

17. November 1939.

HL - Tr/Ma.

39/11/2

002012

Katalytisches Gesehen.

Vorläufiger zusammenfassender Bericht.

Die bei der U.O.F.G. durchgeführten Versuche, Bericht vom 23.6.39, in Übersetzung vom 17. Oktober 39 überreicht, haben als Ergebnisse einer vollkommenen Nulksplaltung der über 228° siedenden Kogninanteile 68,4 Gew.-% Benzol, 2,8 Gew.-% Pentan aus dem Gas, 30,5 Gew.-% pentanfreies Gas, 11,3 Gew.-% Kohlenstoff ergeben. Die U.O.F. hat durch Schneiden des Produktes bis 165° nach Hydrieren und Zusatz von 0,9 cem Nici ein Fliegerbenzol mit 66 Oktan erhalten, und zwar in einer Ausbeute von ca. 35 Gew.-% bezogen auf den Einsatz in die katalytische Spaltung und ca. 6 % Iso-Oktan, gleichfalls bezogen auf den Einsatz. Das Fliegerbenzol hat dabei aber noch einen zu hohen Dampfdruck von 0,75 atü, während es nur 0,5 haben darf.

Die von uns durchgeführten Arbeiten sollten bewusst eine höhere Ausbeute an gut polymerisierbaren, möglichst isomeren, leichten Bestandteilen wie C₃, C₄ und C₅-Faktionen ergeben, da auf diesem Wege durch nachträgliche Polymerisation sehr hochwertige Benzine, Oktanzahl zwischen 90 und 100, in größeren Ausbeuten erhalten werden können. Auf Grund von Laboratoriumversuchen wurden im Oktober 1939 für die Berechnung der für England durchzuführenden Projekte folgende Ausbeutenahlen der katalytischen Spaltung zugrunde gelegt: 40 % Benzol, 16 % C₄₋, 6,5 % C₄₊, 18,5 % C₃₋ und 4 % C₃₊. Es sei jetzt ein ganz kurzer Überblick über die bisher bei der Ruhrchemie durchgeführten Spaltversuche gegeben.

Die Spaltversuche wurden aufgenommen Ende Dezember 1938, und zwar wurde einmal im Laboratoriumsmaßstab eine kurze Orientierung versucht lediglich um festzustellen, ob

die aktivierten deutschen Kleicherden ähnliche Spalteigenschaften haben wie die aktivierten amerikanischen Erden. Parallel damit wurde auf Anregung Direktor Alberts eine Spaltapparatur in halbertechnischem Maßstab gebaut, bei der eine Kreislauführung aller Spaltprodukte vorgesehen war. Die Spaltprodukte sollten hierbei als Wärmelieferant für die Spaltungsreaktion dienen. Voraussetzung für die Überlegungen war, daß das bei der Spaltung gebildete Benzol nicht weiter aufgespalten wurde. Es zeigte sich aber, daß bei dieser Arbeitsweise auch eine Spaltung des Benzins, und zwar leider zur Seite der gesättigten Kohlenwasserstoffe hin, erfolgte. In einer Reihe von weiteren Versuchen wurden dann erste Orientierungen über die Benzinquantitäten zu gewinnen versucht und dabei festgestellt, daß in etwa die U.O.P.-Resultate erreicht wurden. Die Hauptversuchsreihen wurden dann abgebrochen, da die Aromatisierungsarbeiten vorzuziehen wurden. Im Labormaßstabe wurde der Einfluß von Temperatur, Wasserdampf und Kontaktvariationen weiter geprüft, wobei die Arbeitsrichtung dahin gehen sollte, möglichst viele C_3 und C_4 -Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Dabei wurden sowohl aktivierte Kleicherden als auch nicht aktivierte Kleicherden, ferner Kleicherden mit Phosphorsäure-Derivatesphat und Kobaltzusatzung untersucht. Weiter wurde untersucht Aluminiumgel, Siliciumgel, Mischungen beider, ferner Permutit-Katalysatoren, synthetische Zeolithe, in denen ein Teil des Siliciums durch Titan ersetzt war, Chromzeolithe usw. Weiter wurde untersucht der Einfluß der Rohrwindung. Hierbei wurde die interessante Feststellung gemacht, daß Eisenrohre, V2A-Rohre, Siedehohl-Rohre, sämtlich ungesprochen spaltend wirken, und zwar s.T. so stark, daß bei den durchgeführten Versuchen der Einfluß der Rohrwindung auf die Spaltung stärker war als der Einfluß des eigentlichen Spaltkontaktes. Nicht spaltend wirken Aluminium und Kupfer. Kupfer aber wirkt langsam auf den Kontakt ein und gibt, sobald es einmal auf den Kontakt gelangt ist, sehr unangenehme Erscheinungen wie Kohlenstoffabscheidung, Ithylbildung und Wasserstoffbildung. Ob es möglich ist, die Ithylbildung als wertvollen Vorgang schärfer hervorzuheben, haben wir aus

