

Vertraulich

107001337

676

Bähr u. Kolb.

*Gewinnung von Butadien durch
thermische Spaltung von Naphthenen
u. naphthenreichen Hydrierungsprodukten.*

Zurück an Referate-Büro

107001338

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

Gewinnung von Butadien durch
thermische Spaltung von Naphtthenen
und naphtthenreichen Hydrierungsprodukten.

28. Sept. 1938.

Dr. Bähr/Dr. Kolb.

1 Expl. Direktion,
1 " Herrn Dr. Schunck,
1 " Statistisches Büro Me 870,
3 " Berichtesammlung Me 24.
1 " Herrn Dr. Bähr,
1 " Herrn Dr. Kolb,
4 " überzählig.

Dr. Bähr/Dr. Kolb.

Leuna Werke, den 28. Sept. 1938

Gewinnung von Butadien durch
thermische Spaltung von Naphtenen
und naphtenreichen Hydrierungsprodukten.

Es sollte versucht werden einerseits die thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen zum Zwecke der wirtschaftlichen Gewinnung von Butadien zu verbessern, andererseits geeignete Naphtene aus der Hydrierung der Spaltung zu unterwerfen. In den Oppauer Berichten liegt hauptsächlich über die Spaltung von Cyclohexan schon umfangreiches Material vor. In die Versuche wurden auch die Naphtene einbezogen, die durch Hydrieren von Ölphenolen oder Ausschnitten aus solchen glatt und mit hohem Reinheitsgrad gewonnen werden können. (Auf Anregung des einen von uns (B.) von den Herren Dr. Döllein und Dr. Frießmelt durchgeführt).

1.) Versuche im Kontaktrohr.

• Kontaktfragen: Soweit ein Einfluß des Kontaktes festzustellen war, beschränkte er sich im wesentlichen auf vorübergehende Senkung der optimalen Spalttemperatur; dies war besonders bei Dehydrierungskatalysatoren auf der Basis Aluminiumoxyd der Fall. Mit fortschreitender Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt stieg die optimale Spalttemperatur bald wieder auf die auch sonst beobachtete Höhe an. Wenn auch verschiedene Kontakte unter gleichen Versuchsbedingungen zu unterschiedlichen Butadienausbeuten führten, so erreichten oder übertrafen sie doch nicht die Wirkung der Quarzscherbenfüllung.

kann. Falls der mit fortschreitender Belastung auftretende Kohlenstoff nicht selbst die Butadienbildung katalytisch beeinflusst, so muß die Butadienbildung als eine reine Temperaturfrage angesehen werden.

Rohrmaterial:

Metallrohre sind Rohren aus Quarz oder anderen schlech Wärmeleitenden Material überlegen, da sie die schädlichen Wandüberhitzungen, die zu starkem Rückgang der Ausbeute an Butadien und zu Kohlenstoffabscheidung führen, vermeiden oder wenigstens verringern. Gut bewährte sich Sieromal, besonders wenn gleichzeitig ein metallischer Verdränger eingebaut und der Ringraum mit Quarzscherben angefüllt war. Tiefergreifende Untersuchungen über besonders geeignete Rohrmaterialien wurden nicht durchgeführt.

Temperaturfragen:

Das Temperaturoptimum der Spaltung von Cyclohexan und der höheren Naphtene liegt je nach Durchsatz zwischen 680 und 720 °C. Bei Temperaturen unter 680° entsteht mehr Butylen, bei Temperaturen über 720° sinkt der Butadiengehalt in den Spaltgasen sehr schnell zu Gunsten des Propylen und Äthylens. Zusatz von Verdünnungsmitteln wie Wasserdampf erhöht je nach Menge die optimale Cracktemperatur bis auf etwa 800°C.

Verweilzeit:

Die Frage der Verweilzeit ist sehr wichtig. Unter Zugrundelegung aller Beobachtungen bei der Crackung von Kohlenwasserstoffen zu Butadien muß man zur Ansicht kommen, daß rasches Erhitzen auf Cracktemperatur und rasche Abführung und Abkühlung der Crackprodukte die für maximale Butadienbildung besten Bedingungen sind. Die günstigsten Verweilzeiten im Crackraum sind etwa 0,3 - 0,5 Sek.; die optimale Belastung betrug etwa 25 - 30 g Kohlenwasserstoff

pro Stunde und cm^2 Rohrdurchschnitt.

