

den 23. Februar 1938.

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Hagemann,
Herrn Dir. Alberts.

001089

Zusammenfassender Bericht:

Thermische Spaltung von K.B. (Kogasin) Fr. 140 - 200°
in der Dampfphase.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist darauf gerichtet, die in ihrem Klopffwert sehr ungünstig liegende Fraktion, die zudem in der T.V.P. = Anlage unter den üblichen Bedingungen nur sehr schlecht zu kracken ist, unter energischen Bedingungen aufzuspalten, dergestalt, dass unter möglichst geringer Coeksbildung vorzugsweise niedere Olefine wie C_2H_4 , C_3H_6 und C_4H_8 erhalten werden. Gleichzeitig soll das je nach Temp. = Bedingung mehr oder minder anfallende Benzin (Fr. 40 - 140) günstige Klopffwerte besitzen, die zu Alkoholen, bezw. klopffesten Polybenzinen umgewandelt werden können.

Apparatur:

Das über einen Syphon in den Verdampfer eingetropfte Kogasin (140 - 200°) gelangt mit einer Temp. von 300 - 320° in die Reaktionszone, d.h. eine durch Silithstab = Ofen geheiztes Rohr aus a) keramischem Material (Pythagoras) b) Eisen

von 800 mm Länge (Heizstrecke) und einem Durchmesser von 20 mm. Am Ende des Rohres wird nahezu das gesamte Spalt- bezw. Rücklaufbenzin mittels Rückflusskühler kondensiert. Gasförmige K.W. bezw. die flüssigen bis zu den Pentanen passieren mehrere hintereinander geschaltete auf - 30° gekühlte Vorlagen, in denen sich die C_5 und C_4 - Fraktion absetzt. Vor Eintritt in die Gasuhr passiert das Endgas 1 - 2 zwischengeschaltete A-Kohle-Türme, um geringe Mengen von noch mit gerissenen flüssigen K.W. restlos zu absorbieren. Gasprobe-Entnahme erfolgt zwischen Kühl-Vorlage und A-Kohle-turm.

Spez. Versuchsbedingungen:

Die angeführten Temperaturen beziehen sich auf Messungen in der Reaktionszone mittels Thermo-Element mit Phytha-

Durchschnitt

goras-Schutzrohr.

Verweilzeiten von 3,2", 4,8" und 9,6" entsprechen stündlich eingetropfte Kogasimmengen von 800 cm³, 540 cm³ und 260 cm³ (bei Normaldruckverhältnissen betrachtet). Die Versuche sind für normalen Druck sowie für Vakuum bei 100 mm Hg durchgeführt worden.

Ausgangsmaterial:

Das eingesetzte Kogasin (Fr. 140 - 200°) hat gemäss Bestimmung nach Eggert einen Gehalt an ungesättigten K.W. in Höhe von 23% bzw. 29% (Proben aus 2 verschiedenen Fässern), bei einem spezifischen Gewicht zwischen 0,729 und 0,737.

Engler Analyse

| Temp. | cm ³ | % pro 10° | |
|----------------|-----------------|-----------------|------------------------|
| 140-150 | 2,5 | 2,5 | } siehe graph. Bild I. |
| 160 | 12,0 | 9,5 | |
| 170 | 34,5 | 22,5 | |
| 180 | 66,5 | 32,0 | |
| 190 | 80,5 | 14,0 | |
| 200 | 95 | 14,5 | |

Nach den physikalischen Daten zu schliessen, handelt es sich also um ein Gemisch von Nonan, Decan, Undecan bzw. geringeren Mengen der entsprechenden Olefine.

001091

Verwehsergebnisse der Spaltung.
(i. Pythagorasrohr b. Normaldruck.)