Seitmangel noch nicht weiter untersucht. Weiter wurde untersucht der Einfluß verschiedener Wassergehalte, der Einfluß verschiedener starker Aufspaltung, der Einfluß von Vakuum bei der Spaltung, der Einfluß der Anstrengung, die Beeinflussbarkeit der Anstrengung durch Sulfide bei den Kontakten. Als besonders wesentlich wurde die Spaltung verschiedener Fraktionen der Fischeryprodukte geprüft und ganz besonders die Kohlaufspaltung studiert, da aus den amerikanischen Veröffentlichungen bekannt ist und was auch in Amerika immer wieder mitgeteilt wurde, daß der Kesselsatz wesentlich schwerer aufspaltbar ist, als das Primärprodukt.

Auf Grund all dieser Erfahrungen wurde Anfang Oktober mit größter Beschleunigung eine halbtrockenchemische Anlage in Bau genommen. Die wesentliche Aufgabe dieser Anlage war die folgende:

Bei den Laboratoriumsversuchen tritt die besondere experimentelle Schwierigkeit der katalytischen Spaltung hervor. Im Gegensatz zu der katalytisch leicht überblickbaren Aromatisierung ist es sehr schwer, die katalytische Spaltung zu übersehen. Die Reaktionsqualität kann leider nur durch Kgl-
versuche festgestellt werden, die mindestens 1 - 2 l Reaktor erfordern. Es ist daher immer notwendig, wenn man die Reaktionsqualitäten übersehen will, mit verhältnismäßig großen Mengen zu arbeiten, während bei der Aromatisierung ein Laboratoriumsversuch ein vollkommenes Bild über Spaltung und Reaktionsqualität gibt. ^{Abstraktion No.} Aber auch die Gastereschaffenheit muß sorgfältig studiert werden, ~~weil~~ bei unseren Versuchen noch mehr als bei der amerikanischen Entwicklung Wert auf die polymerisierbaren Iso-Verbindungen im Gase gelegt wird. Es war aus dem Grunde nötig, eine Feindestillation zu entwickeln, die heute in 2 Exemplaren außerordentlich beifähigend läuft und was Aufschluß über den Gehalt der Gase an Propan, Propylen, Iso-Butan, Normal-Butan, 1-Butylen, 2-Butylen, Iso-Butylen, Pentan, Pentylen und Iso-Pentylen gibt. Die Methode wird ergänzt durch eine neue gasanalytische Apparatur zur Bestimmung der isokohlenwasserstoffe durch Anlagerung von trockenem Salzsäuregas in flüssiger Phase bei tiefen Temperaturen.

Die oben erwähnte, im Oktober in Ben genannte größere Apparatur sollte, nachdem die Hauptfragen geklärt erschienen, dazu dienen, über die Benzinquälitäten Auskunft zu geben und ferner was die Möglich geben, so viel C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoff herzustellen, das wir deren Polymerisationseigenschaften und die motorischen Eigenschaften der Polymerbenzine einwandfrei studieren könnten. Die Apparatur sei in nachfolgendem kurz anhand der beigelegten Skizze beschrieben.

