischmaterial oder eine Mischung von Frischprodukt und Recycle wählt.</p> <p>Der Vergleich der Versuche 53, 57, 58, 66, 67, 68, 72 und 82 einerseits und der Versuche 54, 73 und 83 andererseits (Tab.3) zeigt deutlich den Einfluß des Recyclematerials. Mittelt man diese Versuche, die unter sonst gleichen Bedingungen gefahren wurden, so erhält man folgende Werte:</p> <table border="1" data-bbox="478 1450 1228 1761"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">Recycle und Frischmaterial</th> <th style="text-align: center;">Frischmaterial</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gew.% Umwandlung</td> <td style="text-align: center;">36</td> <td style="text-align: center;">47</td> </tr> <tr> <td>" Benzin</td> <td style="text-align: center;">19</td> <td style="text-align: center;">19</td> </tr> <tr> <td>" C₅</td> <td style="text-align: center;">18</td> <td style="text-align: center;">20</td> </tr> <tr> <td>" C₄</td> <td style="text-align: center;">27</td> <td style="text-align: center;">27</td> </tr> <tr> <td>" C₃</td> <td style="text-align: center;">23</td> <td style="text-align: center;">22</td> </tr> <tr> <td>" ≤C₂</td> <td style="text-align: center;">9</td> <td style="text-align: center;">9</td> </tr> <tr> <td>" CH₄</td> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">3</td> </tr> <tr> <td>% C₄-Olefine</td> <td style="text-align: center;">92</td> <td style="text-align: center;">92</td> </tr> <tr> <td>% C₃-Olefine</td> <td style="text-align: center;">94</td> <td style="text-align: center;">92</td> </tr> </tbody> </table>				Recycle und Frischmaterial	Frischmaterial	Gew.% Umwandlung	36	47	" Benzin	19	19	" C ₅	18	20	" C ₄	27	27	" C ₃	23	22	" ≤C ₂	9	9	" CH ₄	4	3	% C ₄ -Olefine	92	92	% C ₃ -Olefine	94	92
	Recycle und Frischmaterial	Frischmaterial																														
Gew.% Umwandlung	36	47																														
" Benzin	19	19																														
" C ₅	18	20																														
" C ₄	27	27																														
" C ₃	23	22																														
" ≤C ₂	9	9																														
" CH ₄	4	3																														
% C ₄ -Olefine	92	92																														
% C ₃ -Olefine	94	92																														

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !		Hauptlaboratorium																																																																														
			Seite 47																																																																														
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.			1. Aug. 1941 Kg/Mm.																																																																														
<p>Der einzige Unterschied scheint demnach in der verschiedenen guten Aufspaltbarkeit zu liegen. Die Versuche 104, 112 und 103, 111 (Tab.5) geben dasselbe Resultat:</p>																																																																																	
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;"></th> <th style="width: 25%; text-align: center;">Recycle und Frischmaterial</th> <th style="width: 25%; text-align: center;">Frischmaterial</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gew. % Umwandlung</td> <td style="text-align: center;">28</td> <td style="text-align: center;">37</td> </tr> <tr> <td>" Benzin</td> <td style="text-align: center;">25</td> <td style="text-align: center;">23,5</td> </tr> <tr> <td>" C₅</td> <td style="text-align: center;">18</td> <td style="text-align: center;">19,5</td> </tr> <tr> <td>" C₄</td> <td style="text-align: center;">23</td> <td style="text-align: center;">26</td> </tr> <tr> <td>" C₃</td> <td style="text-align: center;">23</td> <td style="text-align: center;">23,5</td> </tr> <tr> <td>" ≤C₂</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">4,5</td> </tr> <tr> <td>" CH</td> <td style="text-align: center;">6</td> <td style="text-align: center;">4</td> </tr> <tr> <td>% C₄-Olefine</td> <td style="text-align: center;">91</td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td>% C₃-Olefine</td> <td style="text-align: center;">90</td> <td style="text-align: center;">89</td> </tr> </tbody> </table> <p>Der Rückgang der Kohlenstoffwerte beim Einsatz von Frischmaterial ist ohne weiteres verständlich, wenn man sich erinnert, daß bei verschiedenen starken Aufspaltungen die Kohlenstoffbildung, bezogen auf den Einsatz, praktisch gleich bleibt und somit die auf die umgewandelten Produkte bezogene Kohlenstoffbildung bei stärkerer Aufspaltung (Frischmaterial) prozentual ja kleiner werden muß.</p> <p>Zur Prüfung des Einflusses, den wechselnde Belastung auf die Aufteilung der Spaltprodukte besitzt, können die Versuche 103, 104, 111, 112 mit dem Versuch 106 bzw. dem Versuch 109 verglichen werden. Als Mittelwerte werden erhalten:</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;"></th> <th style="width: 12.5%;"></th> <th style="width: 12.5%;"></th> <th style="width: 12.5%;"></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Vol. % Einsatz</td> <td style="text-align: center;">6</td> <td style="text-align: center;">12</td> <td style="text-align: center;">18</td> </tr> <tr> <td>R/F</td> <td style="text-align: center;">R</td> <td style="text-align: center;">R F</td> <td style="text-align: center;">R</td> </tr> <tr> <td>Gew. % Umwandlung</td> <td style="text-align: center;">41</td> <td style="text-align: center;">28 37</td> <td style="text-align: center;">23</td> </tr> <tr> <td>Gew. % Benzin</td> <td style="text-align: center;">19</td> <td style="text-align: center;">24</td> <td style="text-align: center;">27</td> </tr> <tr> <td>" C₅</td> <td style="text-align: center;">25</td> <td style="text-align: center;">19</td> <td style="text-align: center;">17</td> </tr> <tr> <td>" C₄</td> <td style="text-align: center;">27</td> <td style="text-align: center;">24,5</td> <td style="text-align: center;">23</td> </tr> <tr> <td>" C₃</td> <td style="text-align: center;">19</td> <td style="text-align: center;">23</td> <td style="text-align: center;">20</td> </tr> <tr> <td>" ≤C₂</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">5</td> </tr> <tr> <td>" CH</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">6</td> </tr> <tr> <td>% C₄-Olefine</td> <td style="text-align: center;">88</td> <td style="text-align: center;">91</td> <td style="text-align: center;">89</td> </tr> <tr> <td>% C₃-Olefine</td> <td style="text-align: center;">89</td> <td style="text-align: center;">90</td> <td style="text-align: center;">89</td> </tr> </tbody> </table>					Recycle und Frischmaterial	Frischmaterial	Gew. % Umwandlung	28	37	" Benzin	25	23,5	" C ₅	18	19,5	" C ₄	23	26	" C ₃	23	23,5	" ≤C ₂	5	4,5	" CH	6	4	% C ₄ -Olefine	91	-	% C ₃ -Olefine	90	89					Vol. % Einsatz	6	12	18	R/F	R	R F	R	Gew. % Umwandlung	41	28 37	23	Gew. % Benzin	19	24	27	" C ₅	25	19	17	" C ₄	27	24,5	23	" C ₃	19	23	20	" ≤C ₂	5	5	5	" CH	5	5	6	% C ₄ -Olefine	88	91	89	% C ₃ -Olefine	89	90	89
	Recycle und Frischmaterial	Frischmaterial																																																																															
Gew. % Umwandlung	28	37																																																																															
" Benzin	25	23,5																																																																															
" C ₅	18	19,5																																																																															
" C ₄	23	26																																																																															
" C ₃	23	23,5																																																																															
" ≤C ₂	5	4,5																																																																															
" CH	6	4																																																																															
% C ₄ -Olefine	91	-																																																																															
% C ₃ -Olefine	90	89																																																																															
Vol. % Einsatz	6	12	18																																																																														
R/F	R	R F	R																																																																														
Gew. % Umwandlung	41	28 37	23																																																																														
Gew. % Benzin	19	24	27																																																																														
" C ₅	25	19	17																																																																														
" C ₄	27	24,5	23																																																																														
" C ₃	19	23	20																																																																														
" ≤C ₂	5	5	5																																																																														
" CH	5	5	6																																																																														
% C ₄ -Olefine	88	91	89																																																																														
% C ₃ -Olefine	89	90	89																																																																														

001017

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 48
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

Man erkennt, daß mit kleiner werdender Belastung, d.h. also bei etwas schärferen Versuchsbedingungen (größere Umwandlung), sich die Spaltung mehr zu den C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffen auf Kosten der Benzinbildung hin verschiebt. Interessant ist, daß die durch den Unterschied der Spaltbarkeit von Frischmaterial und Recycle bedingte Veränderung der Umwandlung keine derartige Verschiebung bewirkt.

Die Bedeutung der Menge des zugesetzten Dampfes ist zum Teil schon in Abschnitt 3 dargelegt worden. Es wurde dort gezeigt, daß man die Dampfmenge nicht unter 75 % (bezogen auf das eingesetzte Flüssigprodukt) senken darf, ohne eine Einbuße im Olefingehalt der C₃- und C₄-Spaltprodukte zu erleiden. Damit entfällt auch die Möglichkeit, durch wechselnde Dampfzugabe den Aufspaltungsgrad wesentlich zu beeinflussen. Die Versuche 105, 113, 114, 112 und 104 veranschaulichen dies:

Vol.% Einsatz	12	12	12	12	12
" Wasser	100	100	75	50	50
Gew.% Umwandlung	27	28	31	32	36
" Benzin	23	27	25	22	17
" C ₅	19	17	17	20	23
" C ₄	22	24	24	25	30
" C ₃	23	23	22	22	19
" ≤C ₂	7	3	6	6	6
" CH	6	6	6	5	5

Man erkennt auch hier im geringen Maße die durch die infolge der Verringerung der Wasserdampfzusatzmenge hervorgerufene Verlängerung der Aufenthaltszeit (Verschärfung der Versuchsbedingungen) bewirkte Verschiebung der Spaltung zu den C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffen auf Kosten der Benzinbildung. Wird dagegen, wie bei den Versuchen 14, 13, 16, 20 und 21 (Tab.2) durch entsprechende Veränderung der Kontaktbelastung die Aufspaltung annähernd konstant gehalten, so unterscheiden sich die Spaltproduk-

001918

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !					Hauptlaboratorium
						Seite 49
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.					1. Aug. 1941 Kg/Mm.	
te nicht mehr:						
Vol. % Einsatz	20	15	14	13	13	
" Wasser	20	50	60	100	100	
Gew. % Umwandlung	52	48	51	56	52	
" Benzin	21	22	21	20	21	
" C ₅	24	21	22	23	23	
" C ₄	29	32	31	31	29	
" C ₃	21	20	21	21	21	
" ≤ C ₂	2	2	2	1	1	
" CH	3	3	3	4	4	
<p>In den Abschn. 4 - 6 wurde gezeigt, nach welchen Gesichtspunkten die Wahl der Reaktionsdauer erfolgen muß. Die Variationsmöglichkeiten sind darnach nicht sehr groß und ein Einfluß auf die Aufteilung der Crackprodukte ist daher unwahrscheinlich. Die Versuche der Tab. 3, bei denen die Reaktionsdauer von 70 Min. bis zu 40 Min. verändert wurde, bestätigen diese Vermutung.</p> <p>Da, wie oben gezeigt wurde, Änderungen der Kontaktbelastung und der Reaktionsdauer in kleinen Grenzen keine wesentliche Bedeutung für die Zusammensetzung der Spaltprodukte haben, so sollen zur Feststellung des Einflusses, den Kontaktalter und Reaktionstemperatur auf die Aufteilung der Spaltprodukte besitzen, die Versuche der Tab. 2 - 5, bei denen der Einsatz zwischen 11 und 15 % und die Reaktionszeit zwischen 30 und 60 Min. schwankte, die Wasserdampfmenge 100 % betrug, gemittelt werden. Es soll dabei auch kein Unterschied zwischen den Versuchen mit Einsatz von Frischmaterial und Frischprodukt-Recycle-Mischung gemacht werden. In der folgenden Tabelle sind diese Mittelwerte zusammengestellt:</p>						

001919

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 50
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

Tabelle 6.

Versuchsgruppe	I	II	III	IV
Versuche	11-28	43-83	86-100	103-114
Kontaktalter	306-727	853-1600	1638-1896	1955-2135
Vol. % Einsatz	13-15	11-12	12	12-15
" Wasser	100	100	100	100
Reaktionsdauer in Minuten	30	40-70	40	30-40
Reaktiontemp.	460-480	515-530	505-535	470-490
Mittel	470	520	520	480
Gew. % Umwandlg.	F: 46 R: 32	F: 46 R: 36	R: 36	F: 37 R: 29
Gew. % Benzin	22	20	14	24
" C ₅	23	20	19	18
" C ₄	29	27	26	26
" C ₃	20	22	26	22
" ≤C ₂	2	8	11	5
" CH	4	3	4	5
% iso-C ₄ /C ₄	43	38	37	42
% C ₄ /C ₄	-	91	93	90
% C ₃ /C ₃	-	94	93	90

Am auffälligsten an den Zahlen der Tab. 6 ist die starke Änderung, die die C₁-C₂-Werte erfahren haben. Bis zur 700. Stunde machen sie nur einen Betrag von 2 % aus, steigen dann zunächst bei Erhöhung der Temperatur in den Versuchen 43 - 83 auf 8 % an, um in den Versuchen 86 - 100 bei gleicher Temperatur noch weiter bis auf 11 % zu klettern. Nach Senken der Temperatur bei den Versuchen 103 - 114 fällt der Anteil nur bis auf 5 % zurück. Es sind hier also deutlich zwei Einflüsse zu erkennen, der Einfluß der Temperatur und der Einfluß des Kontaktalters. Eine Verminderung der Temperatur von 520 auf 480° bei annähernd gleichem Kontaktalter läßt den C₁-C₂-Prozentsatz

001020

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium Seite 51
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p> von 11 % auf 5 % absinken. Der mit jüngerem Kontakt bei 470°C erzielte Wert von 2 % wird nicht mehr erreicht. Der Anstieg der C₁-C₂-Bildung bei gleicher Reaktionstemperatur von 520°C von 8 % auf 11 % läßt vermuten, daß auch der Anstieg von 2 % auf 8 % bei Steigerung der Temperatur von 470°C auf 520°C zum Teil durch die Kontaktalterung bedingt ist. Es bleibt allerdings noch dahingestellt, ob dieser Einfluß des Kontaktalters eine tatsächliche Wirkung des Kontaktes selbst ist, oder ob die mit zunehmender Betriebszeit gesteigerte C₁-C₂-Bildung nur oder wenigstens doch zum Teil durch Aktivierung des Reaktormaterials, Eiseneinwanderungen oder dergleichen hervorgerufen wird. Diese Frage muß noch durch Untersuchungen des in der LT-Anlage gealterten Kontaktes in Laborversuchen geprüft werden. </p> <p> Ein ähnlicher Anstieg wie bei der C₁-C₂-Bildung ist, wenn auch in kleinerem Maße, bei der C₃-Bildung zu beobachten. Auch hier sind wohl wieder, wie man beim Vergleich der Werte der Tabelle 6 erkennen kann, sowohl Temperatur als auch Kontaktalter von Bedeutung. </p> <p> Die C₄- und C₅-Werte, besonders die C₄-Werte, sind von Temperatur und Kontaktalter dagegen nur recht wenig beeinflußt. Die Zunahme der C₁-C₂- und C₃-Bildung geht fast ausschließlich auf Kosten der Benzinbildung. </p> <p> Auch die übrigen wichtigen Zahlen, wie Olefingehalt der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe und iso-Gehalt der C₄-Kohlenwasserstoffe sind praktisch unabhängig von Temperatur und Kontaktalter, wenn man von dem im Abschnitt 3 schon erörterten Anstieg der Olefinwerte bei frischen Kontakten absieht. </p> <p> Bezüglich der Kohlenstoffwerte der obigen Tabelle ist noch zu bemerken, daß der etwas kleinere Wert von 3 % bei den Versuchen 43 - 83 dadurch verursacht ist, daß dort zum Teil Reaktionszeiten bis zu 60 oder 70 Min. gefahren wurden. Der Anstieg der Kohlenstoffbildung bei den Versuchen 103 - 114 ist, wie man aus den Zahlen der </p>		