| Temperatur in °C | 620 | | | 700 | | | 800 | | | 670 |
|---------------------------------------|-------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| | 3,2 | 4,8 | 9,6 | 3,2 | 4,8 | 9,6 | 3,2 | 4,8 | 9,6 | |
| Anfenthaltszeit 1/2 sec. | 3,2 | 4,8 | 9,6 | 3,2 | 4,8 | 9,6 | 3,2 | 4,8 | 9,6 | 3,2 |
| Ges. Pensin | 84,8 | 68,7 | 64,0 | 52,7 | 35,2 | 25,9 | 12,7 | 10,6 | 19,5 | 44,1 |
| Bei einmaligem Gas-Gas | 14,8 | 29,2 | 32,8 | 67,2 | 64,6 | 74,2 | 78,6 | 85,2 | 80,5 | 55,8 |
| Durchsatz | Fr. 40 - 140 | 15,5 | 17,5 | 12,8 | 13,7 | 10,7 | 5,699 | 5,3 | 12,2 | 11,8 |
| Fallt an: | Fr. 140 - 200 | 6,8 | 78 | 78 | 89,6 | 88,4 | 6,6 | 4,9 | 100 | 86 |
| | Fr. 140 - 200 | 72,2 | 50,1 | 44,4 | 18,1 | 19,0 | 88 | 88 | 6,1 | 31,6 |
| | Fr. 140 - 200 | 30 | 29 | 18 | 32 | 25 | 88 | 88 | 95 | 24 |
| | Methan + Homologe | 4,0 | 7,6 | 8,7 | 14,6 | 15,6 | 23,5 | 24,2 | 22,8 | 12,4 |
| | Aethylen | 4,4 | 9,1 | 9,9 | 23,1 | 20,6 | 35,0 | 36,9 | 29,8 | 17,9 |
| | Propylen | 6,1 | 12,5 | 14,1 | 29,5 | 28,2 | 19,0 | 23,4 | 13,2 | 24,5 |
| Spaltenertrag b. einmaligem Durchsatz | 26,5 | 49,4 | 50,2 | 80,0 | 77,9 | 80,4 | 83,0 | 89,9 | 78,0 | 66,6 |
| Bei vollständiger Fr. 40-140 | 43,5 | 35,7 | 34,7 | 15,8 | 17,8 | 13,3 | 5,6 | 5,3 | 12,2 | 17,7 |
| Bei Anfarbung des Rhodol | 15 | 17,1 | 17,3 | 18,7 | 20,0 | 23,0 | 25,5 | 24,2 | 22,8 | 18,3 |
| Bei Anfarbung des Rhodol | 16,5 | 21,6 | 19,7 | 28,2 | 26,5 | 28,2 | 35,0 | 36,9 | 29,8 | 26,5 |
| Bei Anfarbung des Rhodol | 23,0 | 29,7 | 28,0 | 36,7 | 36,1 | 35,4 | 19,0 | 23,4 | 13,2 | 36,2 |
| Teer + Loksbildung | | | | SEHR WENIG T E R | | | merkliche Teer- u. Loksbildung | | | |
| C-Zahl d. gesättigten | 1,471 | 1,509 | 1,470 | 1,352 | 1,430 | 1,406 | 1,216 | 1,213 | 1,165 | 1,395 |

siehe graph. Bild II.

Die Versuche zeigen, dass eine Variierung der Aufenthaltsdauer innerhalb der Grenzen 3,2" - 9,6" keine wesentliche Veränderung der Spaltergebnisse hervorruft. Eine Ausnahme scheint jedoch zu bestehen für den Fall: (T = 800; Aufenthalt 9,6".) Gegenüber Verweilzeiten von 3,2 und 4,8" bei gleicher Temperatur steigt der Anfall von Benzin Fr.40 - 140 von ~~ca. 5%~~ auf 12%, und zwar auf Kosten einer verringerten Ausbeute an Aethylen und Propylen. Zweifelsohne ist dies auf die bei dieser Temperatur stark in Erscheinung tretende Aromatisierung zurückzuführen. Die Aromatisierung des Benzins mit steigender Temperatur geht ausserdem aus dem Ansteigen des spez. Gewichts hervor.

| Spalt-Temp. | 580 | 620 | 670 | 700 | 800 | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| Spez. Gewicht) d. Fr. 40-140) | 0,696 | 0,698 | 0,714 | 0,730 | 0,738 | Mittelwert |
| n - $\frac{d}{2}$) d. Fr. 40-140) | 1,0542 | 1,0576 | 1,0584 | 1,0604 | 1,0666 | |

Ebenso lässt der Faktor $n - \frac{d}{2}$ erkennen, dass sich mit zunehmender Temperatur, ausgehend von einem Wert $n - \frac{d}{2} = 1,0488$ des Ausgangsbenzins, eine Annäherung an den Wert für Aromaten $n - \frac{d}{2} = 1,0628$ vollzieht. Für jede Spalttemp. ist in Fig. 2 mindestens 1 Engler-Siedekurve dargestellt. Mit steigender Temperatur enthält das anfallende Benzin immer weniger Ausgangsbenzin. Der 50% Punkt sinkt von 172° für die Spaltung 580°/3,2" auf 99° bezogen auf die Spaltung 800°/9,6".

Graph. Bild III.

Die Klopfwerte der Spaltbenzine Fr. 140 - 200 wurden teils als reine Octanzahlen, teils als Misch-Octanzahlen ermittelt.

