

TITLE PAGE

9. Verarbeitung von Kogasin.
The treatment of Kogasin.

Frame Nos. 415 - 419

TOM 170

- Vert.

Hochdruckversuche
Lu 558

18. Juli 1939 Pa/Py.

415

Verarbeitung von Kogasin.

Charakteristisch für die thermische, katalytische und hydrierende Spaltung von Produkten der Fischer-Synthese ist ihre besonders leichte Spaltbarkeit und ihre grosse Neigung, in niedermolekulare Bruchstücke zu zerfallen, also Übersiedegerechtes Benzol und hohe Vergasung zu liefern, wobei die geraden Ketten des Ausgangsmaterials erhalten bleiben.

Bei der thermischen Spaltung zwischen 600 und 800°C werden ziemlich unabhängig vom Siedebereich der angewandten Kogasin-Fraktion (vom Benzol aufgefangen bis zu den festen Paraffinen) etwa 75 bis 85% gasförmige Kohlenwasserstoffe mit 75 bis 80 Gew.% ungesättigten und 15 bis 25% eines sehr ungesättigten Leichtbenzols erhalten. In den gasförmigen Spaltprodukten überwiegt das Äthylen. Aus 100 Gewichtsteilen Kogasin werden erhalten:

50 - 60 Äthylen	7 - 5 Methan
16 - 10 Propylen	3 - 2 Athan
4 - 6 Butylen	2 - 0,1 Propan
2 - 0,2 Penten	0,3-0,2 Butan
	0,2-0,1 Pentan.

Durch thermische Spaltung unter Druck bei 500 bis 550°C ist die Vergasung bei 40 Vol.% Benzol (-200°C) im Anfall 25 bis 30%, bezogen auf Benzol+Vergasung, und kann bei 30% Benzol im Anfall auf 15% gedrückt werden. Steigerung des Umsatzes durch Erhöhung der Temperatur oder Verringerung des Durchsatzes bewirkt immer ein schnelles Ansteigen der C₁C₂ Vergasung im Verhältnis zur C₃C₄ Vergasung und eine Zunahme der bis 100°C siedenden Anteile im Benzol

Das katalytische Kracken ist bei Kogasin infolge der niedrigen Reaktionstemperaturen von 400 - 430°C (gegenüber 480-530°C beim thermischen Kracken) ganz besonders vorteilhaft, weil bei diesen Temperaturen die Neigung der geradkettigen Paraffine und Olefine, in gasförmige Kohlenwasserstoffe zu zerfallen, abnimmt.

Die folgende Gegenüberstellung zeigt den Effekt des katalytischen Krackens gegenüber der thermischen Druckspaltung bei gleicher Benzinkonzentration im Anfall: (Die Zahlen über thermisches Kracken sind älteren Versuchen des KWI entnommen)

	<u>thermisches Kracken</u>	<u>katalytisches Kracken</u>
Druck	20 atü	drucklos
Temperatur	515°C	430°C
Gew.-% Benzin -200°C	18-25	18-25
Gasol -C ₃ C ₄	1-1,5	3- 7
Mittelöl	73-61	75-61
Gas C ₁ C ₂	4-10	1- 2
Koks+Verlust	3- 5 angenommen	3- 5
C ₁ C ₂ Vergasung/ Benzin+C ₃ C ₄ +Vergasung	17-38% *****	4,5-6% *****

Der besondere weitere Vorteil des katalytischen Arbeitens tritt beim Arbeiten unter Druck in Erscheinung, die Fähigkeit der Katalysatoren zu polymerisieren bzw. zu isomerisieren. Der Isomerisierungseffekt dürfte wenigstens s.T. auf Alkylierung der Spaltprodukte mit primär gebildeten Olefinen zurückzuführen sein.

Die Krackkontakte (sowohl natürliche als auch synthetische Al-Silicate) sind auch sehr gute Polymerisationskontakte und liefern bei 180-210°C aus ungesättigten C₃C₄-Kohlenwasserstoffen Polymerprodukte, die zwar weniger bis 200°C siedende Anteile haben als die mit Phosphorsäurekontakten erzeugten, die aber nach der Hydrierung höhere Oktanzahlen aufweisen. Die höhere Koksbildung beim katalytischen Cracken unter Druck weist auch auf diese ausgeprägte Polymerisationsfähigkeit der Krackkontakte hin.