001021

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 52
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p>Tabelle 5 entnehmen kann, zum Teil durch die Verringerung der Umwandlung, zum Teil auch durch eine geringe Vermehrung der Kohlenstoffwerte wahrscheinlich infolge Kontaktalterung bedingt.</p> <p>Zusammenfassend kann man über die Ausbeutezahlen, die mit gealterten Kontakten (1600 - 2200 Reaktionen) noch zu erreichen sind, folgendes sagen:</p> <p>Bei 520°C Reaktionsmitteltemperatur erreicht man beim Arbeiten mit Recycle noch Umwandlungen von gut 35 %. Bei Verlusten von 11 % (C₁-C₂-Bildung) + 4 % (CH-Bildung) = 15 % fallen etwa 26 % C₃-, 26 % C₄-, 19 % C₅- und 14 % Benzin-Kohlenwasserstoffe an. Senkt man die Reaktionsmitteltemperatur auf 480°C, so beträgt die Umwandlung nur noch knapp 30 %, die Verluste an C₁ C₂ und Kohlenstoff gehen auf 10 % zurück, außerdem entstehen 22 % C₃- 26 % C₄-, 18 % C₅- und 24 % Benzin-Kohlenwasserstoffe. In beiden Fällen beträgt der iso-Gehalt der C₄-Kohlenwasserstoffe ca. 40 %, der Olefingehalt der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe liegt über 90 %. Zwischen diesen beiden Extremwerten wird man nun variieren können. Vielleicht ist es möglich, durch Wahl einer Reaktionstemperatur von 500°C und durch Vermindern des Wasserdampfzusatzes von 100 % auf 75 % die Umwandlung auf annähernd 35 % zu halten und gleichzeitig die höheren C₁-C₂- und C₃-Werte, die bei 520°C auftreten, etwas herabzusetzen. Versuche in dieser Richtung sind z.Zt. im Gange.</p> <p>10.) <u>Analytische Untersuchung der bei der Spaltung der zwischen 160°C bzw. 185°C und 400°C siedenden Primärfraktion der Fischersynthese entstehenden Produkte.</u></p> <p>Die Aufteilung der bei der Spaltung der zwischen 160 und 400°C siedenden Primärfraktion über gealtertem Kon-</p>		

001022

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 53
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

takt entstehenden Crackprodukte ist für eine Versuchstemperatur von 520°C in Spalte III der Tabelle 6, die Aufteilung der Produkte aus der Spaltung der zwischen 185°C und 400°C siedenden Fraktion bei einer Spalttemperatur von 480°C in Spalte IV der Tabelle 6 gegeben worden. Die in diesen beiden Versuchsgruppen anfallenden gasförmigen und flüssigen Produkte, sowie auch die beiden Ausgangsfraktionen wurden durch Feinschnittdestillation in die einzelnen C-Fractionen zerlegt. Die Fraktionen konnten dann analytisch näher untersucht werden. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll in diesem Abschnitt berichtet werden.

Abb. 17 bringt zunächst die Siedekurven von Frischeinsatz und Mischung Frischeinsatz-Recycle für die Versuche der Gruppe III. Die Destillationen wurden bis zu einer Kopftemperatur von 205°C bei Normaldruck, anschließend bei 50 mm Hg durchgeführt. Die Umrechnung der Siededaten von Vakuum auf Normaldruck erfolgte nach dem UOP-Diagramm. Die Siedekurve des Recycle-Materials wurde genau so aufgenommen. Aus den drei Siedekurven ergibt sich die folgende Aufteilung in die C-Fractionen in Gew. %:

Gew. %:	Frischeinsatz	Frischeinsatz- Recyclemischung	Recycle
C ₉	1	1	-
C ₁₀	13	14	18
C ₁₁	11	15	21
C ₁₂	11	14	14
C ₁₃	13	13	14
C ₁₄	9	11	12
C ₁₅	7	9	8
C ₁₆	8	8	5
C ₁₇	6	7	6
>C ₁₇	21	8	2

Durch Kombination der obigen Werte für das Recycle-Produkt mit den Ergebnissen, die in Spalte III der Tab. 6 wiedergegeben sind, ist nun die Aufteilung der Gesamt-

001023

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 54
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1.Aug.1941 Kg/Mm.
<p> produkte, die bei der Spaltung anfallen, zu errechnen. Dabei muß allerdings noch die Analyse der mit "ΣC_2" bezeichneten Produkte sowie die Zusammensetzung des Benzins berücksichtigt werden. Im Mittel aus sämtlichen Versuchen der Tab. 4 zerlegen sich die ersteren Produkte, die in einer Gesamtmenge von 11 Gew.% anfallen, in 5 Gew.% C_2^-, 3 Gew.% C_2^+, 2 Gew.% C_1 und 1 Gew.% H_2. Die Benzinkohlenwasserstoffe bestehen bei dieser Versuchsgruppe im Mittel aus 48 % "Benzin I" (50 - 110) und 52 % "Benzin II" (110 - 160). Das Benzin I hat etwa 60 % C_6^- und 40 % C_7-Gehalt, das Benzin II etwa 40 % C_8^- und 60 % C_9-Gehalt. Die 14 Gew.% Benzin zerlegen sich also in 4 Gew.% C_6, 3 Gew.% C_7, 3 Gew.% C_8 und 4 Gew.% C_9. </p> <p> Die Aufteilung der Gesamtprodukte (36 Gew.% Spaltprodukte, 64 Gew.% Recycle) ist in <u>Abb.18</u> graphisch dargestellt. Außerdem ist in dieser Abbildung die Aufteilung des in die Spaltung eingesetzten, aus Frischeinsatz und Recycle gemischten Produktes eingetragen. Der Vergleich dieser beiden Kurven ist sehr lehrreich. Man erkennt die starke Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe über C_{17}. Ferner scheint eine bevorzugte Aufspaltung auch der C_{16}- und C_{12}-Kohlenwasserstoffe zu bestehen. Auffallend ist der geringe Anteil, den die C_6-bis C_9-Kohlenwasserstoffe ausmachen. Offenbar werden unter den von unsgewählten Spaltbedingungen die primär vielleicht entstehenden Benzinkohlenwasserstoffe sofort weiter zu leichter siedenden Produkten aufgespalten. (vgl.dazu die Ausführungen in Abschn.7). Das Hauptgewicht der Spaltprodukte liegt, wie gewünscht, bei den C_3- bis C_5-Kohlenwasserstoffen. </p> <p> Interessant ist ferner der Vergleich der in <u>Abb.18</u> eingezeichneten Olefinkurven für das Ausgangsmaterial und für die Spaltprodukte bzw. das Recycleprodukt. Man sieht, daß das Recyclematerial einen geringeren Olefingehalt als das Ausgangsprodukt aufweist. Aus Veröffentlichungen der UOP ist aber bekannt, daß Olefinkohlenwasserstoffe bedeutend leichter als Paraffinkohlenwasserstoffe katalytisch spaltbar sind. Es muß daher ange- </p>		

001024

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 55
		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p> nommen werden, daß die im Ausgangsmaterial vorhandenen Olefine zuerst herausgespalten werden. Diese Tatsache in Verbindung mit der Beobachtung, daß gewisse Kohlenwasserstoffe des Ausgangsproduktes bevorzugt gespalten werden, gibt die Begründung, warum das Recyclematerial schwerer spaltbar ist als das Frischmaterial. Eine tiefergreifende Veränderung des Recyclematerials scheint dagegen nicht einzutreten, denn es gelingt, das gesamte Recycleprodukt ohne Rückstand aufzuspalten. Das wird auch dadurch bewiesen, daß die Dichten des Recycleproduktes praktisch den Dichten des Ausgangsmaterials entsprechen. In <u>Abb. 19</u> sind in Abhängigkeit von der Siedetemperatur die Dichten sowie einige Anilinzahlen eines hydrierten, bei der Spaltung (Gruppe III) anfallenden Flüssigproduktes aufgetragen. Man erkennt, daß die Dichten des Rücklaufes gegenüber den Dichten der Paraffinkohlenwasserstoffe nur unwesentlich erhöht sind. Vielleicht ist eine geringe Isomerisierung eingetreten. Auch die Anilinzahlen der Kohlenwasserstoffe über C_9 entsprechen den Daten für die Paraffinkohlenwasserstoffe. </p> <p> Überraschenderweise zeigen dagegen die C_7-, C_8- und C_9-Spaltprodukte im Gegensatz auch zu den C_6-Spaltprodukten, die ebenfalls nach Dichte und Anilinzahl nach der Hydrierung vornehmlich paraffinisch sind, ein andersartiges Verhalten. Die Dichten dieser Kohlenwasserstoffe liegen in hydriertem Zustande noch über den Dichten für die iso-Paraffine. Es muß also angenommen werden, daß neben einer vielleicht eingetretenen Isomerisierung eine Naphthenisierung oder Aromatisierung stattgefunden hat. Dahin deuten auch die niedrigen Anilinzahlen der C_7-, C_8- und C_9-Kohlenwasserstoffe, die etwa in der Mitte zwischen der Paraffin- und Naphthenlinie liegen. Da die Aromaten Anilinzahlen unter 0 besitzen, kann es sich sowohl um Aromaten als auch um Naphthene handeln. Es besteht jedoch die Möglichkeit, auf Grund der Zahlen für $(n_D - d/2)$ darüber eine Entscheidung zu treffen. Für C_7- </p>		

001025

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 56
		1. Aug. 1941 Kg/Mm.
<p> C_9-Kohlenwasserstoffe liegen nämlich die Werte für $(n_D - d/2)$ für Paraffine bei 1,049, für Naphthene bei 1,040 und für Aromaten bei 1,063. Gemessen wurden Werte von etwa 1,046. Demnach ist anzunehmen, daß die C_7- bis C_9-Kohlenwasserstoffe des Spaltbenzins eine gewisse Naphthenisierung erfahren haben. </p> <p> Die Olefingehalte der Spaltbenzine sind aus der Olefinkurve der Abb. 18 zu entnehmen. Messungen der Oktanzahlen der Spaltbenzine in nichthydriertem und hydriertem Zustande, mit und ohne Bleizusatz sind von Dipl.-Ing. Spiske durchgeführt worden. Der Bericht über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird z.Zt. geschrieben. </p> <p> Für die Versuche der Gruppe IV bringt <u>Abb. 20</u> die der Abb. 18 entsprechende Darstellung. Das Einsatzprodukt für die Spaltversuche der Gruppe IV hatte, wie man beim Vergleich der Abb. 18 und 20 feststellen kann, eine andere Zusammensetzung. Neben höherem Siedebeginn liegt auch das Schwergewicht nicht wie bei den Versuchen der Gruppen I - III bei C_{10} bis C_{13}, sondern bei C_{16} bis C_{18}. Trotz dieser Verschiedenheit ist das Bild der Aufspaltung praktisch das gleiche. Auch hier wieder tritt bevorzugte Bildung von C_3- bis C_5-Kohlenwasserstoffen, insbesondere von C_4-Kohlenwasserstoffen, neben einer nur sehr geringen Benzinbildung auf. Ein deutliches Minimum entsteht bei den C_8-Kohlenwasserstoffen. Offenbar erfolgt hier sofortige Weiterspaltung in zwei C_4-Kohlenwasserstoffe. Der Grund für die im Vergleich zu Abb. 18 niedrigeren C_2- und C_3-Werte ist schon im Abschnitt 9 dargelegt worden. </p> <p> 11.) <u>Spaltung einer aus Gasöl, Schmierölvorlauf und Kaltpreßöl hergestellten Mischung.</u> </p> <p> Es ist geplant, als Crackeinsatz für die Großanlage neben den über $160^\circ C$ siedenden Fraktionen aus der Pri- </p>		

~~001026~~

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 57
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

märerzeugung der Fischersynthese auch noch den bei der Schmierölherstellung anfallenden sogenannten "Schmierölvorlauf", eine zwischen 200 und 330°C siedende Fraktion, mit einzusetzen. Es sollte daher in der LT-Versuchsanlage eine Mischung gespalten werden, wie sie später in der Großanlage auch zur Verwendung kommt. Auf Grund der im Januar 1941 aufgestellten Kalkulationen wurde nun eine Mischung aus 80 % Gasöl, 10 % Kaltpreßöl und 10 % Schmierölvorlauf zusammengestellt, die in ihrer Zusammensetzung den errechneten "Sollwerten" ziemlich genau entsprach:

	Soll	Ist
C ₁₀	4	2
C ₁₁	10	8
C ₁₂	9	10
C ₁₃	11	11
C ₁₄	26	10
C ₁₅	10	10
C ₁₆	10	10
C ₁₇	17	9
> C ₁₇	33	30

Leider wurde infolge eines Mißverständnisses statt des Schmierölvorlaufes ein Produkt eingesetzt, welches aus etwa 50 % Schmierölvorlauf und 50 % Spindelöl bestand und im wesentlichen zwischen 300 und 380°C siedete. Es kann aber angenommen werden, daß bei guter Spaltbarkeit dieses Produktes auch mit Schmierölvorlauf allein keine Schwierigkeiten auftreten werden.

Die Ergebnisse der mit der Mischung durchgeführten Versuche sind in Tab.7 zusammengestellt. Sie sind vergleichbar mit den Versuchen der Gruppen II und III der Tab.6. Man erkennt die bei gleichen Versuchsbedingungen etwas bessere Spaltbarkeit, beim Einsatz von Frischprodukt beträgt die Umwandlung statt 46 % hier etwa 53 %, beim Einsatz einer Mischung von Frischprodukt und Recycle statt 36 % hier etwa 42 %. Die übrigen Ausbeutezahlen

001027

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 58
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

entsprechen den Werten der Versuchsgruppen II und III.
Sie sind im Mittel:

Benzin	14 Gew.%	$C_4^-/C_4 = 92 \%$
C_5	20 "	$C_3^-/C_3 = 92 \%$
C_4	27 "	
C_3	25 "	$iso-C_4^-/C_4 = 39 \%$
$\leq C_2$	11 "	
CH	3 "	

In Abb.21 ist wieder die Aufteilung von Einsatz- und Crackprodukt nach Kohlenstoffzahl graphisch dargestellt. Das Kurvenbild entspricht bis auf den erhöhten Anteil an Kohlenwasserstoffen über C_{17} im Einsatzmaterial dem der Abb.18 weitgehend: C_{16} und $> C_{17}$ -Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt herausgespalten, die Spaltprodukte haben ein Minimum bei den Benzinkohlenwasserstoffen, insbesondere bei C_8 , und ein Maximum bei den C_3 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffen, insbesondere bei C_4 .

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Zumischung von Schmierölvorlauf bzw. Spindelöl sowie auch der im Vergleich zu dem bei den Versuchsgruppen I bis III verwendeten Einsatzprodukt vermehrte Gehalt des Einsatzmaterials an höher siedenden Paraffinkohlenwasserstoffen keine Störungen der Spaltung, sondern im Gegenteil sogar eine kleine Verbesserung der Aufspaltbarkeit hervorgerufen hat.

12.) Spaltung einer C_8 - C_9 -Primärfraktion.