Methode: Research; A.K.B.-Zusatz m/O. 2. = 58

| Bestimmung | Spalt-Temp. | (Fr. 40-140) : (A.K.B.) | O. Z. | Blendwert. |
|--------------|-------------|-------------------------|-------|------------|
| O.-Z. | 620° | 100 | 0 | 79,5 |
| Misch.-O.Z. | 670° | 42 | 58 | 73,5 |
| O.-Z. | 700° | 100 | 0 | 82,5 |
| Misch.-O.-Z. | 800° | 33,3 | 66,6 | 75 |
| | | | | 109 |

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der volumetrischen Zusammensetzung des Gases bei verschiedenen Cracktemperaturen und Verweilzeiten.

| Temp. °C | Anfenth. | C ₃ H ₆ | C ₂ H ₄ | Methan +Homol | C-Zahl | CO ₂ | O ₂ | CO | H ₂ | H ₂ |
|----------|----------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|--------|-----------------|----------------|-----|----------------|----------------|
| 580 | 3,2" | 28,6 | 31,5 | 34,8 | 1,471 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 2,6 | 2,2 |
| 620 | 3,2" | 36,3 | 32,9 | 31,8 | 1,509 | 0,0 | 0,1 | 0,3 | 3,6 | 1,0 |
| 620 | 9,6" | 28,2 | 31,9 | 35,3 | 1,434 | 0,0 | 0,2 | 0,2 | 3,0 | 1,2 |
| 670 | 3,2" | 30,5 | 33,5 | 30,4 | 1,395 | 0,0 | 0,2 | 0,3 | 4,2 | 0,9 |
| 700 | 3,2" | 27,0 | 34,5 | 29,8 | 1,352 | 0,0 | 0,2 | 0,5 | 6,0 | 2,0 |
| 700 | 9,6" | 25,9 | 30,9 | 32,8 | 1,406 | 0,0 | 0,9 | 0,3 | 5,4 | 3,8 |
| 800 | 3,2" | 13,4 | 37,1 | 35,8 | 1,216 | 0,0 | 0,1 | 0,7 | 12,2 | 0,7 |
| 800 | 9,6" | 10,4 | 36,0 | 40,5 | 1,165 | 0,0 | 0,2 | 0,5 | 11,8 | 0,5 |

In den Angaben ~~we~~ für Propylen sind natürlich immer einige Prozent Butylen mit enthalten, auf deren Trennung in diesem Zusammenhang kein Wert gelegt wird. Die Summe von C₃H₆ und C₂H₄ ist für alle Temperaturen, ausgenommen T = 800° nahezu konstant. Bei der letztgenannten Temperatur wird das Propylen bevorzugt zur Polymerisation verbraucht, wohingegen sich das Äthylen etwas resistenter verhält.

Zur Erreichung einer maximalen Ausbeute an Äthylen und Propylen muss nach vorliegenden Ergebnissen eine Spalttemperatur von 700° als die günstigste betrachtet werden. Bei = 62 - 6° Olefinen fallen dann noch = 20% gesättigte K.W. und etwa 15 - 17% Benzin Fr.40-140 an.

Spaltung im Vakuum.

Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie unter Normaldruck - Bedingungen, nur mit dem Unterschied, dass zwischen A-Kohletur und Gasuhr eine „Pfeiffer“ - Pumpe eingeschaltet wurde. Desgleichen ist Vorsorge getroffen, die verschiedenen Kondensat - Gefäße durch Umschaltwege ohne Unterbrechung des Betriebes entleeren zu können. Die Temp.-Reihe zeigt insofern eine Veränderung, als bei 620° statt 580° begonnen wird und die Temp. Punkte 720° und 750° neu aufgenommen sind um das Interwall

zwischen 700 und 800° etwas genauer zu erfassen. Das Vakuum ist für die ganze Versuchs-Serie auf 100 mm Hg eingestellt, mit Ausnahme von T-720°; P = 380 mm.

| Temp. °Cels. | | 620° | 670° | 700° | 720° | 750° | 800° |
|---|----------------------------|---------------|---------------|---------------|------|---------------|---------------|
| Druck mm Hg | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Aufenthalt in sec. | | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 4,8 | 1,2 | 1,2 |
| Bei 1 maligem Durchsatz fällt an: | Ges. Benzin | 89,8 | 76,6 | 63,9 | 45 | 35,1 | 7,5 |
| | Ges.-Gas | 8,2 | 22,1 | 34,5 | 54,8 | 61,8 | 80,0 |
| | Fr. 40 - 140 (m/% Olefinen | 5,4 | 7,2 | 7,4 | 9,3 | 5,1 | 1,8 |
| | Methan+Homol. | 1,7 | 3,9 | 5,6 | 10,3 | 10,0 | 12,8 |
| | Aethylen | 2,1 | 6,5 | 11,1 | 18,0 | 21,2 | 31,0 |
| | Propylen | 3,4 | 10,6 | 17,0 | 26,0 | 30,0 | 34,6 |
| Spalteffekt b. 1malig. Durchsatz | | 12,6 | 28,2 | 41,1 | 63,6 | 66,3 | 80,2 |
| Bei 4 malig. vollständ. Anarbeitung des Rücklaufes fallen an: | Fr. 40-140 | 43,0 | 25,4 | 17,9 | 14,6 | 7,7 | 2,2 |
| | Methan+Homol (C-Zahl | 13,5 1,603 | 13,8 1,445 | 13,5 1,414 | 16,2 | 15,1 1,362 | 15,9 1,389 |
| | Aethylen | 16,4 | 23,0 | 27,0 | 28,3 | 32,0 | 38,7 |
| | Propylen | 27,0 | 37,6 | 41,4 | 40,9 | 45,2 | 43,2 |

Die gesteigerte Ausbeute an Olefinen steht im Einklang mit den Erwartungen, die auf Grund thermodynamischer Betrachtung gestellt werden konnten. Das durch reine Dehydrierungsreaktion gekennzeichnete Entstehen der einfach ungesättigten Aliphate muss bei Anwendung von Vakuum eine Verschiebung des Gleichgewichts im begünstigenden Sinne hervorrufen. (Graph. Bild IV.)

