

TITLE PAGE

19. Katalytisches Cracken von Produkten der
CO-H₂-Synthese über Si-Al-Katalysatoren.
Cracking of products of the CO-H₂
Synthesis over Si-Al catalysts.

Frame Nos. 213 - 217

1. Versuch
Fischer-Synthesis
Pr/Pr
1/1

000213

Katalytisches Kracken von Produkten der CO-H₂-Synthese
über Si-Al-Katalysatoren.

1) Produkte der Fischer-Synthese.

a) Mittelbifractionen (Siedebereich: ca. 210-340°C).

Kennzeichnend für diese Produkte ist ein bevorzugter Zerfall in niedermolekulare Spaltstücke mit 3 bis 5 C-Atomen, sodass beim katalytischen Kracken neben übersiedegerechtem Benzin (50-60 % bis 100°C bei E = 200°C) relativ grosse Mengen Flüssiggas (C₃, C₄) erhalten werden.

Die Menge an unkondensierbarem Gas (C₀ bis C₂) und an Koks ist nicht höher als bei Erdölfractionen gleicher Siedegrenzen. Dieses Verhalten lässt den Schluss zu, dass die Spaltung in der Hauptsache am Ende der Kette, etwa zwischen dem 3. und 5. C-Atom am stärksten ist.

Ein typisches Ausbeutebeispiel für einmaligen Durchgang (drucklos) ist etwa folgendes:

Katalytisches Kracken von Kogasin II über Kontakt 6752
(Si-Al)

Eigenschaften des Einspritzproduktes:

Spezifisches Gewicht	0,774
Anilinpunkt	87°C
Siedebereich	206-339°C
Jodzahl	1,89

Krackbedingungen:

460°C, Du = 1 Vol/Vol/Std.
Dauer: 1 Stunde
Katalysator: Si-Al
(Kat. 6752)

Ausbeute:
(bezogen auf Einspritzung)
24,5 % Benzin -200°C
60,9 % Krack-b-Mittelöl
8,2 % C₃
1,6 % C₀-C₂
4,8 % Koks + Verlust.

Das Krackbenzin ist aromatenfrei, aber stark olefinisch. Bei einer Jod-Zahl von ca. 180 enthält das Autobenzen ca. 70 % Monoolefine. Die Herstellung von L-Benzin ist drucklos wegen des hohen Olefingehaltes des Krackbenszins nicht möglich. Die Oktanzahl (Motor-Methode) des 200er Benzins (unstabilmisiert und Übersiedogerecht) liegt bei 75.

Das Krack-b-Mittelöl hat nur geringe Jod-Zahl (ca.4), niedrigeren Endpunkt und tieferen Stookpunkt als das Original-Kogasin. Der Anilinpunkt sinkt gegenüber dem Ausgangsprodukt nicht ab, wohl aber der H_2 -Gehalt.

Die C_3C_4 -Vergabung besteht zu etwa 70 Vol.-% aus Un- gesättigten.

Das katalytische Kracken von Kogasin II unter Druck (10-30 at) gibt bei höherer Benzinausbeute olefinärmere Benzine guter Oktanzahl und Lagerbeständigkeit, die ebenfalls aromatenfrei, aber stark isoparaffinisch sind. Die C_5 -Fraktion stellt fast reines i-Pentan dar.

Bei 20 at Druck und sonst gleichen Bedingungen wie bei der drucklosen Fahrweise wurden erhalten:

- 36,0 % Benzin (E = 200°C)
- 42,0 % Krack-b-Mittelöl
- 1,2 % C_3C_4
- 3,0 % C_0-C_2
- 14,0 % Koks + Verlust.

Bemerkenswert ist die starke Zunahme des Koks + Verlustanteils sowie der C_0-C_2 -Menge gegenüber der drucklosen Fahrweise. Die C_3C_4 -Menge sinkt beim Fahren unter Druck dagegen ab. Eine Übersicht über die Benzinqualität bei beiden Fahrweisen gibt die folgende Gegenüberstellung:

Fahrweise	drucklos	20 at
Spezifisches Gewicht	0,672	0,668
Anilinpunkt °C	42	57
Jod-Zahl	181,6	42,6
Oktanzahl (Mot.Meth.)	74,6	72
+ 0,09 % Pb	-	88

Das b-Mittelöl hat beim Fahren unter Druck höhere Jod-Zahl als das der drucklosen Fahrweise.

Während bei Erdölen bei Rückführung der Krackmittelöle die Benzinausbeute von Durchgang zu Durchgang sinkt, ist dies bei Kogasin II nur vom 1. zum 2. Durchgang der Fall. Nach dem 1. Durchgang bleibt die Benzinausbeute bei Rückführung des Krackmittelöles konstant.

b) Schwerbenzinfractionen (Siedebereich: ca. 100-200°C).