In der geplanten Großanlage sollen nicht nur die über $160^\circ C$ siedenden Produkte der Fischersynthese, gemischt mit Schmierölvorlauf, sondern auch wechselweise die C_8 - C_9 -Fraktionen der Fischerprodukte gespalten werden. Zur Prüfung des Verhaltens dieser Kohlenwasserstoffe bei der katalytischen Spaltung wurden in der LT-Versuchsanlage

001028

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 59
1. Bericht Katalyt.Spaltung LT-Versuchsanlage.		1.Aug.1941 Kg/Mm

die beiden Versuche 74 und 75 mit einem Einsatzmaterial gefahren, das etwa folgende Zusammensetzung hatte:

C ₈	58 Gew.%
C ₉	27 "
>C ₉	15 "

Versuchsbedingungen und Kontaktalter entsprechen den Versuchen der Gruppe II der Tab.6. Die wichtigsten Zahlen der beiden Versuche gibt die folgende Tabelle wieder:

Versuch-Nr.	74	75
F / R	F	R
Vol.% Einsatz	12	12
" Wasser	100	100
Reakt.Dauer Min.	40	40
" Mitteltemp.	510	525
Gew.% Umwandlung	33	24
Gew.% C ₆ +C ₇	18	17
" C ₅	21	20
" C ₄	31	28
" C ₃	20	20
" ≤C ₂	7	11
" CH	3	4
% C ₄ ⁻ /C ₄	89	93
% C ₃ ⁻ /C ₃	98(?)	86
% iso-C ₄ ⁻ /C ₄ ⁻	?	38
Gew.% CH bezogen auf Einsatz	1,0	1,0

Wie man beim Vergleich der Werte der obigen Tabelle mit den Werten der Gruppe II aus der Tab. 6 feststellen kann, unterscheiden sich die Ausbeutezahlen kaum von den üblichen, bei der Spaltung der über 160°C siedenden Produkte der Fischersynthese erhaltenen Zahlen. Es ist lediglich eine geringe Abnahme der Benzinbildung und eine geringe

001029

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium														
		Seite 60														
1. Bericht katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.														
<p>Vermehrung der C_4-Bildung zu beobachten. Die Aufspaltbarkeit der C_8-C_9-Fraktion dagegen ist wesentlich schlechter:</p> <table border="1" data-bbox="677 649 1272 798"> <thead> <tr> <th></th> <th>160°C siedende Produkte</th> <th>C_8-C_9-Fraktion</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>F</td> <td>46 Gew.% Umwandl.</td> <td>33 Gew.% Umwandl.</td> </tr> <tr> <td>R</td> <td>36 " " "</td> <td>24 " " "</td> </tr> </tbody> </table> <p>Die Aufteilung des Einsatz- und Crackproduktes nach der Kohlenstoffzahl, wie sie <u>Abb. 22</u> wiedergibt, zeigt die bevorzugte Aufspaltung der C_8-Kohlenwasserstoffe und die bevorzugte Bildung von C_4-Spaltstücken. Interessant ist wieder der Vergleich der Olefinwerte des Einsatzproduktes und des Recyclematerialies. Der Olefingehalt der C_8-Kohlenwasserstoffe z. B. fällt von 30 % auf 1,5 % ab. Aus dem Frischeinsatz werden also zunächst die C_8-Olefine herausgespalten. Die schwerer angreifbaren C_8-Paraffine verursachen dann die geringere Umwandlung beim Arbeiten mit Recycle.</p>				160°C siedende Produkte	C_8 - C_9 -Fraktion	F	46 Gew.% Umwandl.	33 Gew.% Umwandl.	R	36 " " "	24 " " "					
	160°C siedende Produkte	C_8 - C_9 -Fraktion														
F	46 Gew.% Umwandl.	33 Gew.% Umwandl.														
R	36 " " "	24 " " "														
<p>13.) <u>Spaltung einer C_7-Primärfraktion.</u></p>																
<p>Im Anschluß an die Versuche zur Spaltung der C_8-C_9-Fraktion wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem reine C_7-Fraktion, wie sie zur Herstellung von Toluol gebraucht worden war, als Crackeinsatz verwendet wurde. Die folgende Tabelle bringt die wichtigsten Resultate:</p>																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Versuchs-Nr.</th> <th>77</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>F / R</td> <td>F</td> </tr> <tr> <td>Vol.% Einsatz</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>Vol.% Wasser</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>Reaktionsdauer Min.</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>Reaktionsmitteltemp.</td> <td>505</td> </tr> <tr> <td>Gew.% Umwandlung</td> <td>32</td> </tr> </tbody> </table>			Versuchs-Nr.	77	F / R	F	Vol.% Einsatz	12	Vol.% Wasser	100	Reaktionsdauer Min.	40	Reaktionsmitteltemp.	505	Gew.% Umwandlung	32
Versuchs-Nr.	77															
F / R	F															
Vol.% Einsatz	12															
Vol.% Wasser	100															
Reaktionsdauer Min.	40															
Reaktionsmitteltemp.	505															
Gew.% Umwandlung	32															

001030

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium																				
		Seite 61																				
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.																				
<table> <tr> <td>Gew. % C₆</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>" C₅</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>" C₄</td> <td>35</td> </tr> <tr> <td>" C₃</td> <td>38</td> </tr> <tr> <td>" ≤ C₂</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>" CH</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>% C₄⁻/C₄</td> <td>97</td> </tr> <tr> <td>% C₃⁻/C₃</td> <td>93</td> </tr> <tr> <td>% iso-C₄⁻/C₄</td> <td>44</td> </tr> <tr> <td>Gew. % CH bezogen auf Einsatz</td> <td>1,0</td> </tr> </table> <p>Die C₇-Fraktion spaltet sich demnach also etwa genau so gut wie die C₈-C₉-Fraktion. Die Spaltprodukte bestehen zur Hauptsache aus C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen, wie es auch deutlich aus der graphischen Darstellung der <u>Abb. 23</u> zu erkennen ist. Während die Spaltung also bei der Crackung der C₈-C₉-Fraktion, bei der bevorzugt die C₈-Kohlenwasserstoffe aufgespalten wurden, hauptsächlich wohl nach der Gleichung: C₈ → 2 C₄ verlief, scheint beim Cracken der C₇-Fraktion die Spaltung vornehmlich in der Richtung: C₇ → C₃+C₄ zu gehen.</p> <p>Die Olefinkurven der <u>Abb. 23</u> zeigen wiederum den großen Unterschied im Olefingehalt des Einsatz- und Recycle materials.</p> <p>14.) <u>Spaltung einer C₆-Primärfraktion.</u></p> <p>Im Gegensatz zu der noch recht guten Spaltbarkeit der C₇-Fraktion läßt sich die C₆-Fraktion doch nur noch sehr schlecht aufspalten. Als Einsatz diente ein aus Akohlebenzin der Primärsynthese geschnittenes Destillat, das 8 Gew. % C₄, 16 Gew. % C₅ und 76 Gew. % C₆ enthält. Es wurde nur ein Versuch durchgeführt, der folgende</p>			Gew. % C ₆	5	" C ₅	15	" C ₄	35	" C ₃	38	" ≤ C ₂	4	" CH	3	% C ₄ ⁻ /C ₄	97	% C ₃ ⁻ /C ₃	93	% iso-C ₄ ⁻ /C ₄	44	Gew. % CH bezogen auf Einsatz	1,0
Gew. % C ₆	5																					
" C ₅	15																					
" C ₄	35																					
" C ₃	38																					
" ≤ C ₂	4																					
" CH	3																					
% C ₄ ⁻ /C ₄	97																					
% C ₃ ⁻ /C ₃	93																					
% iso-C ₄ ⁻ /C ₄	44																					
Gew. % CH bezogen auf Einsatz	1,0																					

001031

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium
		Seite 62
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.

Resultate brachte:

Versuch-Nr.	78
F / R	F
Vol.% Einsatz	12
" Wasser	100
Reaktionsdauer in Min.	40
Reaktionsmitteltemp.	530
Gew.% Umwandlung	19
Gew.% C ₅	-
" C ₄	-
" C ₃	84
" C ₂	5
" C ₁	3
" H ₂	1
" CH	7
% C ₃ /C ₃	86
Gew.% CH bezogen auf Einsatz	1,3

Gegenüber 32 % Umwandlung bei der C₇-Fraktion werden hier also nur noch 19 % Umwandlung erhalten. Wie man aus den Kurven der Abb. 24 erkennen kann, werden die im Einsatzmaterial vorhandenen C₅-Kohlenwasserstoffe bei der Spaltung praktisch nicht angegriffen. Ebenso scheint weder eine Aufspaltung noch eine Neubildung bei den C₄-Kohlenwasserstoffen eingetreten zu sein, wenn man von den durch Ungenauigkeiten der Analyse bedingten Unsicherheiten absieht. Die Spaltreaktion verläuft fast ganz nach der Gleichung: C₆ → 2 C₃. Ebenso wie bei der C₈- und C₇-Spaltung tritt also auch hier eine Mittenspaltung der Moleküle ein. Das gibt auch die Erklärung für die bei der Spaltung der über 160°C siedenden Fraktionen der Fischersynthese gemachte Beobachtung, daß die C₁₆-Kohlenwasserstoffe bevorzugt gespalten werden, sehr wenig C₈- und sehr viel C₄-Kohlenwasserstoffe entstehen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	G e h e i m !	Hauptlaboratorium																										
		Seite 63																										
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		1. Aug. 1941 Kg/Mm.																										
<p>Zur Prüfung, ob die nicht aufgespaltenen C₆-Kohlenwasserstoffe beim Durchgang durch den Reaktor verändert wurden, wurde aus dem anfallenden Flüssigprodukt eine scharf geschnittene C₆-Fraktion herausdestilliert und zur Oktanzahlbestimmung gegeben. Die theoretische Researchoktanzahl von Hexan ist 30, die von Hexen 80, die eines einfach verzweigten Hexans etwa 70. Die gemessene Oktanzahl lag bei 47. Da der Olefingehalt der untersuchten Probe 8 % betrug, kann errechnet werden, daß die C₆-Fraktion etwa 40 % Isogehalt haben muß. Leider wurden Isobestimmungen in der C₄- und C₅-Fraktion nicht durchgeführt, so daß über etwa eingetretene Veränderungen dieser Fraktionen nichts ausgesagt werden kann.</p>																												
<p>15.) <u>Spaltung einer C₅-Primärfraktion.</u></p> <p>Schon aus dem Ergebnis des Versuches 78 war ersichtlich, daß C₅-Primärfraktion gegenüber der Spaltung recht widerstandsfähig ist. Ein mit einer aus 8 Gew. % C₄, 75 Gew. % C₅ und 17 Gew. % C₆ bestehenden Fraktion durchgeführter Versuch bestätigte dies.</p>																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Versuch-Nr.</th> <th>79</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>F / R</td> <td>F</td> </tr> <tr> <td>Vol. % Einsatz</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>" Wasser</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>Reaktionsdauer Min.</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>Reaktionsmitteltemp.</td> <td>520</td> </tr> <tr> <td>Gew. % Umwandlung</td> <td>8,5</td> </tr> <tr> <td>Gew. % C₄</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>" C₃</td> <td>43</td> </tr> <tr> <td>" C₂</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>" C₁</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>" H₂</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>" CH</td> <td>14</td> </tr> </tbody> </table>			Versuch-Nr.	79	F / R	F	Vol. % Einsatz	12	" Wasser	100	Reaktionsdauer Min.	40	Reaktionsmitteltemp.	520	Gew. % Umwandlung	8,5	Gew. % C ₄	20	" C ₃	43	" C ₂	14	" C ₁	8	" H ₂	1	" CH	14
Versuch-Nr.	79																											
F / R	F																											
Vol. % Einsatz	12																											
" Wasser	100																											
Reaktionsdauer Min.	40																											
Reaktionsmitteltemp.	520																											
Gew. % Umwandlung	8,5																											
Gew. % C ₄	20																											
" C ₃	43																											
" C ₂	14																											
" C ₁	8																											
" H ₂	1																											
" CH	14																											

001033

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Höllen	G e h e i m !	Hauptlaboratorium						
1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.		Seite 64						
1. Aug. 1941 Kg/Mm								
<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="text-align: right;">% C₄/C₄</td> <td style="text-align: right;">(75)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">% C₃/C₃</td> <td style="text-align: right;">90</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">Gew. % CH bezogen auf Einsatz</td> <td style="text-align: right;">1,2</td> </tr> </table> <p>Gegenüber 33 % Aufspaltung bei der C₈-Fraktion, 32 % Aufspaltung bei der C₇-Fraktion und 19 % Aufspaltung bei der C₆-Fraktion beträgt hier die Aufspaltung nur 8,5 %. (Alle Versuche mit Frischeinsatz). Die nicht aufgespaltenen C₅-Kohlenwasserstoffe werden aber beim Durchgang durch den Kontakt weitgehend isomerisiert: Der iso-Gehalt der C₅-Kohlenwasserstoffe betrug vorher etwa 10 %, nachher etwa 50 %. Anscheinend haben auch die C₄-Kohlenwasserstoffe eine Isomerisierung von 10 % auf etwa 40 % erfahren, doch sind diese Analysen nicht ganz zuverlässig.</p> <p>16.) <u>Spaltung der C₇- bis C₉-Fraktion des katalytischen Spaltbenzins.</u></p> <p>Da die Spaltbarkeit der C₇-, C₈- und C₉-Kohlenwasserstoffe der Primärsynthese, wie in den Abschnitten 12 und 13 gezeigt wurde, noch verhältnismäßig gut ist, entstand der Wunsch, auch die bei der Spaltung der über 160°C siedenden Produkte der Fischersynthese anfallenden C₇-, C₈- und C₉-Spaltprodukte nochmal in den Spaltprozeß einzusetzen, evtl. zusammen mit der C₈-C₉-Fraktion zusammen in der Primärsynthese, um auf diese Weise die Gesamtausbeute an C₃- bis C₅-Kohlenwasserstoffen zu erhöhen. Zur Prüfung dieser Möglichkeit wurde bisher nur ein Versuch durchgeführt. Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse dieses ersten Versuches wieder. Das Einsatzmaterial bestand aus 20 % C₇, 45 % C₈ und 35 % C₉. Es enthält nur einen Teil der im katalytischen Spaltbenzin sonst vorhandenen C₇-Fraktion.</p>			% C ₄ /C ₄	(75)	% C ₃ /C ₃	90	Gew. % CH bezogen auf Einsatz	1,2
% C ₄ /C ₄	(75)							
% C ₃ /C ₃	90							
Gew. % CH bezogen auf Einsatz	1,2							

001034

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

G e h e i m !

Hauptlaboratorium

Seite 65

1. Bericht Katalyt. Spaltung LT-Versuchsanlage.

1. Aug. 1941 Kg/Mm.

Versuch-Nr.	84
F / R	F
Vol.-% Einsatz	12
" Wasser	100
Reakt. Dauer Min.	40
" Mitteltemp.	540
Gew.-% Umwandlg.	21
Gew.-% C ₆	7
" C ₅	22
" C ₄	31
" C ₃	24
" ≤C ₂	7
" CH	9
% C ₄ ⁻ /C ₄	95
% C ₃ ⁻ /C ₃	95
% iso-C ₄ ⁻ /C ₄ ⁻	58(?)
Gew.-% CH bezogen auf Einsatz	1,9

Vergleicht man die Werte der obigen Tabelle mit den bei der Spaltung der C₈-C₉-Primärfraktion bzw. der C₇-Primärfraktion erhaltenen Zahlen, so kann man feststellen, daß die Aufteilung der Spaltprodukte sich kaum unterscheidet. Von diesem Gesichtspunkt aus würde also die Weiterspaltung des Crackbenzins keine Schwierigkeiten bereiten. Ob die Erhöhung der Kohlenstoffbildung von etwa 1,0 % auf 1,9 % (bezogen auf die eingesetzte Menge) und die Herabsetzung der Umwandlung von etwa 33 % auf 21 % Folgeerscheinungen der Naphthenisierung des Spaltbenzins (vgl. Abschn. 10) sind, muß, da der Versuch 84 nur einige Stunden durchgeführt werden konnte, zunächst noch unentschieden bleiben. Weitere Versuche, in denen diese Fragen geklärt werden sollen, sind zur Zeit in Vorbereitung.

