

TITLE PAGE

4. Orientierende Suche nach Crack-Katalysatoren.
Exploratory search for cracking catalysers.

Frame Nos. 13 - 7

Orientierende Suche nach Crack-Katalysatoren.

Teil I.

Nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse ist es nicht möglich, eine Spaltung von Kohlenwasserstoffen vorzunehmen, ohne gleichzeitig auch höhere Kondensationsprodukte zu erzeugen, sofern man nicht unter Hydrierungsbedingungen arbeitet. Bewirkt man die Spaltung am Katalysator, so sammelt dieser einen Teil (nämlich den wasserstoffarmen) der entstehenden Kondensationsprodukte auf seiner Oberfläche an, seine Wirksamkeit erlahmt und muss durch oxydative Regeneration wiederhergestellt werden. Hieraus folgt, dass es für den Crack-Katalysator unerlässlich ist, eine solche Temperatur-Beständigkeit zu haben, dass er eine wiederholte Oxydation bei 550°C - eine solche Temperaturhöhe ist notwendig, um zu wirtschaftlichen Zeiten zu kommen - ohne Schädigung ausfällt. Diese Forderung schränkt die Zahl der an sich brauchbaren Katalysatoren ein.

Apparatur.

Für die orientierende Katalysatorsuche bewährten sich Kat.-Röhre aus Hartglas mit einem Fassungsvermögen von 30-40 cm bei 13 mm lichter Weite, die zu je zehn in einem Aluminiumblock-Ofen vereinigt waren. Das am Crack-Raum geleitete Öl wurde mittels Kapillaren dosiert und über dem Katalysator auf Asbestpapier verdampft. Die Temperaturmessung wurde bei diesen im kleinsten Maßstab ausgeführten Versuchen im Block vorgenommen. Die Ofenprodukte gingen zuerst in ein Auffanggefäß bei Raumtemperatur, dann in eine Kältevorlage von -80° , schließlich in eine Gas-Auffangflasche.

Fahrweise.

Als Sildurchsatz wurde ein solches von $\frac{1}{2}$ l., d.h. $\frac{1}{2}$ l. oder Öl pro 1 l. oder Kat.-Raum und 1 Stunde gewählt.¹⁾ Als Blocktemperatur wurde 460° gewählt, natürlich war die Temperatur im Innern des Kat.-Rohres um einige Grad niedriger. Da aber diese Abweichung bei allen Versuchen die gleiche war, trat sie für die vergleichende Betrachtung nicht in Erscheinung.

Die Fahrperiode dauerte jeweils 5 Stunden, dann wurde mit Luft, die durch Stickstoff-Zusatz auf 10% Sauerstoff gebracht war, bei 550° regeneriert. In allgemeinen wurde jeder Katalysator dreimal gefahren, d.h. zweimal regeneriert.

Produktanalyse.

Als Ausgangsöl wurde Elwerather Gasöl genommen. Dieses Öl brackelt infolge seines Wasserstoffreichtums gut und ist jederzeit in gleichbleibender Qualität erhältlich.

Die Ofenprodukte wurden in Öl ab 10° , in Propan-Butan und in Permanentgas getrennt. Von Öl wurde eine reine Molekularanalyse genommen und die Dichten von Benzol bis 190° und Mittelöl, ausserdem der Anilinpunkt des Benzols bestimmt. Ab und zu wurden auch Analysen der Flüssig- und Permanentgase durchgeführt.

1)

Ein Zusatz von 2% Wasserdampf wurde nur ausnahmsweise gemacht, da sich zeigte, dass die Wasserdampf-Eingabe einerseits das Bild nur unwesentlich änderte, andererseits die Versuchsausführung wesentlich komplizierte. Die Wirkung des Wasserdampfes zeigt sich in einer Veränderung der Vergasung und der Kondensationsbildung auf der Katalysator-Oberfläche.

Versuchsergebnisse.

Probiert wurden alle in Frage kommende Elemente für sich und in Kombination. In Anbetracht des Umstandes, dass einerseits die Höndry geschützten Bleicherden gute und billige Katalysatoren darstellen und andererseits die Katalysatoren-Lebensdauer begrenzt ist, wurde davon abgesehen, extrem teure Stoffe in die Versuche einzubeziehen.

Um eine einfache Klassifikation der Katalysatoren zu erreichen, wurden sie in 3 Klassen eingeteilt:

die schlechten Katalysatoren sind solche, die weniger als 10 Vol.-% Benzin lieferten,

die mittelguten solche, die 10-20 Vol.-% Benzin gaben, und

die guten solche, die über 20 Vol.-% Benzin lieferten.

Diese an sich willkürliche Einteilung dürfte gleichwohl für eine erste Auswahl etwa das Richtige treffen.