Aus dem Einsatzbehälter 1 wird Dieselöl bzw. Crackeinsatz durch das geheiste Filter 2 in das Maßgefäß 3 gedrückt. Von hier geht es durch Luftdruck gefördert über den Verdämmer 4 in die Reaktionskammer 5. Aus der Reaktionskammer gehen die Spaltprodukte über den Kühler 6 in dem mit Ammoniak-Rückfluskkühler 7 versehenen Abscheider 8. Hier wird das während der Reaktion zugesetzte Wasser vom Öl abgeschieden und außerdem werden die nicht kondensierbaren Gase über den Nachkühler 7 in die Aktivkohle 9 abgezogen. Der Benzinteil geht über die Zumeßgefäße 10 in das Unterteil der Kolonne 11, die mit Kühler 12 und Rückflusgefäß 13 versehen ist. Hier wird die Kopftemperatur so eingestellt, daß alle unterhalb des Siedebeginns des Crackeinsatzes siedenden Anteile abgetrennt werden. Der Rückstand geht durch den Kühler 14 wieder in das Einsatzgefäß 1 zurück. Die abgetrennten Benzine gehen über das Zwischengefäß 15 und die Pumpe 16 in die Kolonne 17, die als Stabilisator Luft. Das stabile Benzin verläßt diese Kolonne durch den Kühler 18. Das Gasöl aus der Kolonne 11 und aus der Kolonne 17 geht durch eine Sammelleitung gleichzeitig in die Aktivkohle 9. Das abgetriebene Gasöl aus der Aktivkohle wird über den Kühler 19 in den Gasometer 20 gegeben; aus dem Gasometer wird es mit einem Hülinger-2-Stufen-Kompressor angesaugt, der auf der Skizze nicht mit angegeben ist, und kann auf Flaschen gezogen und weiter zur Polymerisation gegeben werden. Da die Reaktionskammer etwa alle 1/2 Stunde ausgebrannt werden muß, ist eine Möglichkeit vorgesehen, im Ölfilter 21 gereinigte Luft durch den Verdämmer 22 in die Reaktionskammer zu leiten. Der während der Reaktion und s.F.

auch während der Regenerierung zugegebene Dampf wird im Vorwärmer 23 besonders vorgekühlt. Die Reaktionskammer besteht aus einem Eisenmantel, der mit Siliciumit ausgekleidet ist. Er faßt ungefähr 40 l Kontakt. Bei 10 % Kontaktbelastung können also ca. 4 l Einsatz pro Stunde gegeben werden, da nur eine Reaktionskammer vorhanden ist und die Reaktionszeit ca. 1/2 Stunde, die Regenerierungszeit gleichfalls 1/2 Stunde beträgt, so ist der Einsatz ca. 2 l. Rechnet man mit 40 % Aufspaltung, so können in dieser Anlage 0,8 l pro Stunde aufgespalten werden, d.h., täglich ca. 20 l. Bei unseren jetzigen Versuchen sind die Benzinsubstanzen nur ca. 30 - 40 %, so daß mit einem Anfall von etwa 6 l Benzin pro Tag bei durchgehendem Betrieb gerechnet werden kann. Diese Anlage ist gerade groß genug, um Benzinstudien zu machen. Sie ist leider aber schon wieder zu groß, um Kontaktvariationen in ihr vornehmen zu können. Jedenfalls würde eine Kontaktvariation, bei der man immer 40 l Kontakt ersetzen müßte, bei der Schwierigkeit der Herstellung der Kontakte, nur sehr selten möglich sein. Wir haben deshalb eine zweite Anlage in Bau, die etwa 4 - 5 l Kontaktraum hat. Hier werden wir ^{noch} gerade 1 l Benzin pro Tag bekommen können, so daß wir aus dieser Anlage Schlüsse auf das Benzin ziehen können, allerdings wird uns die Anlage nicht die Möglichkeit geben, das Gasöl gleichzeitig zu studieren, da wir als Einsatz für die Polymerisationsversuche immer 20 - 40 kg Material gebrauchen.

Der Verlauf der Versuche in der vorherbeschriebenen Großanlage war erwartungsgemäß, d.h., wir haben in der Anlage praktisch die Resultate bekommen, die aus dem Laboratoriumsversuchen zu erwarten waren. Nicht studiert war in Laboratorium bisher die Frage des Katalysators. Wir haben in der Anlage aber jetzt seit Wochen mit Katalysator gearbeitet. Vom technischen Standpunkt ist zu sagen, daß wir mit einer Kontaktbelastung von 8 - 10 % gearbeitet haben, d.h., mit ca. 0,1 l Benzin pro 1 l Kontakt pro Reaktionsstunde. 80 - 100 % des ^{Wasserdampf} ~~Benzin~~ gewichts wurde an Wasserdampf zugegeben. Die Temperaturen lagen bei 485°, Druck war Normaldruck, Reaktionszeit 1/2 Std., Regenerierung 1/2 Std. Regeneriert wurde mit Luft-Wasserdampf-Mischung. Es wurde hier genau so viel Wasserdampf in der