Franken, Holling

001035

Tabelle 1

Vers. Nr.	Kontaktalter	F/R	Vol.-% Ersatz	Vol.-% Reaktor	Reakt. Oberfl. Binn.	Reakt. Mitteltemp.	Gew.-% Umwandlg.	Die ungar. Produkte teilen sich in Gew.-%					Gew.-% CH bezogen auf Ersatz				
								Benzin	C ₄	C ₅	C ₆	CH					
3	81	F	9	100	15	345	79	39	20	22	10	1	7	38	76	41	5,6
5	127	F	9	140	15	465	82	24	22	29	18	2	5	53	85	37	3,8
6	150	F	9	120	15	495	83	19	23	29	22	2	5	63	79	37	3,9
7	182	F	9	110	15	500	81	24	21	29	19	2	5	59	81	38	3,8
8	211	F	9	110	30	465	73	24	22	29	19	2	4	64	82	42	2,7

001036

Tab. II 2

Verz. Er.	Kontak- alter	F / R	Vol.% Einsatz	Vol.% Essenz	Reakt. Rezer Urh.	Reakt. Bittal- temp.	Empf. Umwandl.	Die versg. Prodnkt Bezahl.	Prodnkt S ₂ C ₂ S ₂ CH	in Gen. CH	% C ₂ /C ₄	% C ₃ /C ₄	% C ₂ /C ₃	% C ₂ /C ₄	Gen.% CH bezogen auf Einsatz		
11	305	F	15	100	30	460	47	18	25	31	21	2	3	75	90	41	1,9
12	329	F	13	100	30	460	39	24	21	30	19	2	4	74	86	44	1,3
13	354	F	15	50	30	475	48	22	21	32	20	2	3	66	82	42	1,7
14	332	F	20	26	30	480	52	21	24	29	21	2	3	54	77	42	1,8
16	431	F	14	60	30	480	51	21	22	31	21	2	3	66	87	42	1,9
20	527	F	13	100	30	475	53	20	23	31	21	1	4	65	89	43	2,3
21	552	F	13	100	30	475	52	21	23	29	21	1	4	63	87	45	2,1
22	577	F	15	100	30	465	50	23	23	30	19	1	4	67	87	50	1,8
23	609	F	15	100	30	450	47	21	25	30	20	2	2	73	82	44	1,2
24	633	F	15	100	30	480	42	19	23	27	23	4	4	75	82	41	1,7
26	681	F	15	100	30	460	36	21	23	28	21	2	5	60	87	46	1,5
27	704	R	15	100	30	460	31	21	23	27	19	5	5	82	89	43	1,5
28	727	R	15	100	30	460	32	26	24	24	17	3	6	89	94	38	2,0

001037

Tabelle 3

Vers. Nr.	Kontaktalter	F/R	Vol. % Eisenz	Vol. % Esser	Recht. Quar. Einl.	Temp. Bl.-Lofft. Eintritt	Recht. Bl.-Lofft. temp.	Gen. % Uer.	Die usen. Produkto to lion sich in	Gen. % CH	% C ₂ H ₄	% C ₂ H ₂	% C ₂ H ₆	% C ₂ H ₄	Gen. % CH bezogen auf Eisenz			
								Basin	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂					
43	653	F	11	110	60	515	515	46	25	20	27	19	6	3	93	94	35	1,2
44	870	F	11	110	60	515	515	44	25	25	25	19	4	2	90	93	35	1,0
46	899	F	16	80	60	515	480	38	21	27	27	19	4	2	84	92	45	0,6
47	914	R	11	100	70	565	530	38	20	18	27	23	10	2	90	93	31	0,8
48	939	R	11	100	60	525	520	38	22	17	26	23	10	2	90	93	33	0,9
49	957	R	11	110	60	525	520	34	22	21	25	22	7	3	85	97	42	0,9
50	974	R	12	100	50	530	520	37	19	18	27	25	8	3	87	96	45	1,2
51	982	R	12	100	50	530	515	35	21	20	26	24	7	2	88	95	39	0,8
53	1000	R	12	100	40	535	530	41	17	20	27	25	8	3	94	96	38	1,2
54	1051	F	12	100	40	535	525	48	16	22	27	24	9	2	90	92	41	1,1
55	1073	R	12	75	40	530	520	43	15	23	28	22	9	3	90	92	37	1,3
58	1086	R	12	50	60	515	510	43	14	21	28	26	8	3	82	82	42	1,2
57	1086	R	12	100	40	540	525	28	23	20	26	22	6	3	89	92	36	1,3
59	1148	R	12	100	40	540	530	35	22	17	30	20	8	3	87	93	42	1,0
66	1289	R	12	100	40	525	515	34	18	17	27	25	8	5	92	94	39	1,7
67	1322	R	12	100	40	530	520	35	15	21	27	22	10	5	92	92	33	1,5
68	1344	R	12	100	40	530	520	33	18	18	26	24	10	4	94	92	32	1,4
72	1425	R	12	100	40	530	520	37	20	18	27	21	10	4	95	95	37	1,4
73	1447	F	12	100	40	530	520	46	18	23	26	22	9	3	94	92	36	1,2
82	1570	R	12	100	40	530	520	37	23	16	28	21	9	3	93	97	31	1,0
83	1600	F	12	100	40	540	520	47	23	16	28	21	9	3	93	94	35	1,6

001038

Tabelle 4

Wers. Nr.	Kontext- alter	F / R	Wl. % Einmaltz	Wl. % Esser	Reakt. Dauer Einl.	Temp. Bl-Luft- Eintritt	Reakt. Bittal- temp.	Gas. % Umw.	Urs. spez. Produkt	Produkte in Gen. %	CO ₂	CH ₄	CH	% C ₂ H ₄	% C ₂ H ₂	% C ₂ H ₆	% C ₂ H ₄	Gas. % CH bezogen auf Einmaltz
86	1 638	R	12	100	40	535	520	38	15	19	29	24	9	4	89	96	40	1,5
87	1 636	R	12	100	40	535	510	37	13	23	25	25	10	4	95	95	37	1,3
88	1 674	R	12	100	40	530	505	38	16	19	26	26	9	4	95	91	35	1,4
89	1 652	R	12	100	40	535	505	33	17	19	22	27	10	4	96	96	35	1,5
90	1 772	R	12	100	40	535	510	37	12	22	29	26	8	4	83	83	39	1,4
91	1 724	R	12	100	40	535	510	34	11	16	25	31	12	4	87	89	46	1,5
97	1 639	R	12	100	40	535	525	34	11	20	26	28	11	4	94	95	37	1,4
98	1 849	R	12	100	60	545	520	36	18	17	24	25	13	3	83	83	40	1,1
99	1 870	R	12	100	40	540	530	37	15	18	25	26	13	4	96	92	34	1,5
100	1 858	R	12	100	40	545	535	40	10	22	28	26	11	3	92	97	30	1,4

001039

Tabell e 5

Wers. Nr.	Kontaktnr.	F / R	Vol. % Einsatz	Vol. % Esser	Reakt. Dauer Min.	Temp. Eintritt	Reakt. Mitteltemp.	Gas. Umsatz	Die vers. Produkte teilen sich in Gas. Öl	Benzin	C ₆	C ₅	C ₄	C ₃	% C ₂ /C ₃	% C ₂ /C ₃	% C ₂ /C ₃	Gas. % Öl bezogen auf Einsatz
103	1 955	F	12	100	40	490	470	37	26	17	24	24	5	4	84,7	83	43	1,5
104	1 979	R	12	100	40	500	480	27	23	19	22	23	7	6	91	90	39	1,6
105	2 000	R	12	50	40	490	480	36	17	23	30	19	6	5	90,1	83	-	1,6
106	2 023	R	6	100	60	485	480	41	19	25	27	18	5	5	88	89	-	2,1
107	2 035	R	15	100	30	490	480	31	23	16	31	19	6	5	83	94	-	1,6
109	2 052	R	18	100	40	500	475	23	27	17	23	20	5	6	89	89	44	1,5
111	2 052	F	12	100	40	485	490	36	21	22	28	21	4	4	90,7	86	38	1,6
112	2 055	R	12	100	40	490	490	28	27	17	24	23	3	6	91	89	39	1,6
113	2 121	R	12	50	40	485	485	32	22	20	25	22	6	5	80	86	43	1,4
114	2 135	R	12	75	40	485	490	31	25	17	28	22	6	6	85	88	47	1,9,7

Tabelle 6

Versuchsgruppe	I	II	III	IV
Versuche	11 - 28	43 - 83	86 - 100	103 - 114
Kontaktalter	306 - 727	853 - 1600	1638 - 1896	1955 - 2135
Vol.-% Einsatz	13 - 15	11 - 12	12	12 - 15
Vol.-% Wasser	100	100	100	100
Reaktionsdauer in Minuten	30	40 - 70	40	30 - 40
Reaktionsmittlertemperatur	460 - 480	515 - 530	505 - 535	470 - 480
" " Mittel	470	520	520	480
Conv.-% Umwandlung	F: 46 R: 32	F: 46 R: 36	R: 36	F: 37 R: 29
Die wesentl. Produkte teilen sich in:				
Conv.-% Benzin	22	20	14	24
Conv.-% C ₅	23	20	19	18
Conv.-% C ₄	29	27	26	26
Conv.-% C ₃	20	22	26	22
Conv.-% C ₂	2	8	11	5
Conv.-% CH ₄	4	3	4	5
-% C ₆ /C ₄	-	91	93	90
-% C ₅ /C ₃	-	94	93	90
-% C ₄ /C ₂	43	38	37	42

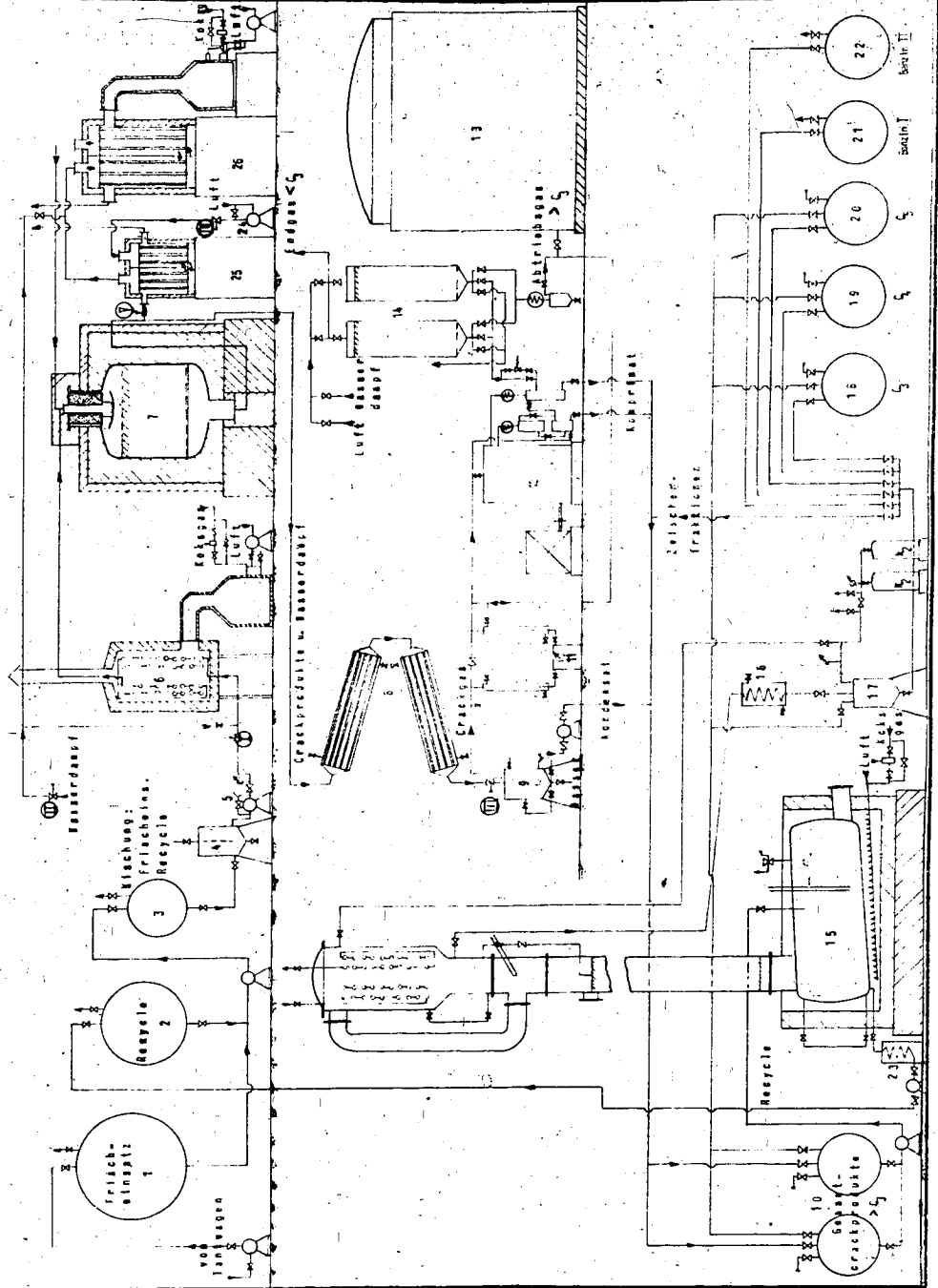
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

1A0100
 (001047)

Tabelle 7

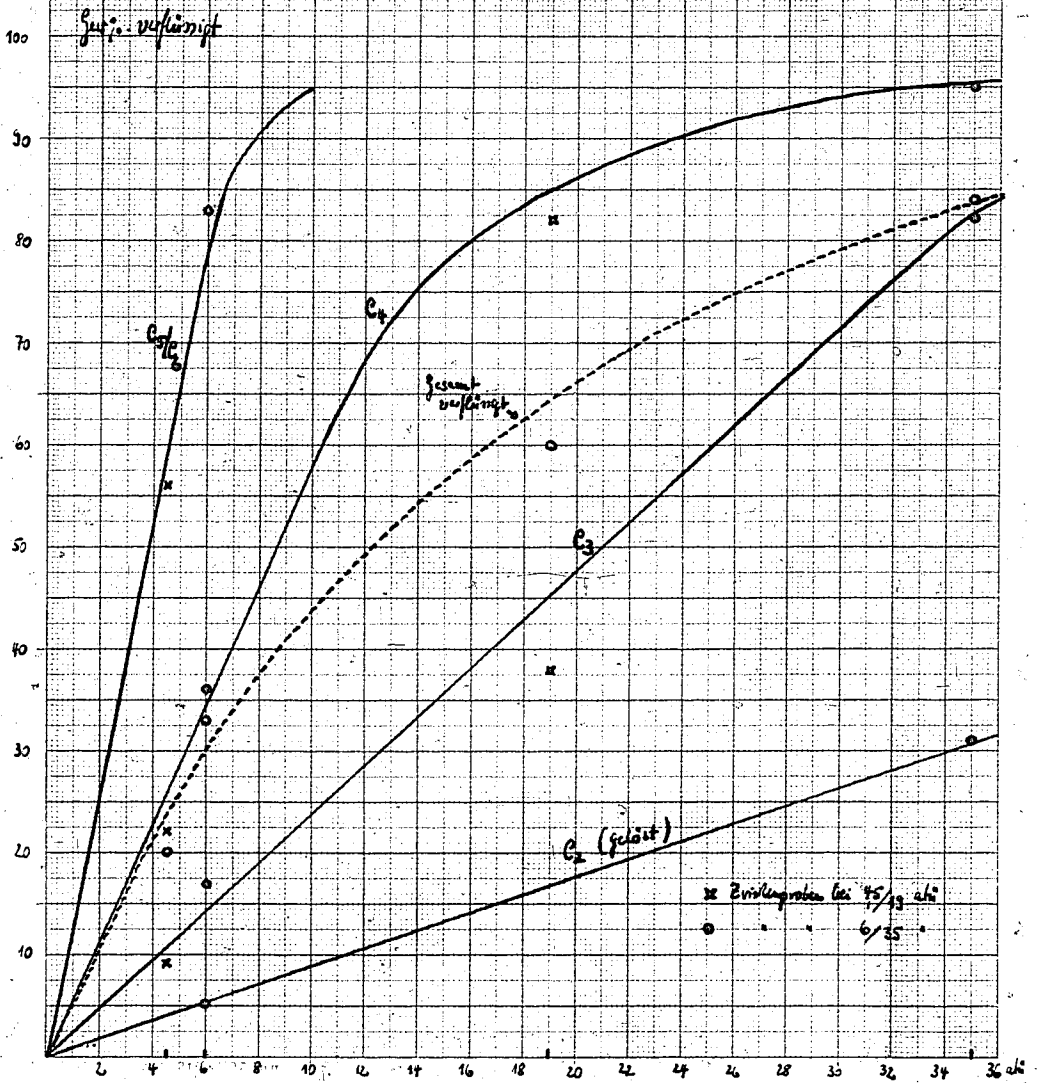
Vers. Nr.	Kontaktemp.	F/R	Vol. % Elmetz	Vol. % Messer	Reakt. Temp. 81-Luft-Eintritt	Reakt. Mitteltemp.	Ges. % Umwandl.	Die unges. Produkte teilen sich in Ges. % CH ₂					Ges. % CH bezogen auf Elmetz				
								Benzin	5	4	3	5		% C ₂ H ₆	% C ₂ H ₄	% 1-C ₃ H ₈	% 1-C ₄ H ₁₀
59	1 169	F	12	100	40	540	55	11	23	28	25	10	3	92	94	40	1,3
60	1 189	R	12	100	40	540	42	17	20	27	24	11	3	94	94	36	1,3
61	1 207	R	12	100	40	530	42	15	18	28	26	11	3	89	91	60	1,2
64	1 248	F	12	100	40	530	52	16	20	26	23	12	3	91	94	38	1,3
65	1 272	R	12	100	40	530	41	14	20	26	27	10	3	92	90	40	1,4