1. Schlechte Katalysatoren.

16

+ bedeutet: als Pulver gemischt. Ein Punkt bedeutet: durch Fällung hergestellt)

Magnetit	ZnO
Bimsstein	$Al_2O_3 + H_2O$ trocken gem.
Terrana - Kupferchromat 30%	$Al_2O_3 + H_2CO_3$ " "
Toppulver - Kupferchromat	$Al_2O_3 +$ Kieselgur
Diatomit	bas. Hg-Karbonat
Karboyleisen	Kieselgur
Diatomit + 5% Karboyleisen	$HgCO_3 + Na_2CO_3$
Hc-Permutit	$HgCO_3 + Al_2(SO_4)_3$
Hg_2SO_4	Methanolkatalysator
Speckstein	Borax
Natronkalk	Speckstein + ZrO_2
Terrana 4% MnO_2	Speckstein + V_2O_5
$CaSO_4$	Speckstein + Dy_2O_3
Hochofenzement	Speckstein + Borax
$CaCl_2$	$CaO + 2\% NiO$ ger.
Magnesiumkarbonat	$CaO + 2\% Fe_2O_3$
Cr_2O_3 aus Hydroxyd	$Al_2O_3 +$ Borax
Fe-Phosphat	Bisonrot
Gips + MnO_2	$SiO_2 + H_2S$
Bimsstein - Phosphorsäure	Cr-Permutit
Bauxit	Si-Permutit
Ton + (TiO_2 (gegült)	Pb-Permutit
Ton + ZrO_2	Ni-Permutit
Marquart + 2% UO_2	SiO_2, ZnO
Marquart + 10% MnO	SiO_2, Cr_2O_3
Marquart + 20% KF	(Hg + Ca + Al) Silikat
Marquart + 10% KHF_2	$HgSiO_3$
pris. Ca-Phosphat	$CaSiO_3$
Marquart + Borax	SiO_2, MnO

$\text{SiO}_2, \text{MgO}_3$
 Magnesiasegment
 $\text{SiO}_2, \text{CaSO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$
 $\text{SiO}_2 + (\text{CaCO}_3 \text{ gef.})$
 $\text{SiO}_2 + \text{MgCO}_3$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgCO}_3$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$
 $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \quad (800^\circ)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgCO}_3 \quad (800^\circ)$
 $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 \quad (800^\circ)$
 $\text{SiO}_2 + \text{MgCO}_3 \quad (800^\circ)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgCO}_3 \quad (800^\circ)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \quad (1:3)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \quad (1:2)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \quad (1:1)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \quad (2:1)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \quad (3:1)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \quad (2:1)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \quad (1:2)$
 $\text{MgO} + \text{Ba}(\text{OH})_2$
 $\text{SiO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$
 Fischer-CO-Al
 Fischer-CO-Mg
 Fischer-CO-Fe
 Fischer-CO-Ga
 $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$
 $\text{MgO} + \text{BaCl}_2$
 MgO , Tonpulver
 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3)$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

aus Al_2O_3
geglüht

aus MgO

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 SiO_2, MnO
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}$
 $\text{AlPO}_4, \text{MnO}$
 $\text{B}_2\text{O}_3, \text{MnO}$
 $\text{SiO}_2 + \text{BaO}_2$
 $\text{SiO}_2, \text{ThO}_2$
 Fe, KCl
 $\text{SiO}_2 + \text{NaCl}$
 $\text{SiO}_2 + \text{KCl}$
 $\text{SiO}_2 + \text{KF}$
 Zirkonerde
 $\text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$
 $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{PO}_4$
 $\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3$
 $\text{CaO} + \text{SiO}_2$
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$
 $\text{AlOCl}_3 + \text{Borax}$
 $\text{SiO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$
 $\text{SiO}_2, \text{BaO} \text{ 1:1}$
 $\text{SiO}_2, \text{ClO}_2 \text{ (7:1)}$
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{PO}_4$
 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Borax}$
 $\text{Borax-H}_2\text{PO}_4$
 $\text{H}_2\text{BO}_3, \text{H}_2\text{PO}_4$
 $\text{Borax+Na-Silikat} + \text{H}_2\text{PO}_4$
 $\text{Borax} + \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Borax} + \text{Na-Silikat}$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$

$Al_2O_3 + Gips$ $Al_2O_3 + NH_4-Alaun$ $Al_2O_3 + KCl$ $Fe + B_2O_3$ CaO, Al_2O_3 $CaO, SiO_2 (1:2)$ $CaO, SiO_2 (1:7)$ $Al_2O_3 + KMnO_4$ CaO, MgO CaO, B_2O_3

