

TITLE PAGE

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

The catalytic cracking of products
of the CO-H₂ synthesis over
Si-Al catalysts.

Frame Nos. 410 - 414

Tom 170.

Handwritten signature

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

1) Produkte der Fischer-Synthese.

a) Mittelölfractionen (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 Cracken neben übersiedegerechten Benzin (50-60 % bis 100°C bei $T = 200^\circ\text{C}$) 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 Cracken von Kogasin II über Kontakt 6752
(Si-Al)

Eigenschaften des Binspritsproduktes:

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

Crackbedingungen:

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

**Ausbeute:
(bezogen auf Binspritzung)**

24,5 %	Benzin -200°C
60,9 %	Crack-b-Mittelöl
8,2 %	C ₃ O
1,6 %	C ₂ -C ₄
4,8 %	Koks + Verlust.

Handwritten number

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

Das Krack-b-Mittelöl hat nur geringe Jod-Zahl (ca. 4), niedrigeren Endpunkt und tieferen Stockpunkt als das Original-Kogasin. Der Anilinpunkt sinkt gegenüber dem Ausgangsprodukt nicht ab, wohl aber der H₂-Gehalt.

Die C₃C₄-Vergasung besteht zu etwa 70 Vol.-% aus Ungesättigten.

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 C₅-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)
- 42,8 % Krack-b-Mittelöl
- 4,2 % C₃C₄
- 3,0 % C₀-C₂
- 14,0 % Koks + Verlust.

Bemerkenswert ist die starke Zunahme des Koks + Verlustanteils sowie der C₀-C₂-Menge gegenüber der drucklosen Fahrweise. Die C₃C₄-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 % FD	-	66

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 Fraktionen 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 Fraktion 150-200°C und Abschneiden des Crackproduktes bei 150°C erhält man nur übersiedegerechte L-Benzindestillate mit Oktanzahl (Motor-Methode) von ca. 72 und Jodzahlen von ca. 160, entsprechend ca. 67 % 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 Fraktionen lassen sich drucklos mit besserer Ausbeute cracken als die entsprechende Kogasinfraktion. Das Crackbenzin ist ebenfalls besser als das entsprechende aus Kogasin II, hat aber noch höhere Jod-Zahl. 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-empfindlich sind. Synthetische Si-Al-Katalysatoren werden stark geschädigt. In Betracht kommen natürliche Bleich-

erden und vielleicht HF-behandelte α -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
% Benzol	25,8	39,0
% Mittelöl	61,5	45,8
% C_3O_4	6,8	4,6
% C_0-C_2	0,6	1,1
% H_2O	-	2,7
% Koks + Verlust	5,5	7,0.

Zusammensetzung der flüssigen Crackprodukte.

	Kogasin II	Mittelöl Dr. Michael
<u>a) Benzol</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 niedergerechtem Autobenzin mit etwa 37 % Olefinen aufspalten. Bemerkenswert ist die starke Aromatisierung der über dem Benzinsiedebereich liegenden Polymerisate (Anilinpunkt = -17,5°).

Einspritzung.Synthese-Schwerbenzin von Dr. Michael.

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

Fahrweise.

Katalysator: Superfiltrol (COC 12 x); 460°C;
Durchsatz = 1 Vol/Vol/Stl.; 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

gez. Fre.