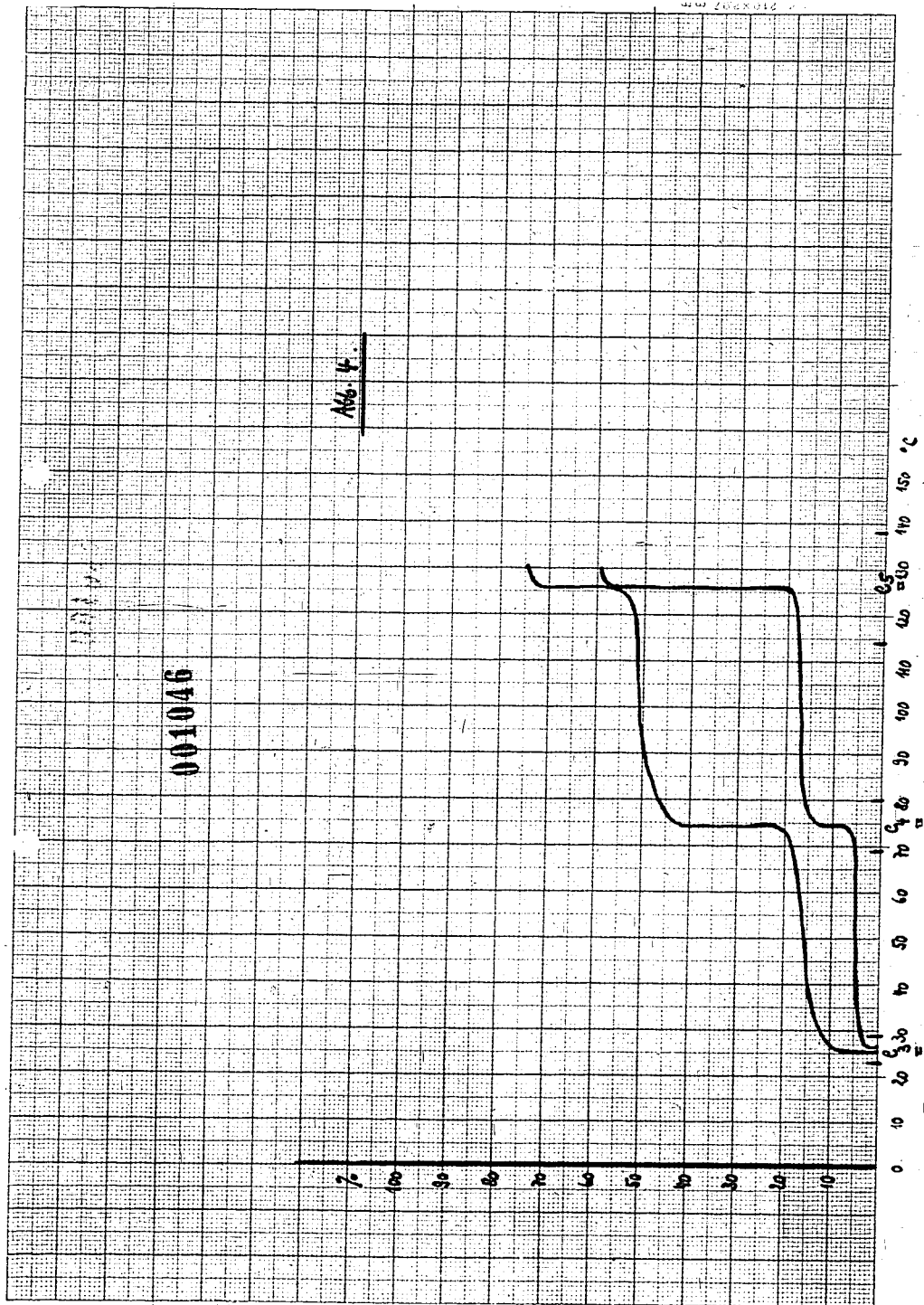
Abb. 1



001044

Abb. 2





001048

Abb. 6.

Widerstand im 400^o heißen Reaktor
(ohne Sieb)

mm Hg

250

240

230

220

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

40

20

30

40

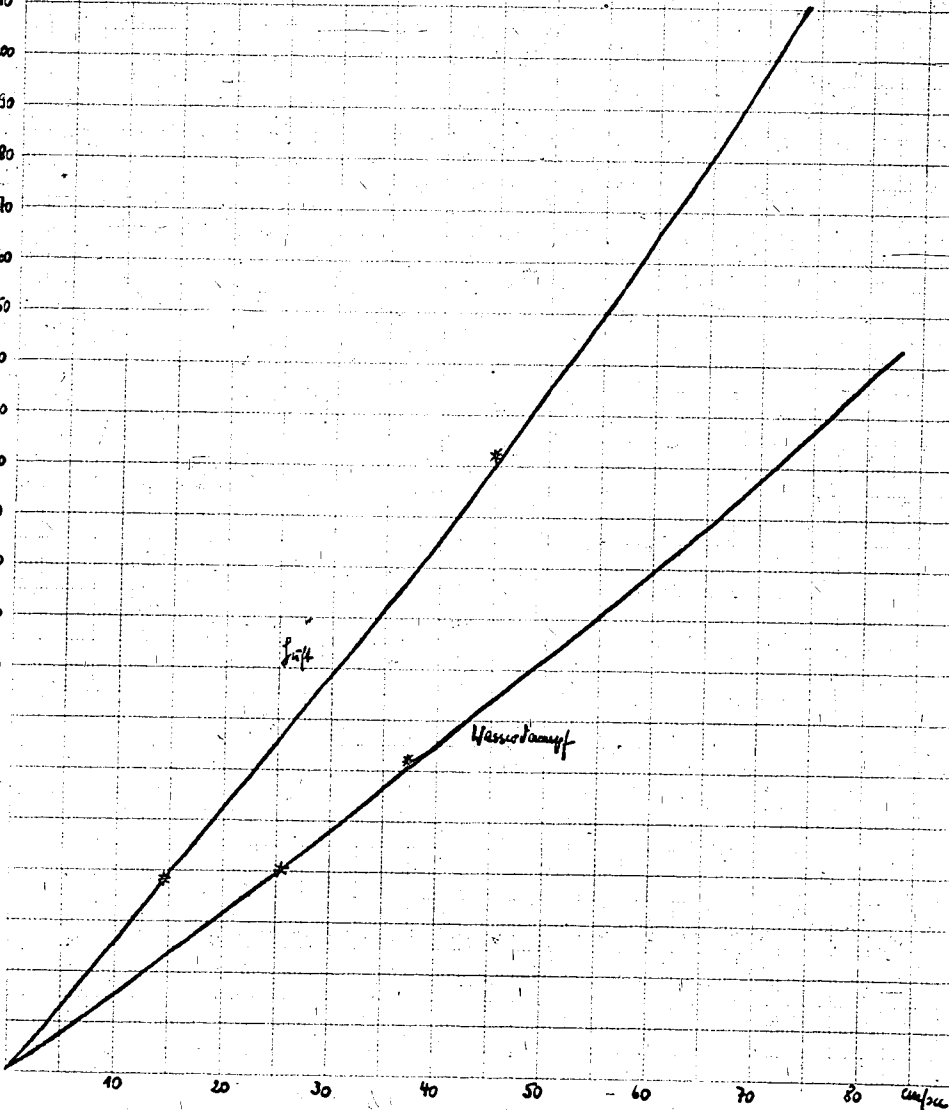
50

60

70

80

cm/sec

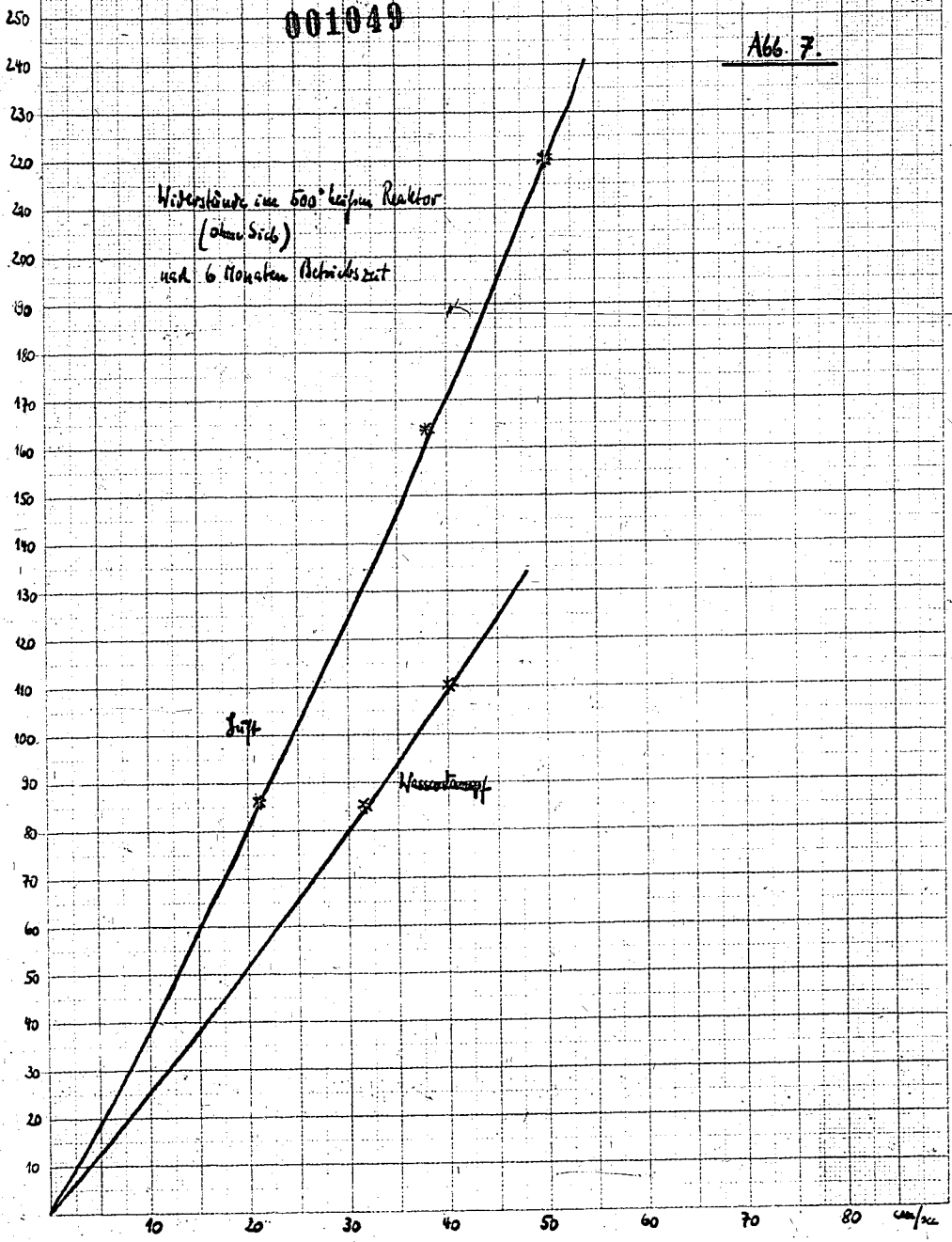


mm Hg

001049

Abb. 7.

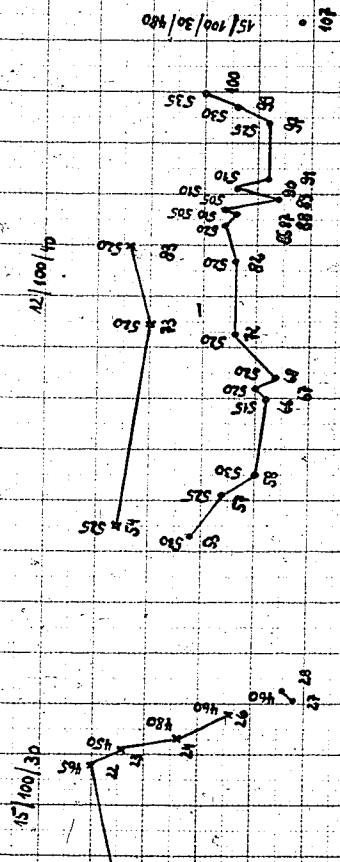
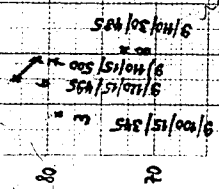
Widerstände im 500°-Katalysator
(ohne Sieb)
nach 6 Monaten Betriebszeit



für die Dauerzustand

001050

A66.8



x Versatz mit Finelanzsch
o Versatz mit Finelanzsch / Regel-Messung

Alte Messung

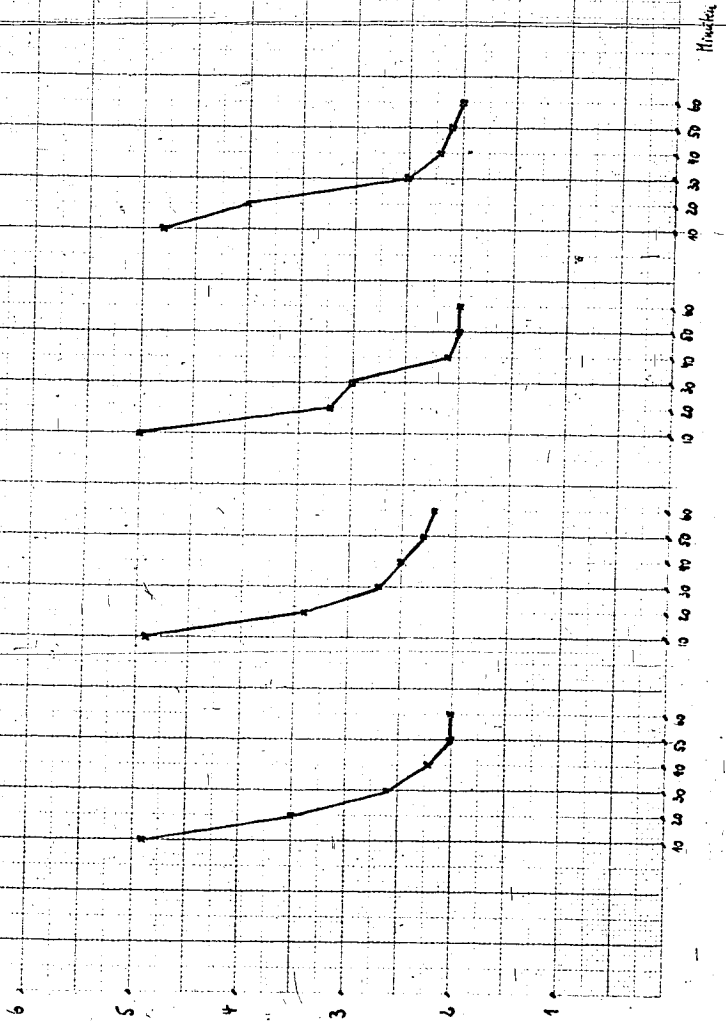
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000 2100 2200

80 70 60 50 40 30 20 10

A66.9

001051

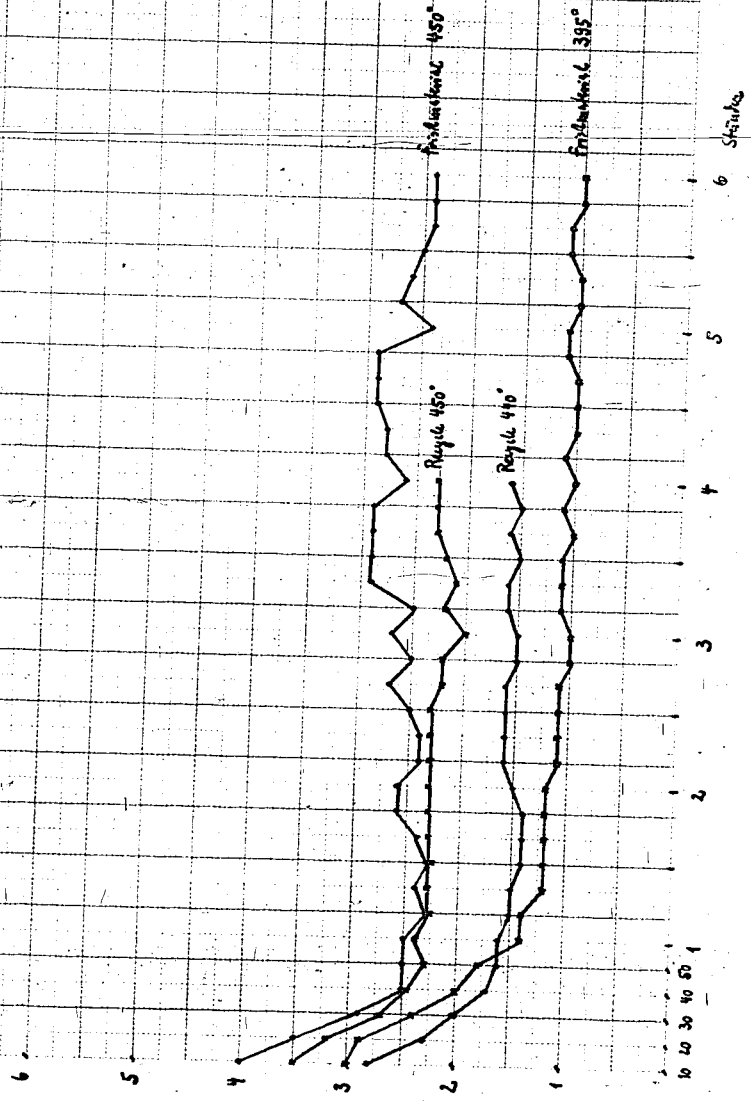
$\frac{3}{4}$ / 100 ft



001052

cm³ gas / 100 ml. air.