Gegenüber 62 - 63% Propylen und Äthylen bei T.=700° und Normaldruck werden im Vakuum (100 mm Hg) 68,5% erreicht, bei gleichzeitiger Senkung der gesättigten K.W. von = 20% auf 13,5%. Die Maximalausbeute an Olefinen beträgt für T.-800° = 82%, was gegenüber Normaldruck eine Steigerung um 20% bedeutet. Die Ausbeuten der gesättigten K.W. verhalten sich wie 16:23 in der Reihenfolge Vakuum, Normaldruck.

Spaltungen im Metall-Rohr.

Im folgenden wird eine Übersicht über die analoge Versuchreihe bei Verwendung von Fe-Rohr als Reaktionszone aufgeführt, und zwar sowohl für Normaldruck wie für Vakuum. Erfahrungsgemäss lässt sich nämlich ein Versuchsergebnis mit keramischen Material bei solch hohen Temperaturen

nicht ohne weiteres auf Fe-Rohr übertragen (Verschiedene Wärmeübertragung und Kontaktwirkung).

Spaltungen bei Normaldruck.
(Fe-Rohr)

| Temperatur °Cels | | 620 | 670 | 700 | 750 | 800 |
|--|-----------------|---------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|
| Aufenthalt in Sec. | | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,2 |
| Bei 1maligem Durchsatz | Ges.-Benzin | 66 | 65,1 | 48,6 | 23,4 | 18,9 |
| | Ges.-Gas | 30,1 | 31,6 | 49,3 | 75,4 | 79,1 |
| | Fr. 40-140 | 16,9 | 20,8 | 13,8 | 7,5 | 9,4 |
| | mit Olefinen | 67 | 59 | — | 96 | 96 |
| | Methan+Homologe | 7,8 | 8,3 | 12,6 | 18,5 | 21,5 |
| | Aethylen | 8,4 | 9,8 | 15,9 | 28,5 | 30,1 |
| | Propylen | 13,0 | 12,7 | 19,8 | 26,5 | 25,9 |
| Spalteffekt b. 1x Durchsatz | | 49 | 52,4 | 63,1 | 82,9 | 88,5 |
| Bei vollständiger Aufarbeitung d. Rücklauföls fallen an: | Fr. 40-140 | 33,5 | 38,9 | 21,6 | 9,0 | 11,6 |
| | Methan+Homol. | 15,6 | 23,7 | 19,7 | 22,1 | 23,6 |
| | Aethylen | 16,7 | 18,3 | 24,7 | 33,9 | 33,0 |
| | Propylen | 26,6 | 23,7 | 30,9 | 31,8 | 28,4 |
| G-Zahl d. gesättigten K.W. | | 1,492 | 1,441 | 1,411 | 1,254 | 1,322 |
| Russ u. Teer | | 2,8 (Russ) | 2,1 (Russ) | 2,9 Teer u. Russ | 0,6 (Russ) | 0,8 Teer u. Russ |

Graph. Bild V.

Die maximale Ausbeute an Aethylen und Propylen wird im Fe-Rohr im Gegensatz zu keramischem Material bei einer Temperatur von 750°C erreicht. Es entstehen insgesamt 65,7%, was bei keramischer Reaktionszone einer optimalen Temp. von 700° mit 62-63% Ausbeute entspricht

Die Aromatisierungstendenz in Abhängigkeit von steigender Temperatur deckt sich mit den vorhergehenden Versuchen. Abweichend von ihnen tritt in dieser Versuchsreihe schon bei Temperatur von 620 bzw. 670 verhältnismässig starke Russbildung ein.

Spaltungen bei 100 mm Hg
im 20 mm Fe-Rohr.