Einfluß von Verdünnungsmitteln:

Bei allen untersuchten Produkten wurden, wenn sie unter Zusatz von Wasserdampf - u.U. auch anderen Inertgasen - gekrackt wurden, um etwa 20 - 50 % höhere Ausbeuten an Butadien-Kohlenwasserstoffen erhalten. Diese Erkenntnis ist nicht neu, sie wurde in Ludwigshafen bei der Krackung von Cyclohexan zu Butadien mit Erfolg benutzt. Nach unserem Verfahren ist es oft von Vorteil, die in übliche Verdünnung von maximal 1,8 Gewichtsteilen Wasser auf 1 Gewichtsteil Cyclohexan zu überschreiten.

Grundlegend neue Erkenntnisse konnten aus den Spaltversuchen im Krackrohr nicht abgeleitet werden; die Frage der Kontaktbeeinflussung ist nach diesen Versuchen jedoch in großen und ganzen zu verneinen zu Gunsten der Ansicht, daß die Bildung des Butadiens eine von thermischen Vorgängen diktierte Frage ist.

2.) Versuche im Bleibad.

Unsere Annahme, daß das Durchleiten von Kohlenwasserstoffdämpfen durch flüssiges Blei von Spalttemperatur (bei leicht zu variierender Kracktiefe und Verweilzeit, durch Änderung der Bleitemperatur und des ^{Führen} Eispiegels) zu günstigen Krackbedingungen/müßte, bestätigte sich nicht. Die Ergebnisse waren sehr schlecht; mit Cyclohexan konnten im besten Falle 50 % der nach anderen Methoden erhältlichen Ausbeute erzielt werden. Wahrscheinlich können die Spaltdämpfe nicht rasch genug gekühlt und abgeführt werden. Schwierigkeiten treten dadurch auf, daß das flüssige Blei bei Druckschwankungen in Leitungswege zurücksteigt oder beim Verspritzen an wenig beheizte Flächen durch Festwerden zu Verstopfungen führt; die Mängel werden noch größer, wenn man gleichzeitig Wasserdampf zuführt. Die Versuche wurden daraufhin abgebrochen.

3.) Spaltversuche am Glühdraht.

Die thermische Spaltung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch elektrische Innenheizung ist an sich lange bekannt (D.R.P. 274 348) und wurde auch schon zur Darstellung von Butadien aus Petroleum (D.R.P. 283 162) herangezogen. Cyclohexan und die höheren Naphthen der Hydrierung wurden unseres Wissens nach noch nicht diesem Prozess unterworfen. Ein Verfahren dieser Art bedeutet die einfachste Arbeitsweise ^{Kohlenwasserstoffe} der der Butadienbildung zuträglichsten Behandlung zu unterwerfen: Durch die ständige ausgiebige Bespülung des glühenden Drahtes mit Kohlenwasserstoff werden schädliche Überhitzungen vermieden; die Verweilzeit am Glühdraht ist außerordentlich kurz und die Spalt-dämpfe verlassen das siedende Produkt mit viel dampfförmigen nicht gespaltenen Wasserstoff verdünnt, so daß sich - in maximale Menge Butadien zu erhalten - die Zugabe verdünnender Zusätze wie Wasserdampf usw. erübrigt. Die Versuche wurden zunächst laboratorienmäßig in einem senkrechten Quarzrohr, dessen Länge fast ganz von einem, auf Pythagorasmasse gewickelten Widerstandsdraht ausgefüllt war derart ausgeführt, daß der ständig im Kreislauf zufließende Kohlenwasserstoff durch die Wärmeeinwirkung sehr ausgiebig den Draht in seiner ganzen Länge teils flüssig, teils dampfförmig bespülte. Später wurde - da einfacher und mit gleichem Erfolg zu handhaben - einfach mit im ^{Kohlenwasserstoff} untertauchender Glühdrahtspirale gearbeitet unter Rückfließen des nicht gespaltenen Kohlenwasserstoffs; daraus wurde später eine Apparatur halbertechnischen Ausmaßes entwickelt.