A66. 10.



Stroke

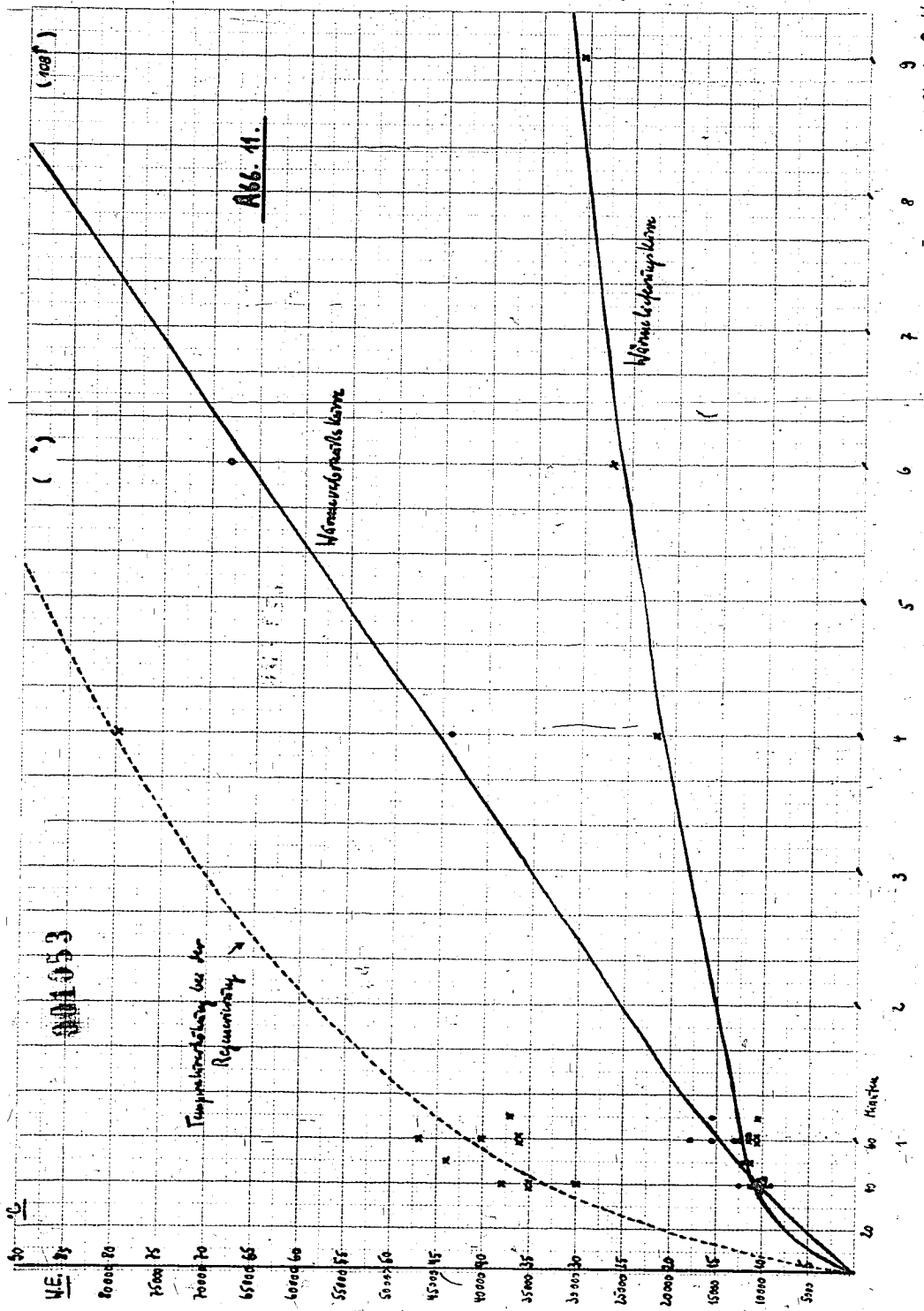
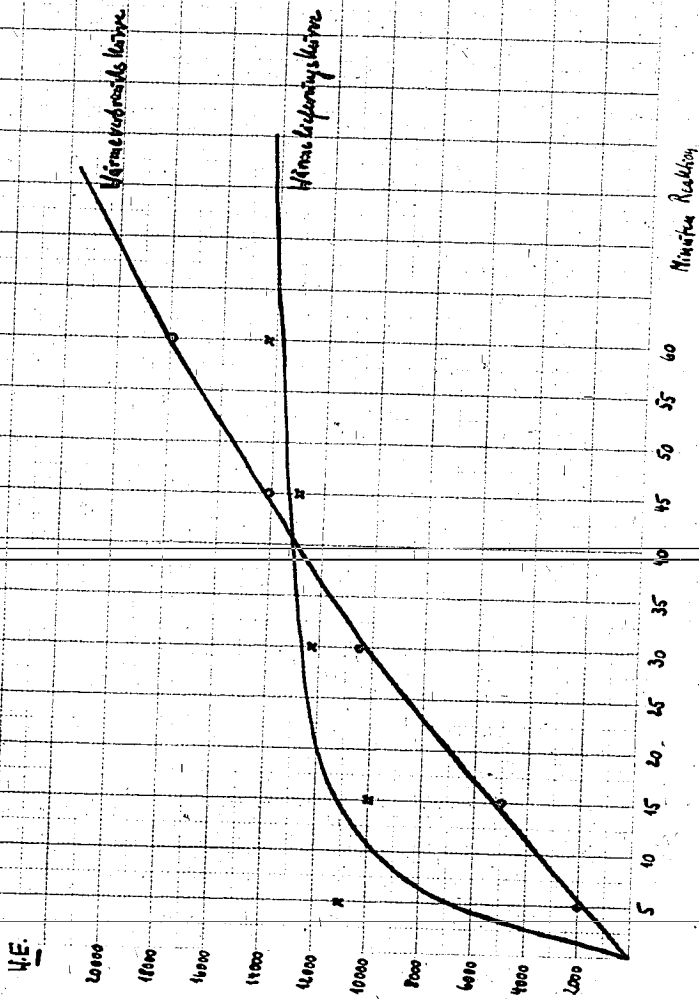


Abb. 11.

001054

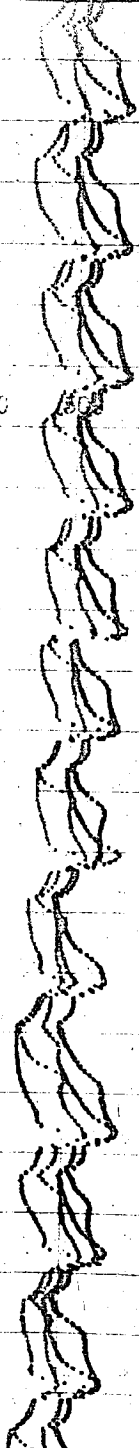
Abb. 18.



001055

50 100 200 300 400 500 600 700 800

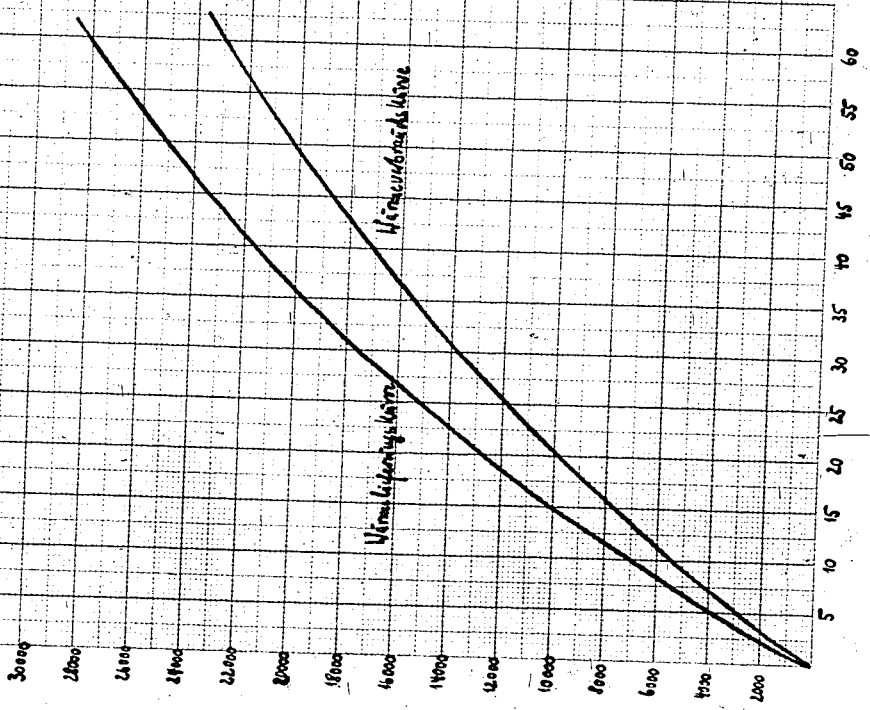
A66 B



4E

001056

Acc. 14.



Minutes Reaction

560
550
540
530
520
510
500
490
480
470
460

001057

Abb. 15.

Stromerfing

Messr. Pistenbreite 2

4

6

400 Meter Strecke

10

9

8

7

6

5

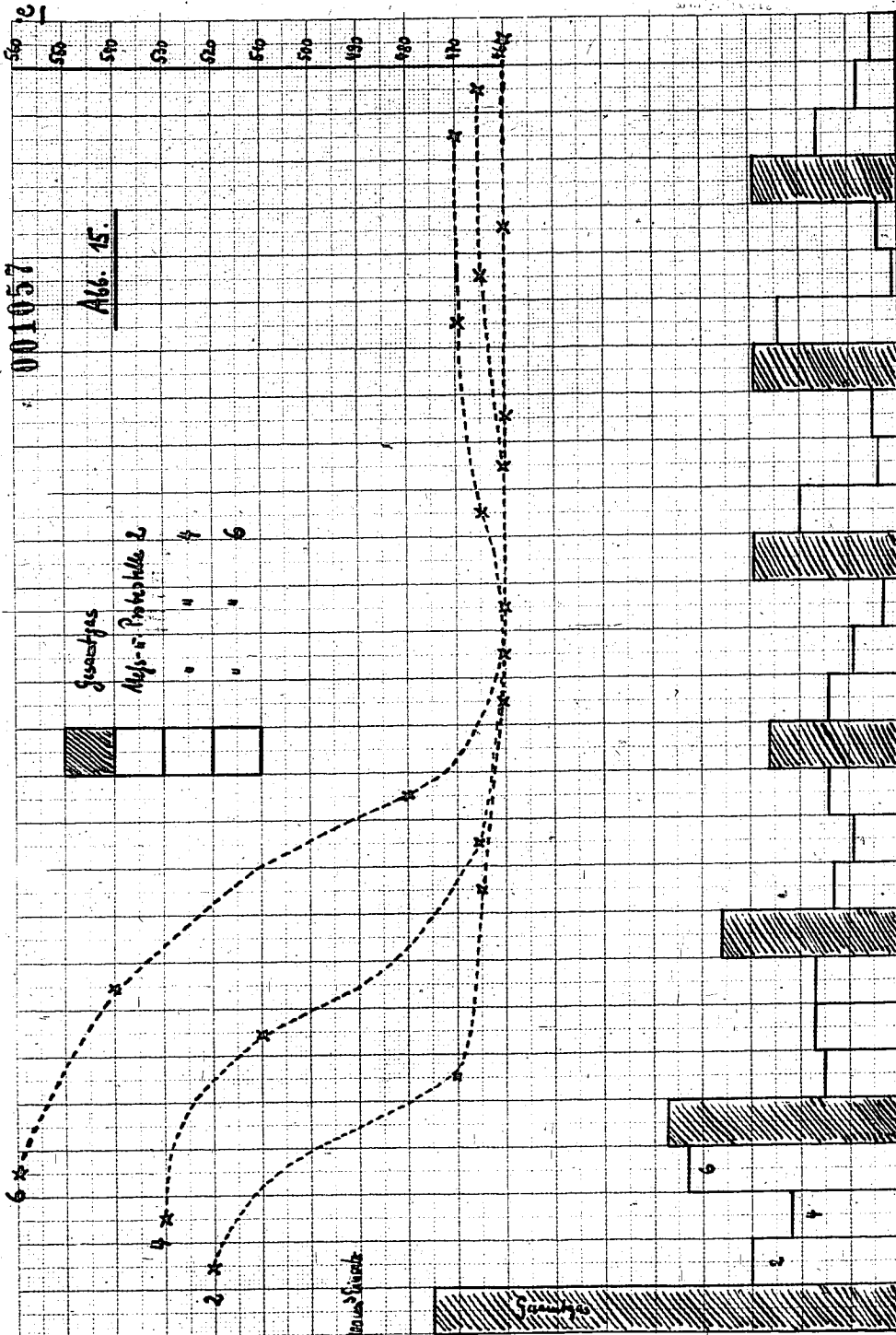
4

3

2

1

Gravimeter



3' - 18'

23' - 38'

43' - 58'

63' - 78'

83' - 98'

103' - 118'

123' - 138'

143' - 158'

001058

Att. 16

Temp.