700733

- 6 -

002017

Zeiteinheit gegeben wie bei der Reaktion. Die Wasserdampfzugabe bei der Regenerierung dürfte notwendig sein, da sonst der Kontakt während der Regenerierung zu trocken wird und während der Reaktion im ersten Augenblick sich hydratisiert unter starker Wärmetönung. Dadurch werden die Temperaturen während der Reaktion durcheinander geworfen. Unschön ist bei den Versuchen bisher die Tatsache, daß es nicht gelungen ist, die unkontrollierten Verluste vollkommen zu vermeiden. Wir arbeiten noch immer mit bestenfalls 15 % aber bis herauf zu 25 % Verlusten. Es dürfte sich hier um Leckagen und Verdunstungsverluste handeln, die aber die Klarheit des Bildes noch etwas trüben. Immerhin ist diese Trübung nicht besonders tragisch zu nehmen, da in Analogieschluß zu den Laborversuchen eine recht genaue Auswertung der Versuche möglich ist. Eine zweite wesentliche Beobachtung ist die, daß bei den Großversuchen eine wesentlich höhere Kohlenstoffabscheidung vorhanden ist, als bei den Laborversuchen. Wir kennen diese Erscheinung auch von der Aromatisierung und glauben, heute mit Bestimmtheit sagen zu können, daß diese hohen Kohlenstoffverluste auf Eiseneinwanderung zurückgehen. Diese Eiseneinwanderung scheint, wie die gerade laufenden Versuche zeigen, darauf zurückzuführen zu sein, daß in den Vorwärmer und in denjenigen Teilen der Apparatur, die abwechselnd mit oxydierender und reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen in Berührung kommen, eine Art feine Zerstückelung des Eisens auftritt. Es scheint möglich zu sein, daß Eisen durch Chamottefilter ferngehalten. Für die Großanlagen würde sich die Möglichkeit ergeben, die Verdärmeapparaturen nicht wie bei uns rekuperativ, in Metall, sondern regenerativ in Steinmaterial auszubilden. So ernst diese Kohlenstoffabscheidung auch erscheint, so haben wir doch aus den Aromatisierungsversuchen Anhaltspunkte genug, daß es durchaus möglich ist, sie zu vermeiden. Die bisher durchgeführten Versuche wurden in Anlehnung an das Massenprojekt mit einer Primärfraktion durchgeführt, die bei 150° anfing zu sieden. Siedepunkt lag bei 350°.

Auf der Basis des genannten Ausgangsmaterial wurden folgende Resultate erhalten:

- 7 -

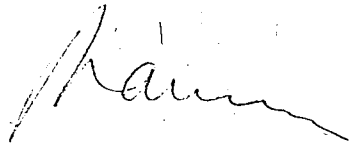
002518

Bezogen auf den Crackeinsatz wurden in Resteile bei 40 % Umwandlung, d.h., bei Gesamteinsatz = 2,5 mal Frischeinsatz, folgende Zahlen erhalten:

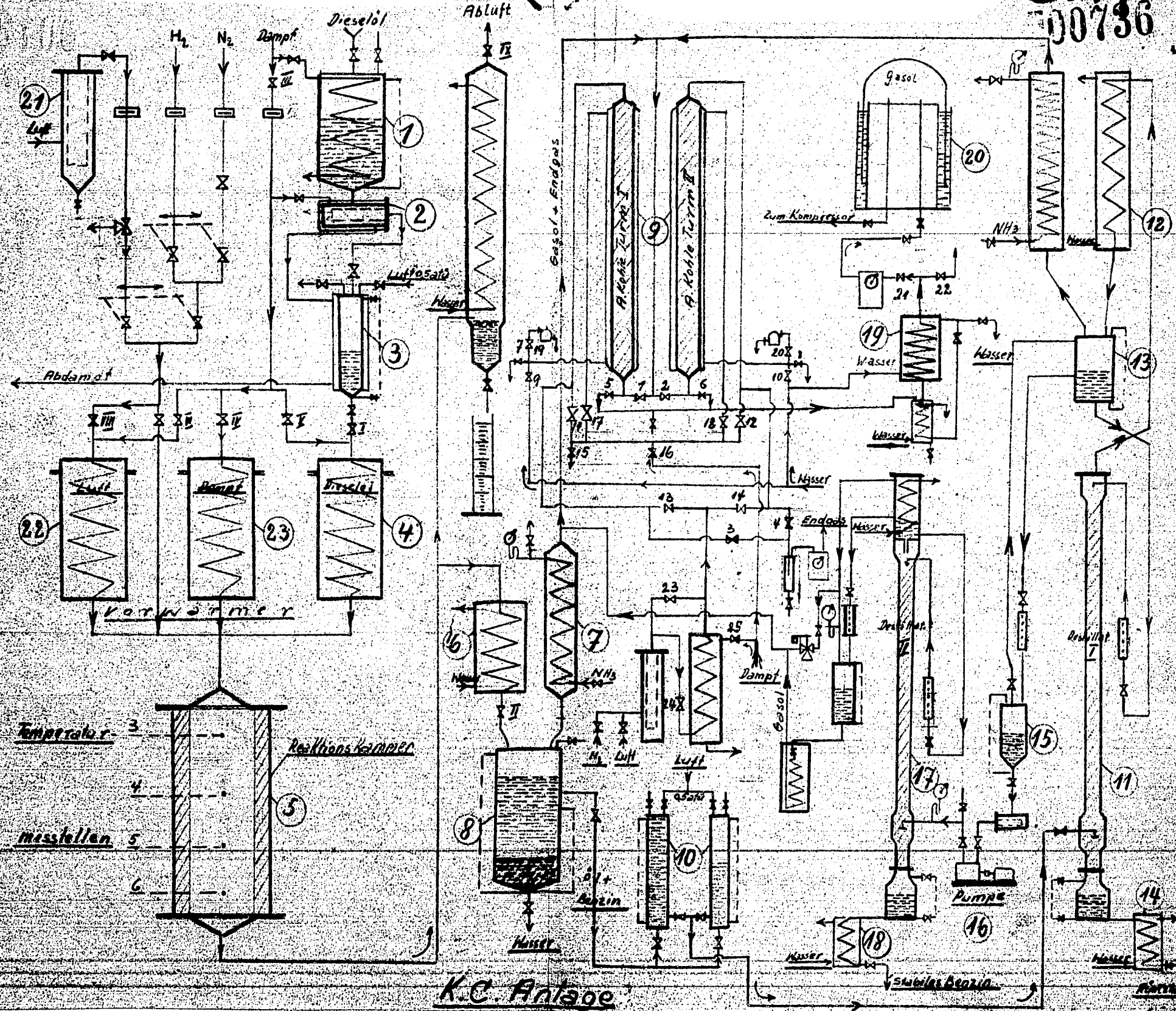
C_3	gibt 25 %, davon 90 - 95 % Ungesättigte,
C_4	" 22 %, " ca. 90 %
C_5	" 20 %, " " 90 %
über C_5	" 14 %,
C	" 12 %,
Metan	" 3 %,
H_2	" 1 %,
Ölsten	"
+ Äthylen	3 %.

Die Polymerisationsversuche haben ergeben, daß aus C_4 und C_5 mit ca. 60 - 70 % Ausbeute ein Fliegerbenzin hergestellt ist mit Endpunkt 165° , das hydriert und mit 0,9 Kcl versetzt eine Oktanzahl von 100 erreicht. Das C_3 gibt mit hoher Ausbeute von ca. 90 - 95 ein Polymerisat üblicher Qualität. Das über C_5 siedende Benzin mit den über 165° siedenden aus C_4 und C_5 Polymerisationsanteilen versetzt, ergibt gleichfalls hohe Oktanzahlen. Wir sind s.Kt. noch damit beschäftigt, die Blendwerte gegenüber Aromaten festzustellen, ferner die Oktanzahlen der einzelnen Fraktionen und die Kleimpflichkeit. Alle Zahlen aber deuten darauf hin, daß die s.Kt. für Russland gegebenen Daten erreicht werden können.

Der vorliegende Bericht soll nur einen ersten, kurzen Überblick geben. Ein ausführlicher Bericht mit dem gesamten Zahlenmaterial ist in Vorbereitung.



20.19
100736



Temperatur 3

Reaktionskammer

4

Messstellen 5

6

K.C. Anlage

subiles Gasol

Wasser