| Temp. °Cels. | 620 | 670 | 700 | 750 | |
|--|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Aufenthalt in Sec. | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | |
| Bei einma- ligem Durch- satz | Ges.-Benzin | 86,5 | 69 | 41,3 | 33,3 |
| | Ges.-Gas | 12,9 | 29,6 | 58,7 | 63,8 |
| | Fr. 40 - 140 | 3,3 | 4,6 | 2,0 | 2,7 |
| | m. % Olefinen (spez. Gew.) | 73 0,689 | 74 0,704 | 82 0,706 | 82 0,729 |
| | Methan+Homol. | 2,4 | 5,6 | 14,3 | 10,6 |
| | Aethylen | 3,4 | 9,4 | 16,7 | 22,3 |
| | Propylen | 6,7 | 14,4 | 26,1 | 29,4 |
| Spalteffekt b. ix Durchsatz | 16,2 | 34,2 | 60,7 | 66,5 | |
| Bei vollstän- diger Anfar- beitung d. Rücklauföls fallen an: | Fr. 40-140 | 20,4 | 13,4 | 3,3 | 4,0 |
| | Methan+Homol | 14,8 | 16,4 | 23,3 | 16,0 |
| | Aethylen | 21,0 | 27,5 | 27,2 | 33,5 |
| | Propylen | 41,4 | 42,0 | 42,5 | 44,2 |
| C-Zahl d. gesättigten K.W. | 1,309 | 1,397 | 1,829 | 1,463 | |
| Teer u. Koksbildung | — | 1% | 1% | 1% | |

graph. Bild VI.

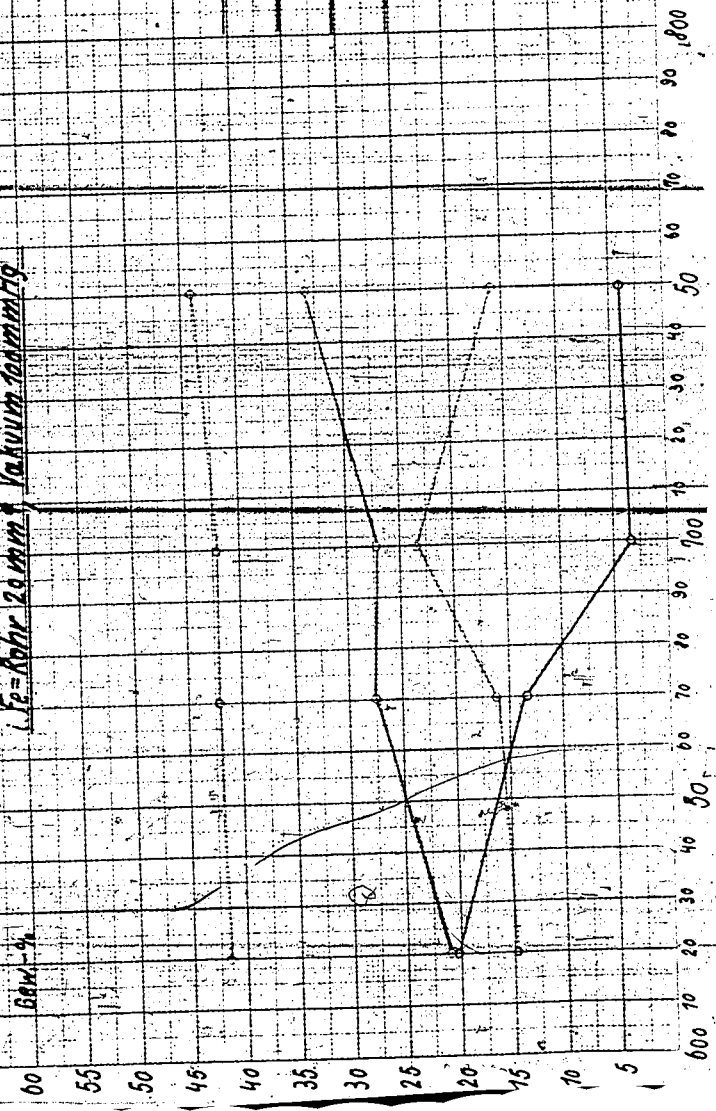
Es gelingt also schon bei 620° unter den gegebenen Umständen eine günstige Propylen-Ausbeute zu erzielen, etwa 42%. Das bedeutet gegenüber dem analogen Versuch mit keramischer Masse ein Gewinn von nahezu 15%. Allerdings ist der Spalteffekt bei einmaligem Durchsatz mit 6,7% relativ gering. Bei gleichzeitiger Steigerung des Aethylenanfalls lässt sich bei 670 etwa 70% ($C_2H_4 + C_3H_6$) gewinnen gegenüber 63% bei 620° bei einem Verhältnis des Spalteffektes von 25 : 14. Die genannten Benzine bei Vakuum-Spaltung erreichen nicht das spezifische Gewicht der Aromaten.