15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

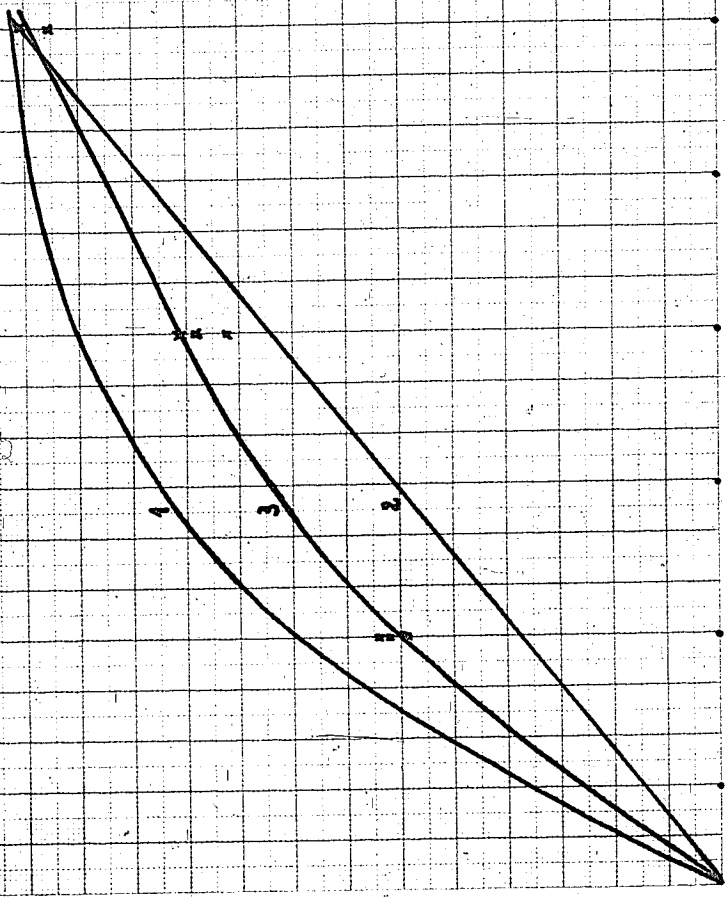
↑
Temperature

Hydrules

I
II
III
IV
V
VI

1
3
2

1



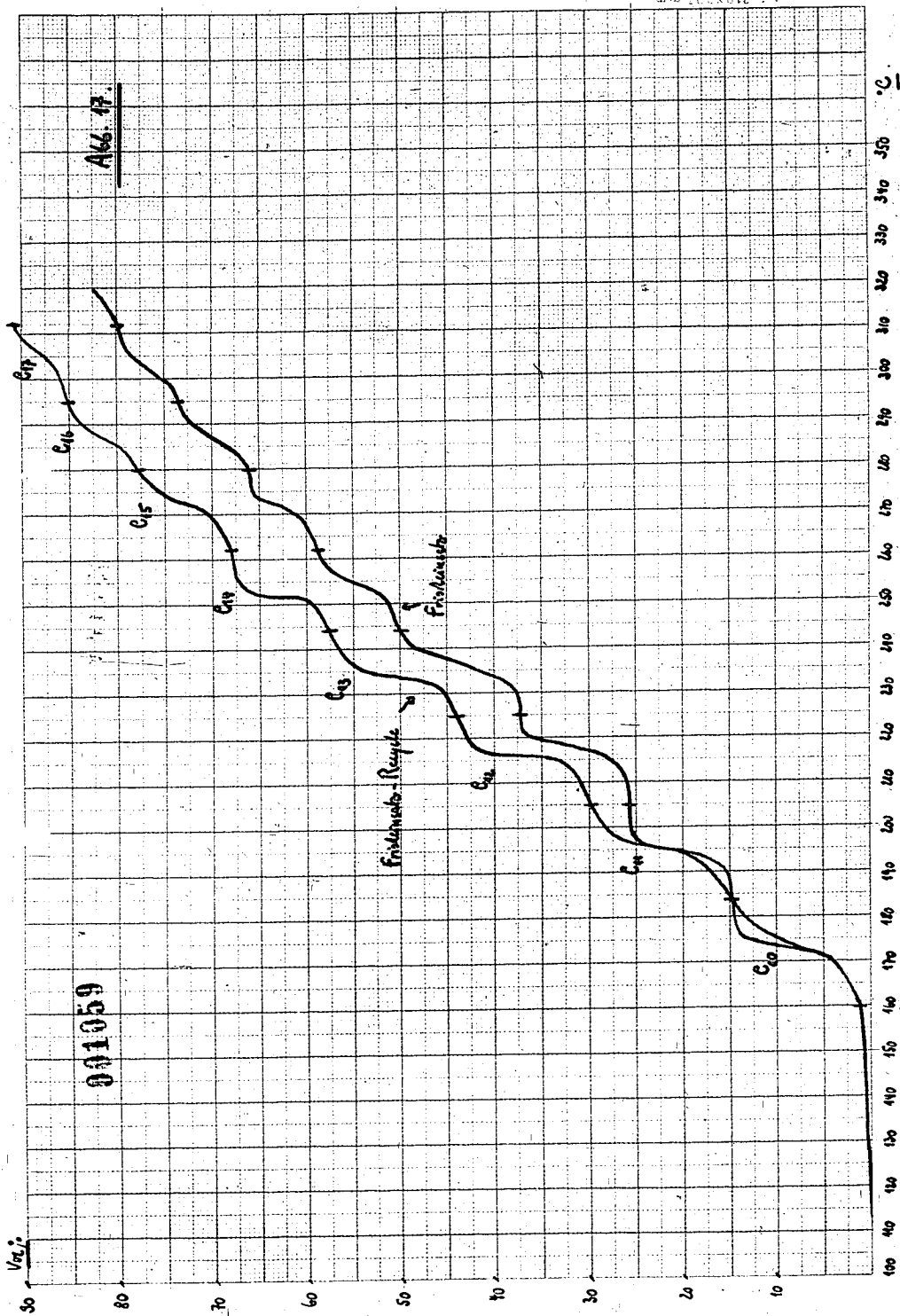
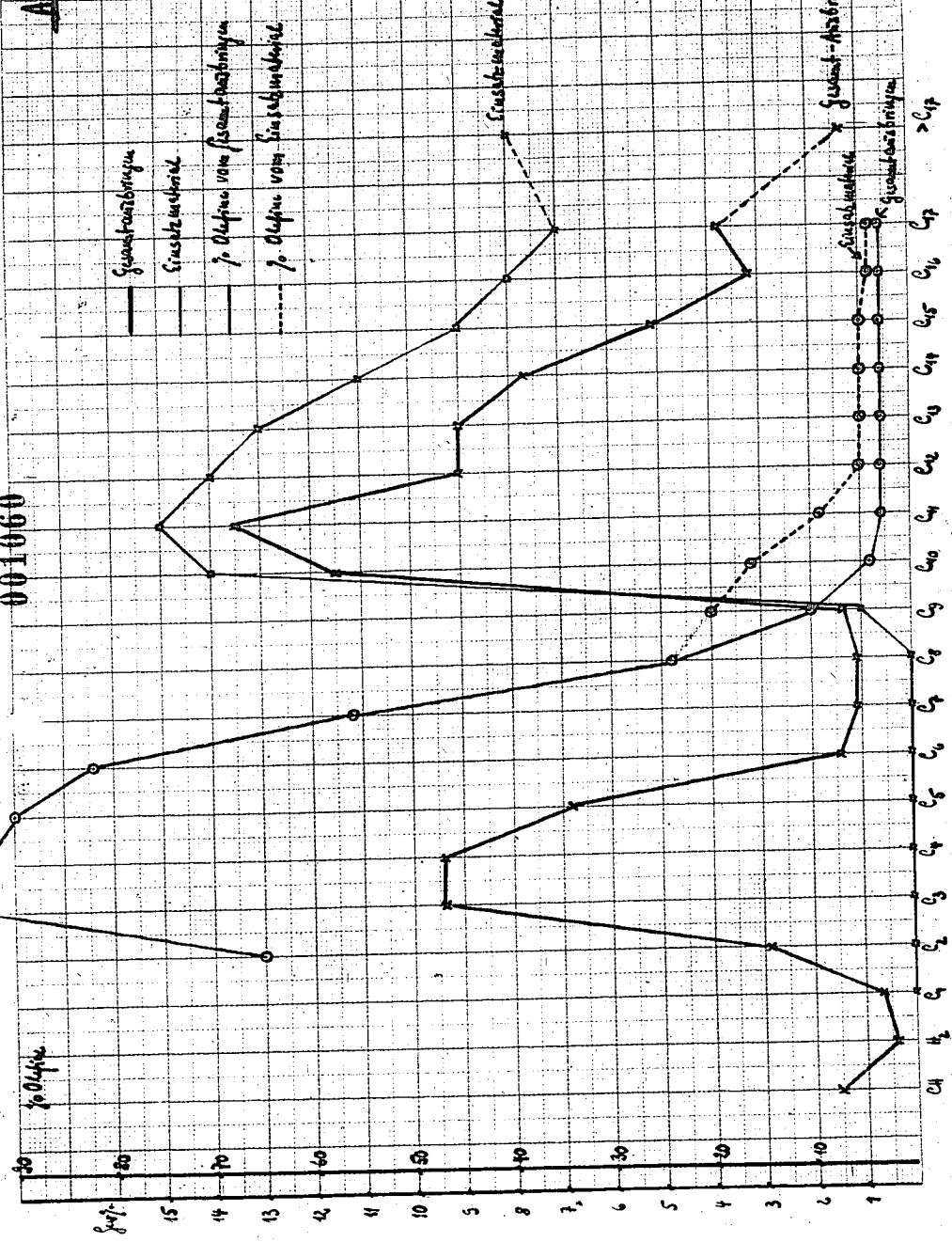


Abb. 18.

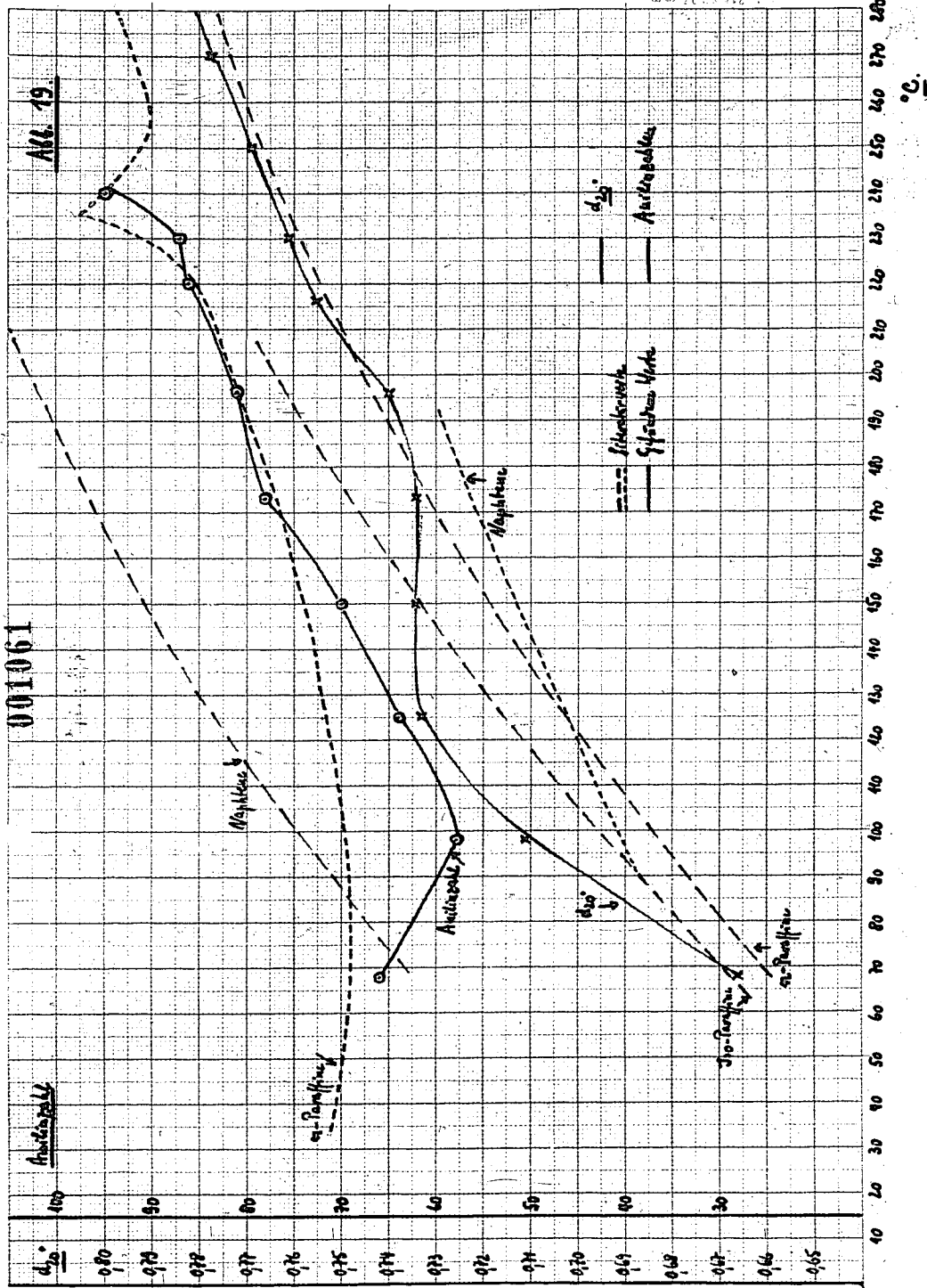
001060

% O₂ in

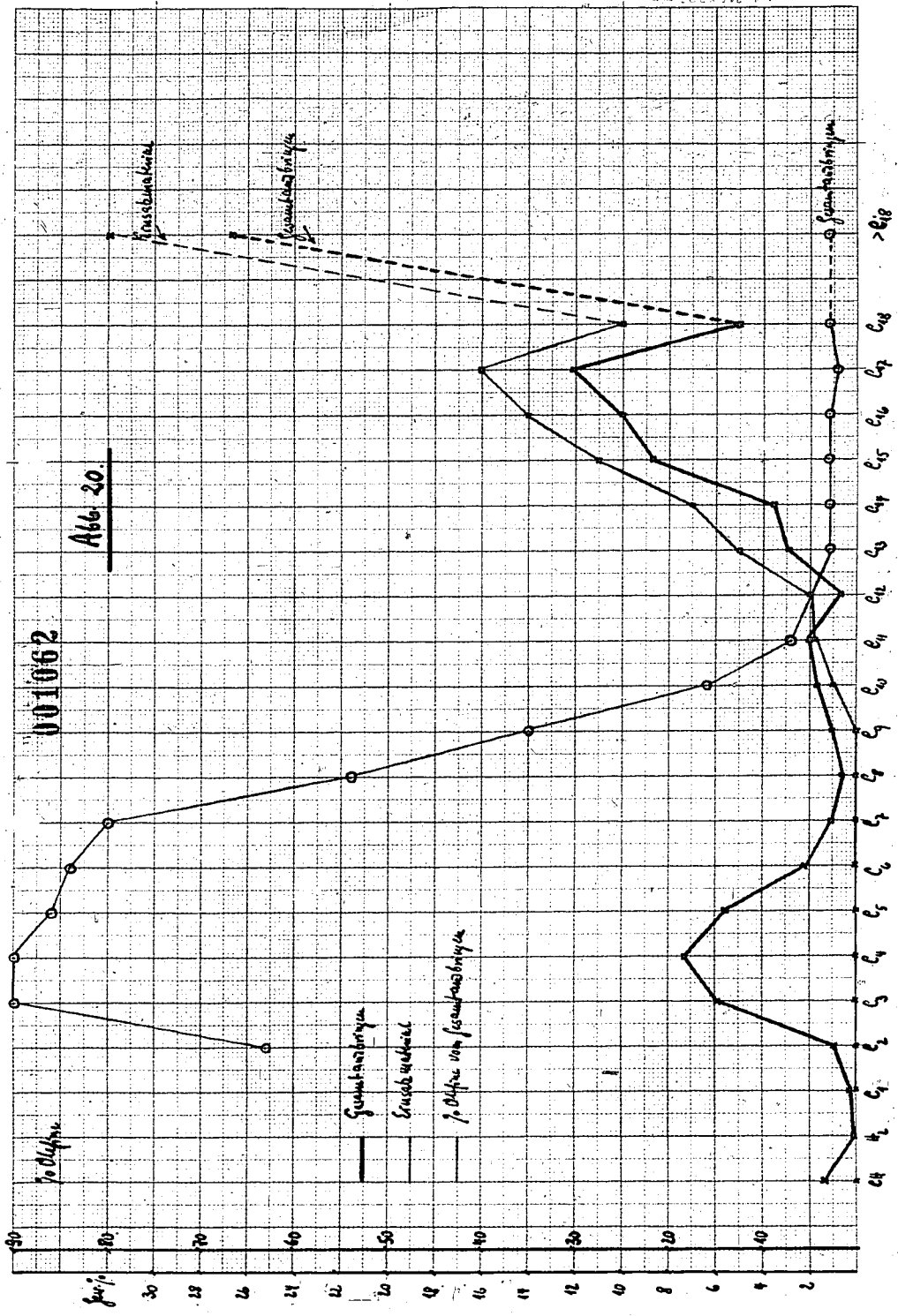


001061

Aug. 19.