Ca-Silikat

 Al_2O_3, MgO Cr_2O_3, H_2BO_3 SiO_2, Cr_2O_3 SiO_2, Fe_2O_3 $SiO_2, CaSO_4$ SiO_2, V_2O_5 $SiO_2, V_2O_5 + H_2PO_4$ SiO_2, TiO_2, HPO_4 $SiO_2, Na-Kolfrenat$ TiO_2, H_2BO_3 Al_2O_3, H_2PO_4 Al_2O_3, MnO SiO_2, MnO Al_2O_3, V_2O_5 SiO_2, MgO, P $SiO_2, BaCl_2$ MgO, H_2BO_3 $CaCO_3 - H_2BO_3$ $CaCO_3 - H_2BO_3$ bas. Mg-Karbonat + H_2BO_3 $CaCl_2 + H_2BO_3$ Magnesit + H_2BO_3 (800°)Bauxit, PbO (800°)Magnesit, PbO (800°) Al_2O_3, MnO_2 (800°) Al_2O_3, V_2O_5 (800°) SiO_2, PbO SiO_2, H_2O_3 $SiO_2 - H_2BO_3 - H_2PO_4$

2. Mittelwirksame Katalysatoren.

Bleicherde
 Kaolin
 Harquart-Kasse
 Terrana
 Toncherben

Bauxit, HCl-behandelt
 Bauxit, H₂SO₄-behandelt
 Kaolin, HCl-behandelt
 Magnesit, 750° behandelt
 Al-Permutit
 Th-Permutit
 UO₂-Permutit

Al-Phosphat
 CaO
 Mg-Silikat
 SiO₂ - Gel

Kombinationen:

Al-Oxyd. SiO₂. Cr₂O₃
 Al-Oxyd. SiO₂. Cr₂O₃ MgO
 Al-Oxyd. SiO₂. 2% CaO
 Al-Oxyd. MgO (nicht regenerierbar)
 Al-Oxyd. AlPO₄
 Al-Oxyd. SnO₂
 SiO₂. BeO (4:1, 2:1)
 SiO₂. CaO (8:1)
 SiO₂. MgO (nicht regenerierbar)
 SiO₂ + CaCO₃ gemischt
 SiO₂. ZnO
 SiO₂. SnO₂
 SiO₂. TiO₂ (7:1 - 1:6)
 SiO₂. HFO₃
 SiO₂. Cr₂O₃
 SiO₂. Ce₂O₃ (4:1, 3:1)
 SiO₂. AlPO₄
 MgO. B₂O₃
 Bauxit + B₂O₃
 Bauxit + B₂O₃ (800° behandelt)
 Harquart + 3% Cr₂O₃
 Harquart + 10% Al₂O₃
 Terrana + Cr₂O₃
 Terrana + Harquart

Mittelgute Katalysatoren. 1)

Zu den Katalysatoren mit ungenügender Spaltwirkung gehören in erster Linie die Schwermetall-Katalysatoren. Viele von ihnen - in erster Linie die als Hydrier-Katalysatoren bekannten - geben auffallend viel Gas, das im allgemeinen zu rund 80% aus Wasserstoff besteht. Es findet eine ausgesprochene Dehydrierung statt, die zu starker Bildung von Kondensationsprodukten, namentlich auch auf dem Katalysator, führt. Dass unter solchen Umständen die Benzinsausbeute im allgemeinen unbefriedigend sein muss, ist nicht weiter verwunderlich. In der nachstehenden Tabelle sind trotzdem noch einige Katalysatoren angeführt, bei denen die Benzinsausbeute als gut bezeichnet ist. Es sind dies solche, die als Hauptbestandteil einen guten Spalter ($Al_2O_3 - SiO_2$)²⁾ enthalten. Immerhin ist aber auch hier die Benzinsausbeute durch die gasbildende Komponente herabgemindert worden.

1) Die guten Katalysatoren werden in Teil II beschrieben.

2) siehe Teil II.

3. Gasbildende Katalysatoren.

21

	<u>Wirksamkeit</u>
	(g = gut, m = mittelgut, s = schlecht)
Terrana, HF-behandelt	g
Terrana - Kupferchromat	m
Terrana - 4% Cr ₂ O ₃	m
Terrana - 4% MoO ₃	s
Fermitit - Pb	g
Fermitit - H ₂	g
SiO ₂ . ZnO	s
SiO ₂ . Cr ₂ O ₃	s - m
SiO ₂ . V ₂ O ₅	g
SiO ₂ . MgO	m
SiO ₂ . Al-Oxyd - Cr ₂ O ₃	m
SiO ₂ . Al-Oxyd. 2% CuO	m
SiO ₂ . Al-Oxyd. 10% WS ₂	g
Al-Oxyd - WO ₃	g

Neben der grossen Menge der weniger wirksamen Katalysatoren gibt es auch solche, die zwar gute Erstwerte geben, aber schon nach der ersten Regeneration stark absinken. Zu diesen gehören Katalysatoren auf Magnesia- und Titansäurebasis.

Viele Katalysatoren wurden in stark wechselnden Mengenverhältnissen probiert. Soweit die Katalysatoren eine gewisse Wirksamkeit aufwiesen, erstreckte sie sich auf ein weiteres Mischungsintervall. Eine scharfe Grenze wurde nie gefunden.
gez. Michel