Die Verarbeitung dieser Fractionen durch katalytisches Cracken ist noch nicht möglich. Man erhält selbst bei Temperaturen von 500°C zu wenig Spaltbenzin, um den im Produkt verbleibenden ungespaltenen Benzinrest nennenswert zu verbessern.

Selbst bei Verarbeitung der Fraction 150-200°C und Abschneiden des Crackproduktes bei 150°C erhält man nur übersiedogerechte L-Benzindestillate mit Oktanzahl (Motor-Methode) von ca. 72 und Jodzahlen von ca. 160, entsprechend ca. 63 % Monoolefinen.

Fahren unter Druck könnte zu besseren Ergebnissen führen, doch liegen hierüber keine Versuche vor.

2) Syntheseprodukte von Dr. Michael.

a) Mittelölfractionen (Siedebereich 204-330°C).

Diese Fractionen lassen sich drucklos mit besserer Ausbeute cracken als die entsprechende Kogasinfraction. Das Crackbenzin ist ebenfalls besser als das entsprechende aus Kogasin II, hat aber noch höhere Jodzahl. Die in den Ölen enthaltenen O-Verbindungen werden größtenteils in H₂O umgewandelt. Das Crackprodukt hat keinen unangenehmen Geruch mehr. Infolge des O-Gehalts der Michael-Syntheseprodukte können nur solche Crack-Katalysatoren benutzt werden, die H₂O-unempfindlich sind. Synthetische Si-Al-Katalysatoren werden stark geschädigt. In Betracht kommen natürliche Bleie

erden und vielleicht HF-behandelte a-Tonerde, mit der noch keine Versuche gemacht sind.

Die Ausbeute- und Qualitätsunterschiede beim katalytischen Cracken von Kogasin II und Synthese-Mittelöl Dr. Michael sind aus der folgenden Gegenüberstellung ersichtlich:

Einspritzung.

	Kogasin II	Mittelöl Dr. Michael
Spezifisches Gewicht	0,770	0,839
Anilinpunkt °C	88	23,5
Siedegrenzen °C	197-326	204-330.

Fahrweise.

Si-Al-Katalysator (Kontakt 6752); 460°C; Durchsatz = 1 Vol/Vol/Std; 1 Stunde, drucklos.

Ausbeuten.

	Kogasin II	Mittelöl Dr. Michael
% Benzin	25,8	39,0
% Mittelöl	61,5	45,8
% C ₃ C ₄	6,8	4,6
% C ₀ -C ₂	0,6	1,1
% H ₂ O	-	2,7
% Koks + Verlust	5,5	7,0.

Zusammensetzung der flüssigen Crackprodukte.

	Kogasin II	Mittelöl Dr. Michael
<u>a) Benzin</u>		
Spez. Gewicht	0,672	0,722
Anilinpunkt °C	49,5	29
% -100 °C	67	47
Endpunkt °C	210	210
Oktanzahl (Mot.M.)	67,5	76,5
+ 0,09 % Pb	80,0	85,0
Jod-Zahl	160	200
<u>b) Mittelöl</u>		
Spez. Gewicht	0,772	0,866
Anilinpunkt °C	90,2	36,2
Siedebereich °C	220-324	213-360
Jod-Zahl	4	46,6.

b) Schwerbenzinfraction (Siedebereich: 97-187°C).

Diese Fraktion lässt sich leicht zu siedegerechtem Autobenzin mit etwa 37 % Olefinen aufspalten. Bemerkenwert ist die starke Aromatisierung der über dem Benzinsiedebereich liegenden Polymerisate (Anilinpunkt = -17,5°).

Einspritzung.Synthese-Schwerbenzin von Dr. Michael.

Spezifisches Gewicht	0,737
Anilinpunkt °	33,5
Siedebeginn °C	97
% -150°C	80,5
Endpunkt °C	187
Oktanzahl (Motor-Methode)	62
+ 0,09 % Pb	76,3.

Fahrweise.

Katalysator: Superfiltral (COC 12 x); 460°C;
Durchsatz = 1 Vol/Vol/Std.; 1 Stunde; drucklos.

Ausbeute.

78 % Benzin -190°C
4 % Mittelöl
7,2% C₃C₄
10,8% Gas + Koks + Verlust.

Zusammensetzung der flüssigen Crackprodukte.a) Benzin

Spez. Gewicht	0,720
Anilinpunkt °C	38,5
Siedebeginn °C	37
% -100°C	40,6
% -150°C	80
Endpunkt °C	187
Oktanzahl (M.M.)	71
+ 0,09% Pb	82,4
Jod-Zahl	92.

b) Mittelöl 190°C

Spez. Gewicht	0,910
Anilinpunkt °C	-17,5
Jod-Zahl	3,75