°C.



001063

Seit

A66. 21.

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

CH

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

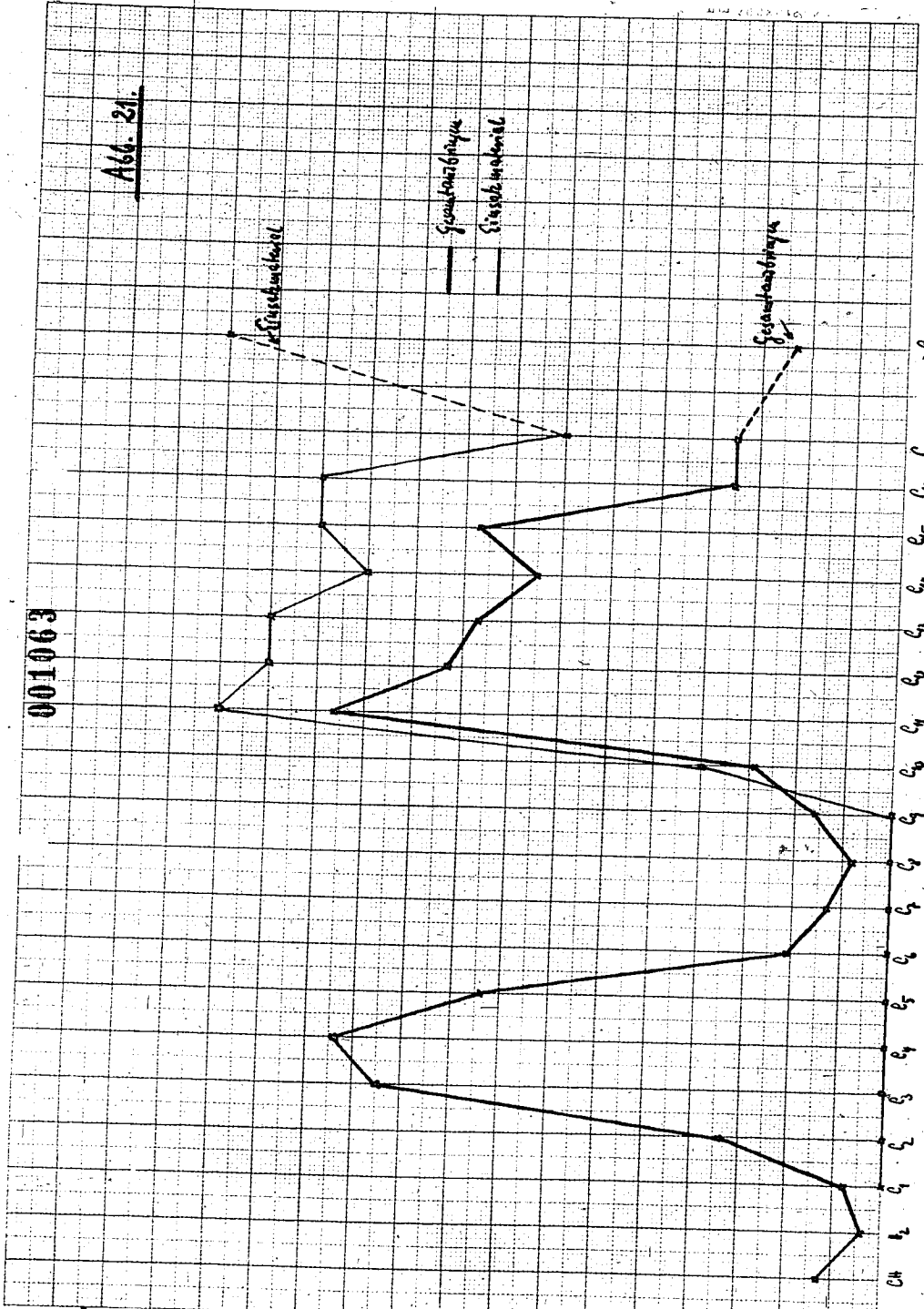
Stussloch

Grundströmung

Stussloch

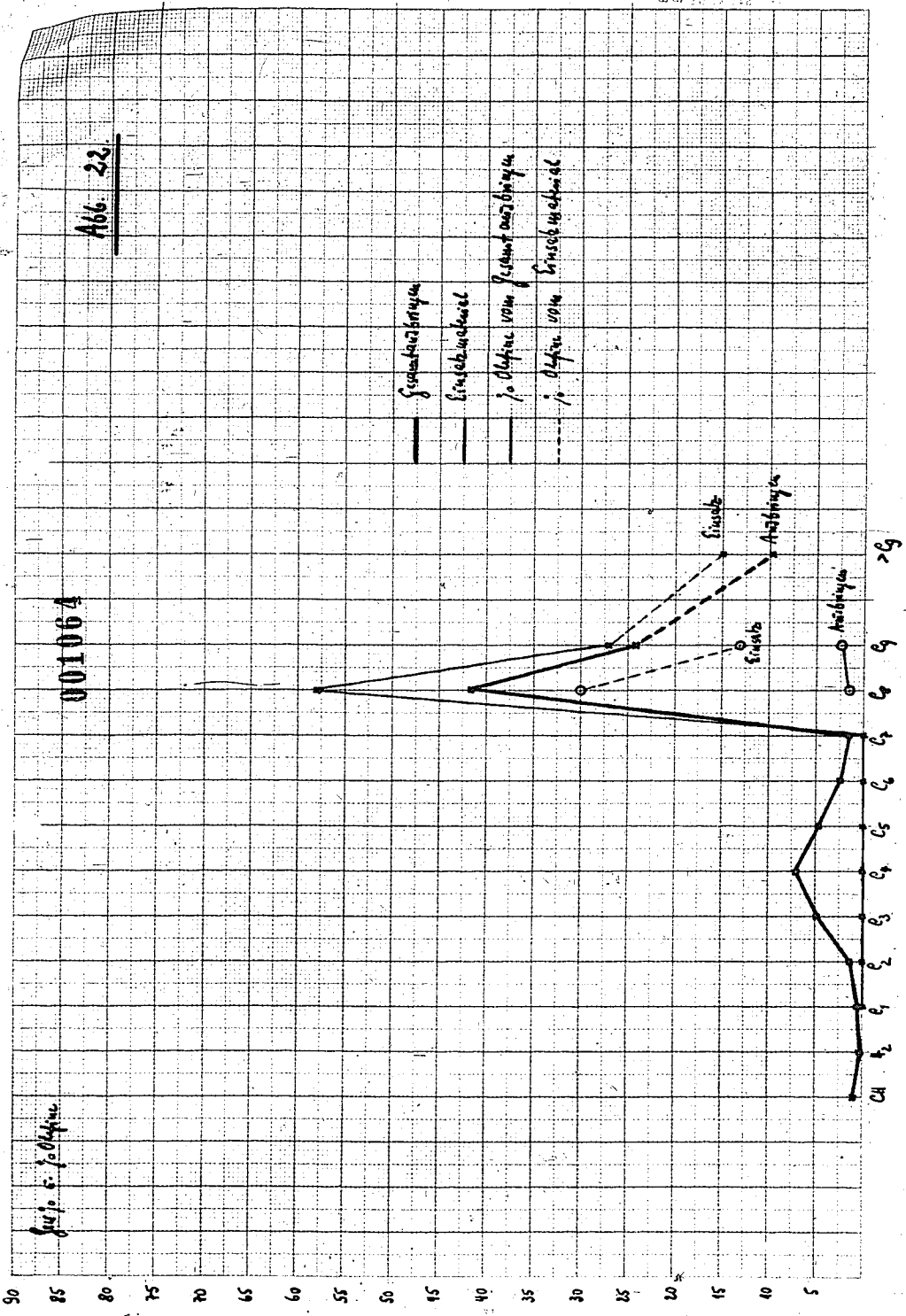
Seinloch

> C17



1001064

Abb. 22



30
25
20
15
10
5

Gen. n. i. Olfen

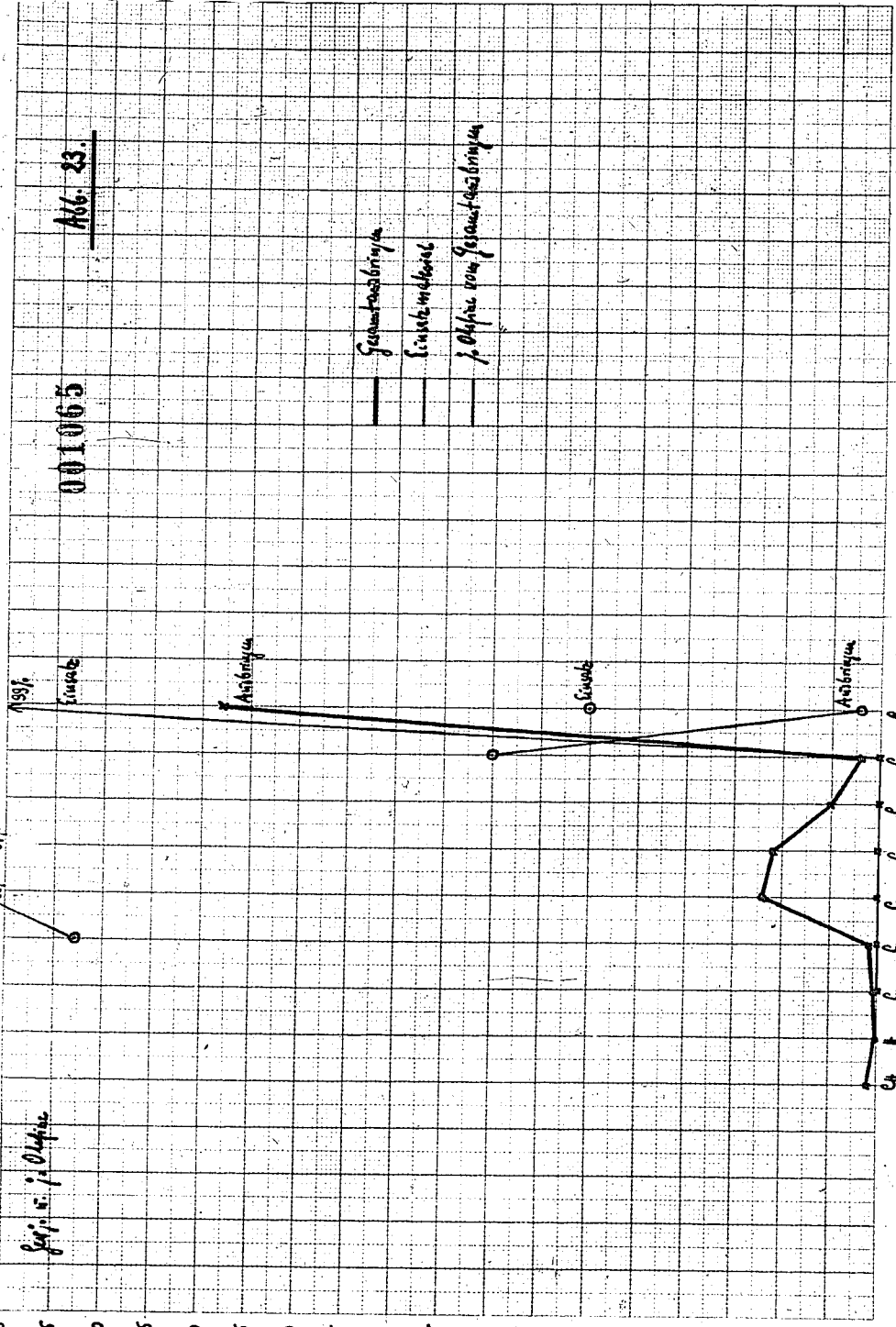
31°
32°

1931
Linsb
Ansbay
Linsb
Ansbay

001065

Abb. 23.

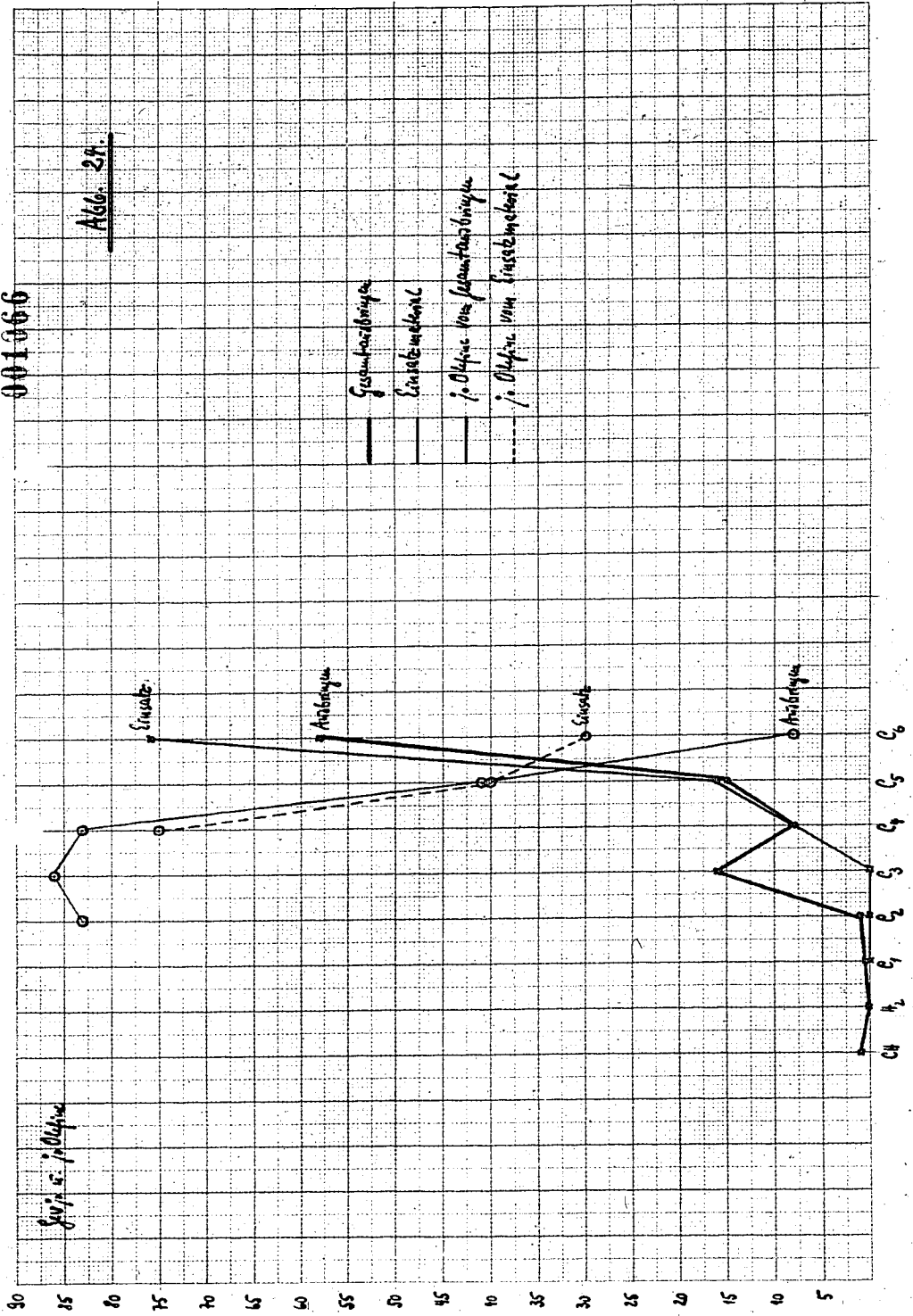
Genantastbrinje
Linsb meliorat
p. Olfen von Genantastbrinje



1
2
3
4
5
6
7

001066

Abb. 2A.



für die % Fläche

Einsernte

Anbau

Einsernte

Anbau

C4 C5 C6