Als Widerstandsdraht eignete sich besonders Molybdändrant 0,5-mm Ø, Wolframdant 0,5-mm Ø und Platindrant. Chromnickel war wegen seiner zu geringen Temperaturbeständigkeit (!) den

dauernden hohen Strombelastungen nicht gewachsen (bis 50 Amp. bei 1 mm ϕ). Eine mit fortschreitender Belastung zunehmende Abscheidung von hartem Glanzkohlenstoff war nicht zu verhindern; sie blieb jedoch - vorausgesetzt, daß der glühende Draht vollständig untertauchte - bis zu etwa 15 - 25 stündiger Belastung in tragbaren Grenzen. Der schon belastete und daher mit Kohlenstoff überzogene Draht gab höhere Ausbeuten von Butadienkohlenwasserstoffen als der nichtbelastete. Diese Erscheinung beweist nicht die Kontaktwirkung des Kohlenstoffs; ungezwungener erklärt sich die Ausbeuteverbesserung damit, daß mit Vergrößerung der glühenden Oberfläche durch Kohlenstoffabscheidung bei gleichbleibendem Kracktempo die Spaltung bei niedrigerer Temperatur und daher schonender und mit besserer Butadienausbeute verläuft. (S. Tab. 6 u. Fig. 3). Siliciumstäbe eigneten sich als Widerstandskörper weniger gut, wegen allzureichlicher Kohlenstoffabscheidung und der enormen Strombelastungen.

Halbtechnische Versuchapparatur. Figur 1

Figur 1a : Spaltkammer (Teilzeichnung zu Fig. 1).

Fassungsvermögen: 12 - 30 kg Produkt im Kreislauf.

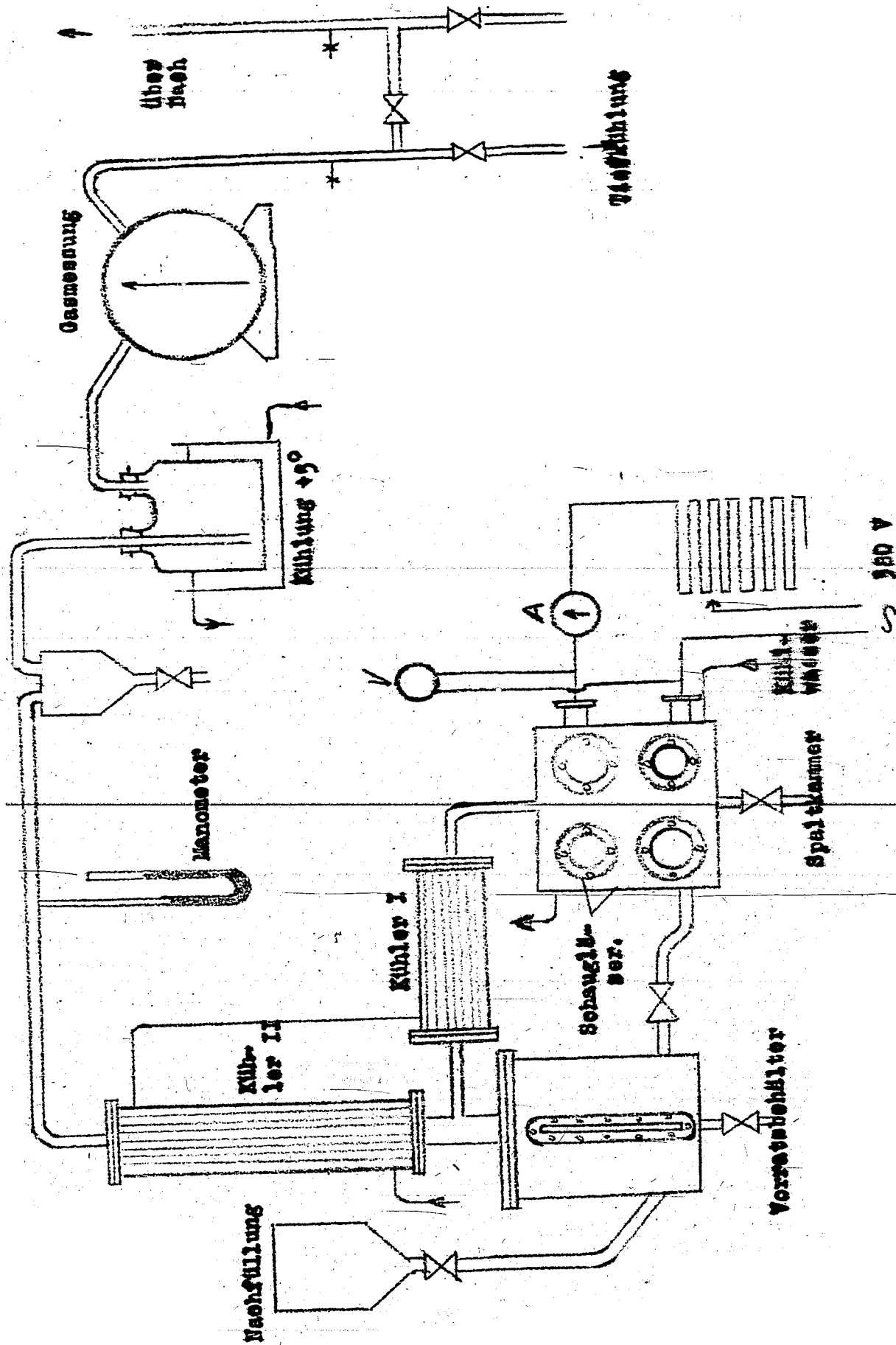
Fahrweise: diskontinuierlich oder kontinuierlich. (Nachfüllung am Vorratsbehälter; Produktentnahme aus der Spaltkammer).