Raun *ges. Speikman*

001097

Spaltlausboute aus R.B. (Kopfschlitz 190-200°)
L.E = Bohr 20 mm, Vakuum fadmmHg

Benzin FY 40-140
Propylen
Aethylen
Gesamtdampf KW



Temp. °C

001098

Spaltanalyse aus R.B. (Koga-Siv) FK 140-200
(b. Normaldruck il Fe-Rohr 200 mm l)

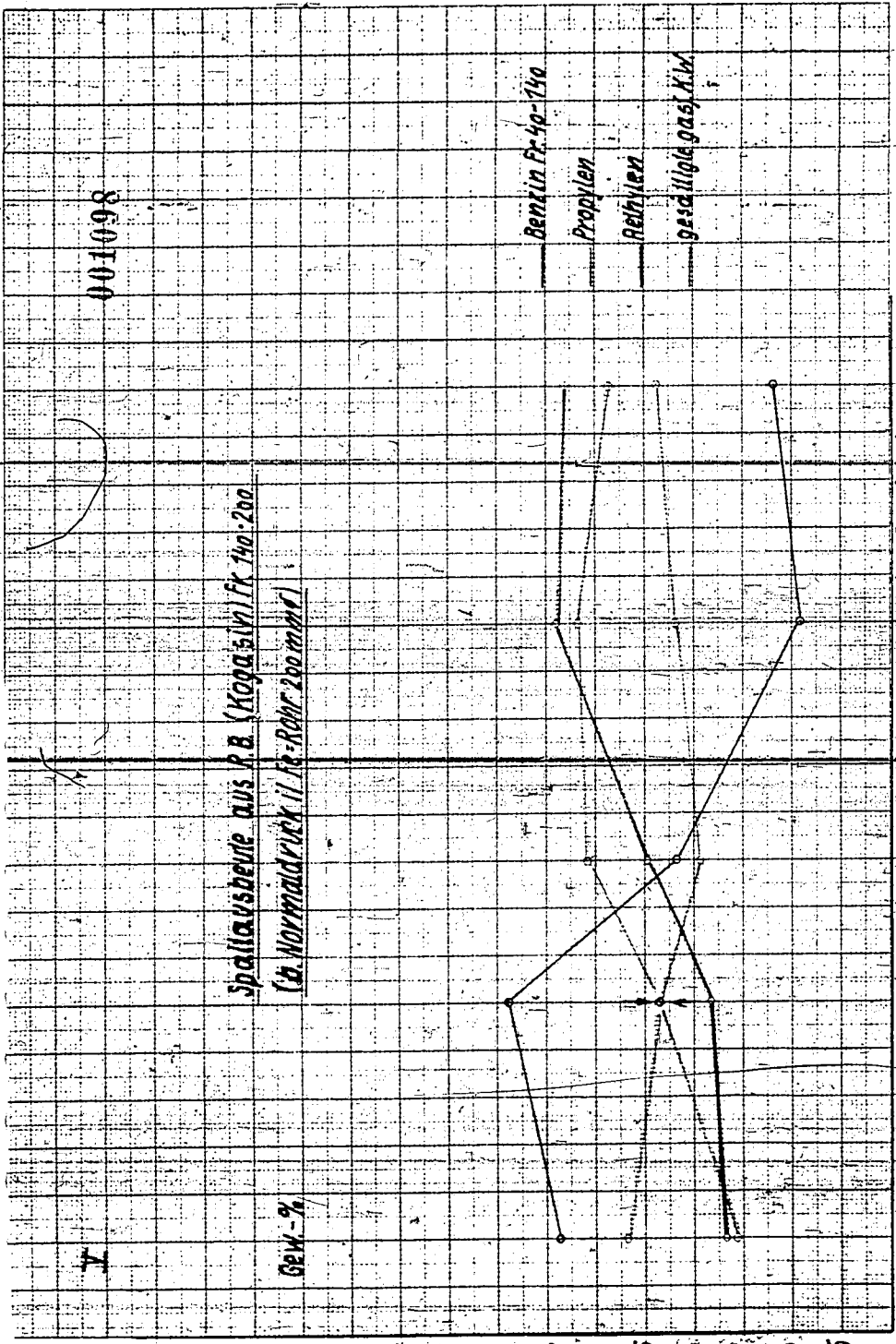
Gew.-%

60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5

000° 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100°

Temp. °Cels.

Benzin Fe-Hp-140
Propylen
Reihylene
geschl. gasl. Kbr



IV

Sachausbeile aus RA (Hooq. st. Nr. 10-119)

1. Vakuum (Trennmittel)

(Pythagorasche zomms 30mmHg)