Es wäre wichtig, diese beim Cracken schädliche Fähigkeit der Krackkontakte, insbesondere bei Fischerprodukten dadurch auszunützen, dass man die hohe Aktivität des frischen Kontaktes zunächst für die Polymerisations- bzw. Alkylierungsreaktion ausnützt und den Kontakt erst anschließend zum Cracken benützt. Versuche haben ergeben, dass ein längerer Zeit als Polymerisationskontakt benützter Krackkontakt, der bereits 8% C enthält, für das katalytische Cracken noch seine unverminderte Aktivität besass. Wahrscheinlich wird sich die C-Abscheidung bei Verwendung solcher gebrauchter Polymerisationskontakte als Krackkontakte wesentlich vermindern lassen.

Diese Effekte werden am besten durch Fahren mit bewegtem Kontakt zu erreichen sein. Diesbezügliche Versuche sind noch nicht ausgeführt. Bei Crackversuchen mit bewegtem Kontakt im Gegenstrom mit deutschem Erdöl hat sich aber bereits gezeigt, dass die Crackprodukte am dauernd frisch zugeführten Kontakt schon bei 260°C, also 200° unter Cracktemperatur heftig reagieren. Die so erhaltenen Crackbenzine haben die unverhältnismässig niedrige Jodzahl von nur 30 und beim rucklosen Fahren entsprechend niedrigere Oktanzahlen.

Phosphorsäure-Kontakte haben die Fähigkeit, niedrige Olefine an Kogasin anzulagern. Dasselbe ist von Al-Silicat-Kontakten zu erwarten. Man kann auf diese Weise aus Kogasin II ein Mittelöl erhalten das Seitenketten enthält und beim Benzinieren über 6434 isoparaffinische Benzine liefert. Ein solches durch Mischpolymerisation von Kogasin I mit Propylen erhaltenes Mittelöl lieferte z.B. Autobenzin mit O.Z. 60 (Motor-Methode) gegenüber 49, die eine entsprechende Mischung der 6434-Benzine aus Kogasin und Polymerprodukt über 200°C aufweist.

Diese Mischpolymerisation muss auch die Möglichkeit bieten, Fischerbenzin und Krackbenzin aus Kogasin nicht nur hinsichtlich der Oktanzahl, sondern auch hinsichtlich der Siedekurve zu verbessern, indem die zuviel bis 100°C siedenden Anteile entsprechend aufalkyliert werden. Beim katalytischen Kracken mit bewegtem Kontakt wird es zweckmässig sein, gasförmige Olefine im Bereich des frischen Kontaktes gemeinsam mit entsprechenden Fraktionen des Ausgangs- oder Reaktionsproduktes zur Reaktion zu bringen.

Gasreversion mit gesättigten C_3C_4 -Kohlenwasserstoffen erscheint bei Kogasin wegen der sehr verschiedenen optimalen Reaktionstemperaturen des Kogasins und der C_3C_4 -Kohlenwasserstoffe wenig aussichtsreich. Spaltung oder Dehydrierung der gesättigten C_3C_4 -Kohlenwasserstoffe unter niedrigem Druck bei hoher Temperatur und anschliessende Reaktion bei hohem Druck bei relativ niedrigen Temperaturen erscheint hier der geeignetste Weg.

Bei der Aromatisierung von Kogasin unter gewöhnlichem Druck z.B. über 3510 tritt starkes Kontaktabklingen und hohe Vergasung auf. Eine Fraktion 90-110°C ergab mit 70% Ausbeute ein Produkt mit 24% Aromaten, 15% Olefinen und 10% Naphtenen mit O.Z. (Research) 68 gegenüber O.Z. 43,5 des Ausgangsproduktes.

Unter 15 Atm. Druck (Versuch Donath-Oettinger) wurden mit einem Aromatisierungskontakt der Kellogg bei 25% Verflüssigung +Verlust aus Xogasin II nach vorläufigen Ergebnissen 37% Benzin im Anfall mit 17% Aromaten und einer Benzin(150°C) Oktanzahl 64 erhalten.

Für die Aromatisierungsversuche dürfte es zweckmässig sein, den Prozess in Teilreaktionen - Dehydrierung zu Olefinen, Cyclisierung zu Naphthenen und anschliessende Dehydrierung zu Aromaten - zu zerlegen und jeden Teilprozess unter optimalen Bedingungen getrennt auszuführen, gegebenenfalls auch mit verschiedenen Kontakten.

Auch bei getrenntem katalytischen Kracken der verschiedenen Fraktionen dürfte diese Aufteilung Vorteile bringen.

gez. Peters

x) bewegter Kontakt in Gegenwart von Wasserstoff.