60

55

50

45

40

35

30

25

20

15

10

5

660100

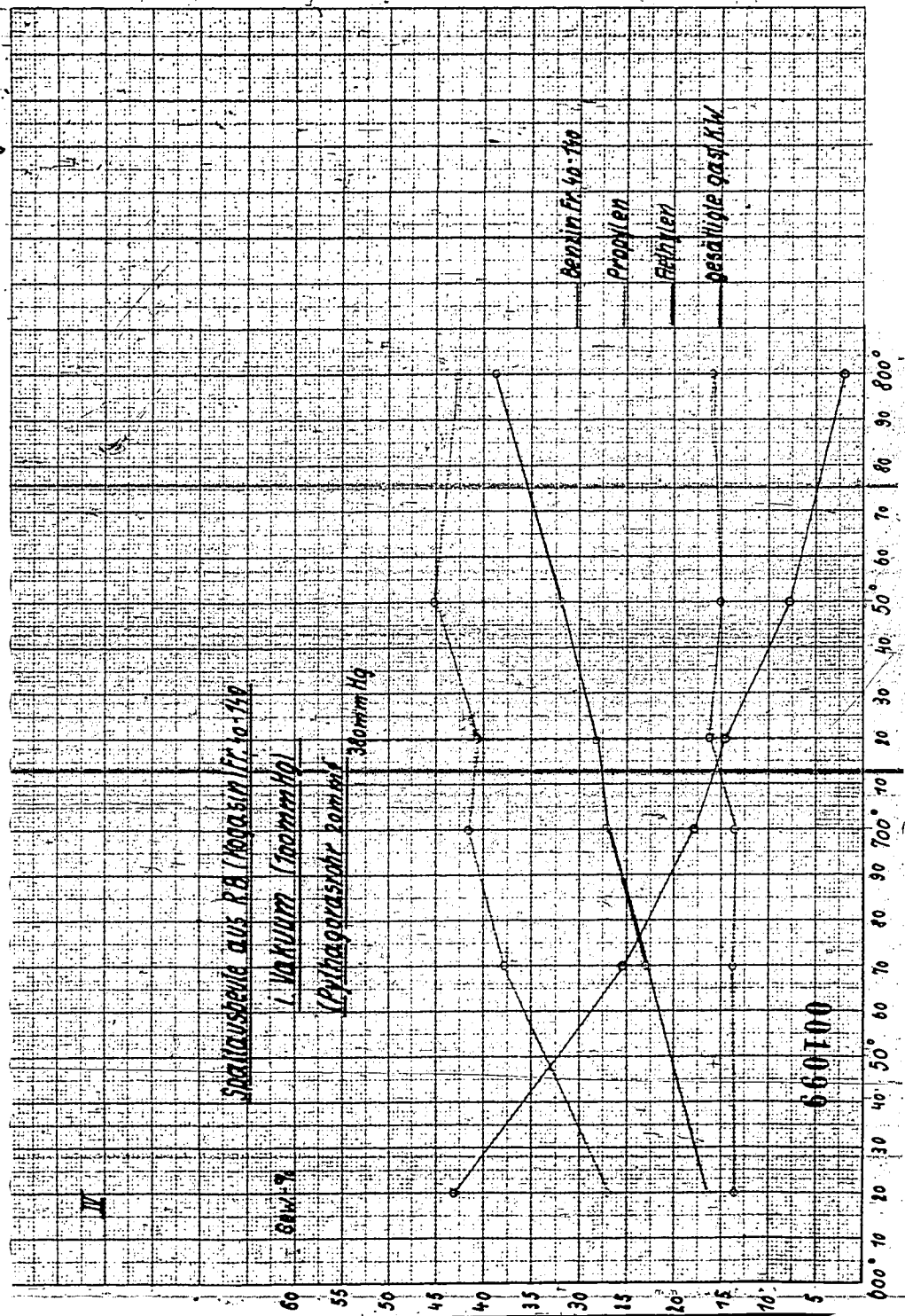
Benzin-Er-ho

Propylen

Ethylen

gesättigte gasl.H.K.

000° 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100°



001100

Spaltung v. P.B. (Kogasin) Fr No 200

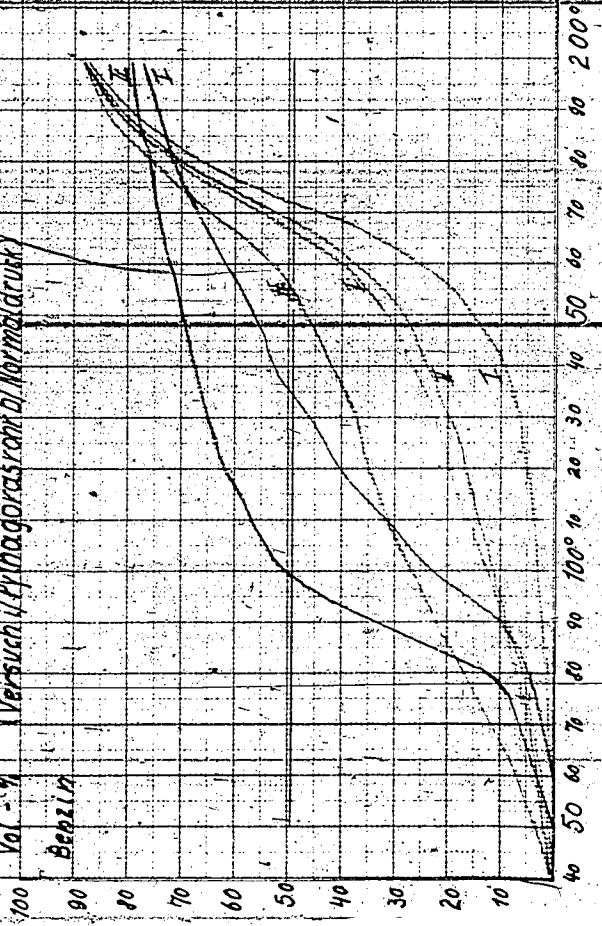
Stettkurven n Engler

Spr. versch. Spalt-Temp. u. Verweilzeiten
(Versuch i Pythagorasrohr b/ Normaldruck)

- I = 580° / 3,2"
- II = 620° / 4,8"
- I = 670° / 3,2"
- II = 700° / 4,8"
- I = 800° / 4,8"
- II = 880° / 9,6"

III

Vol. %
Benzin



II.

001101

Spaltanalyse aus R.B. (Koprasin) Fr. 40-200
bei Normaldruck
(Pythagorasrohr zamm)

Benzin Fr. 40-70
Propylen
Äthylen
gas. gasförmige K.W.

60 Gew-%

55

50

45

40

35

30

25

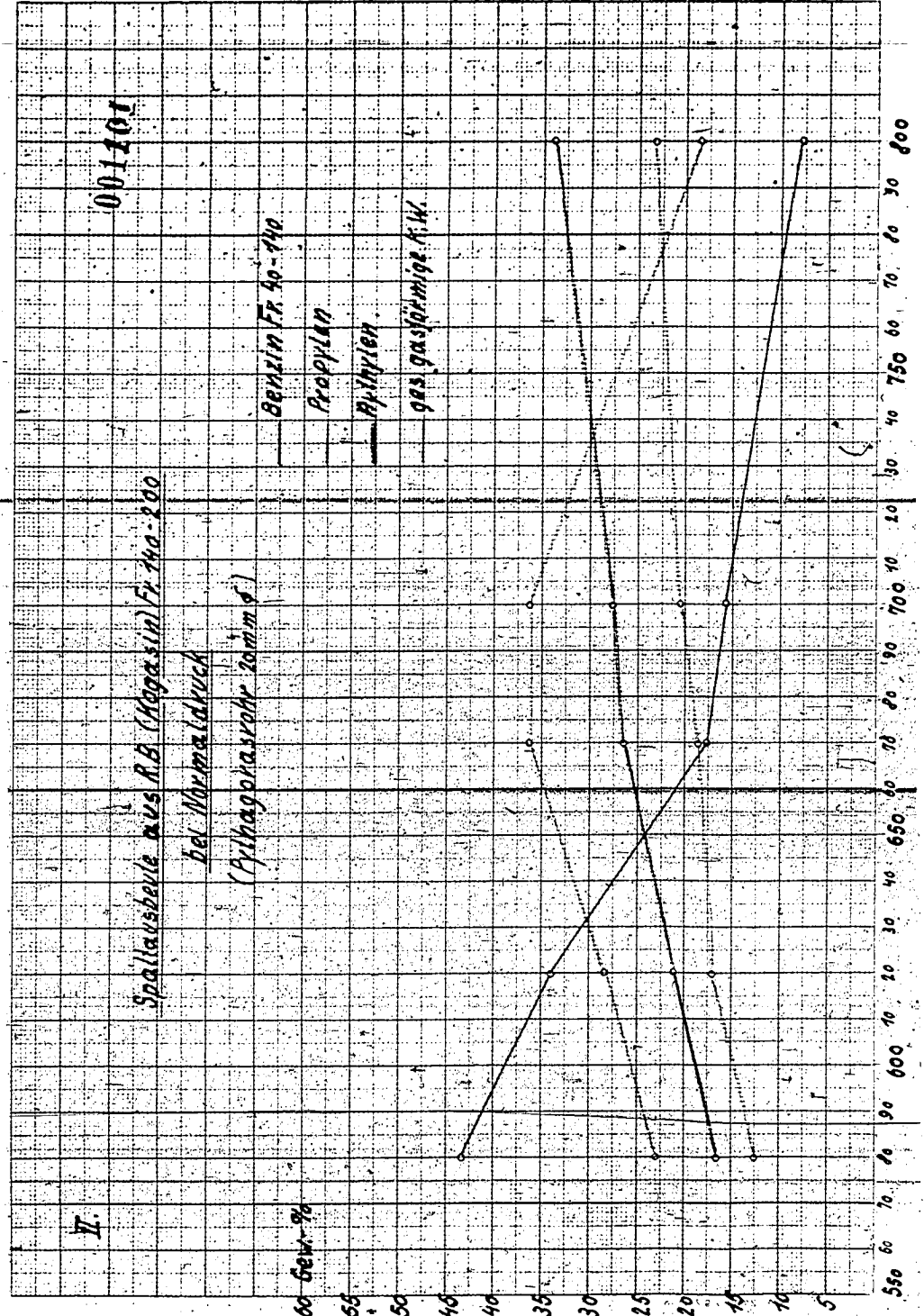
20

15

10

5

550 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800



I

001102

100 Vol - %

90
80
70
60
50
40
30
20
10

100 20 30 40 50 60 70 80 90 200°

Temp. °Cels.

Siedekurve n. Englar
v. A. B. (Kogassin) Nr. 140-200