Glühdraht : Es wurden ausprobiert:

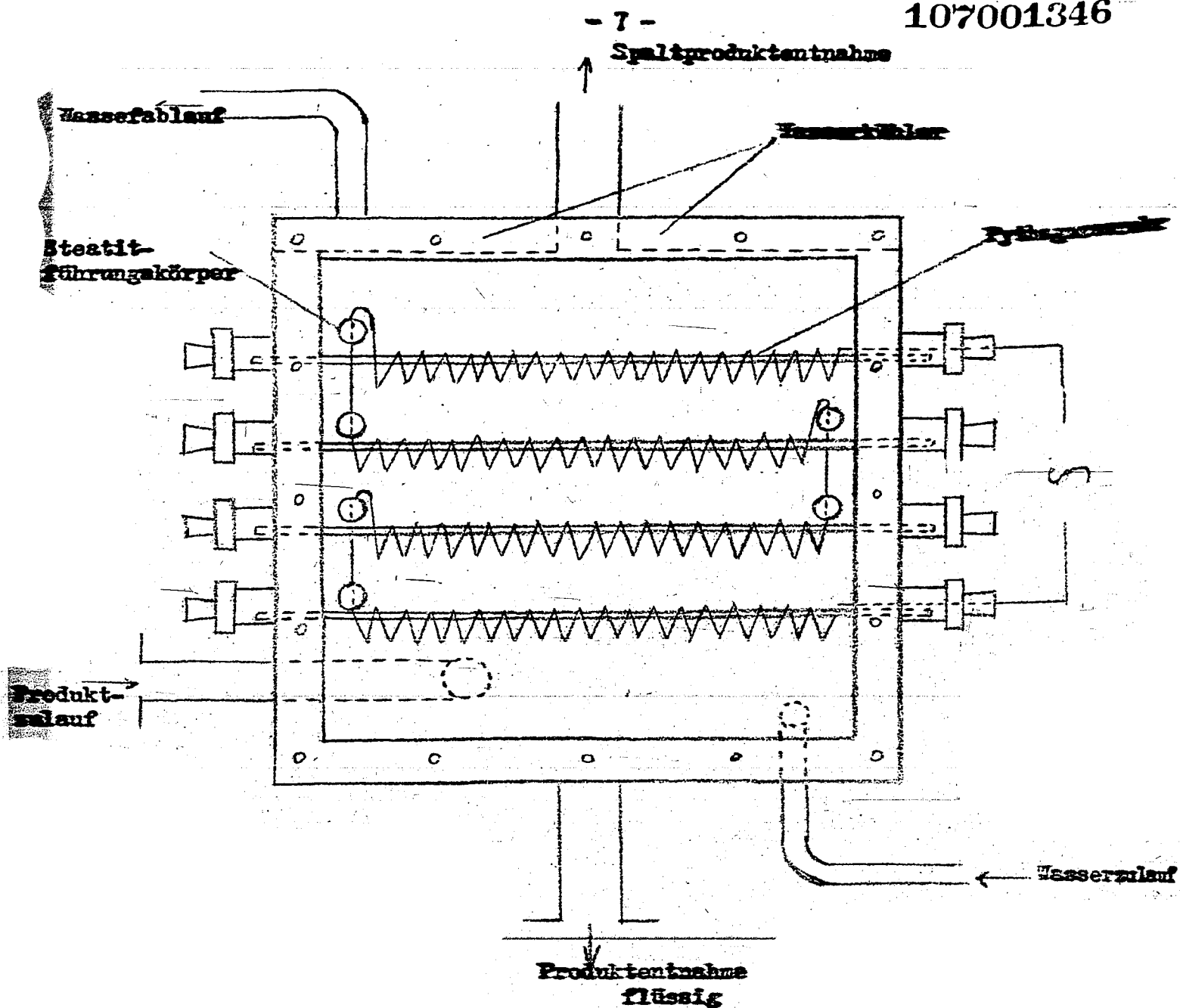
Chrom-Nickeldraht B	0,7 mm ϕ	(4 m)
Chrom-Nickeldraht C 00	1 mm ϕ	(3,5 m)
Platindraht	0,5 mm ϕ	(3,2 m)
Molybdändraht	0,3 mm ϕ	(3 m)
Molybdändraht	0,5 mm ϕ	(6 m)

Besonders günstig verhielt sich Molybdändraht 0,5 mm ϕ .

Drahtanordnung: 4 Spiralen von je 12 mm Durchmesser auf Pythagorasstäben 5 mm ϕ hängend. Am besten 1 Stromkreis durch Reihen-



HAUTECHNISCHE VERSUCHSAPPARATUR



Figur 1a

Spaltkammer geöffnet;
Vorderwand mit Schaugläsern, und Wasserkühlung,
Rückwand mit Wasserkühlung.

Schaltung der einzelnen Spiralen, um alle 4 Spiralen sicher und gleichmäßig zum Glühen zu bringen werden diese aus einem Draht - stück gewickelt; Führung durch nichtleitendes keramisches Material (Steatit). Nebeneinander liegende Spiralen bewährten sich besser als übereinanderliegende.

Glühdrahttemperatur: etwa 850 - 1050 °C (mit optischem Pyrometer gemessen).

Energieverbrauch: etwa 30 - 38 Amp bei 260 - 380 Volt.

Leistung: etwa 800 - 2500 l Spaltgas pro Stunde.

Betriebsdauer: für eine Bewicklung je nach Belastung etwa 15-25 Stunden, entsprechend 40-50 kg Kohlenwasserstoffumsatz und 30-45m Spaltgas. Durch vorsichtiges Abbrennen können die Drähte von Kohlenstoff befreit werden; sie sind dann wieder verwendungsfähig.

Analytische Beurteilung der Reaktionsprodukte.

Die Trennung der beim Spaltprozess anfallenden flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte wurde außerhalb der Spaltzone erreicht durch mehrfache Kühlung der abziehenden Produkte mit Wasser von etwa + 5 ° bei gleichzeitiger Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit. Die im Rücköl gelösten Anteile an Butadienkohlenwasserstoffen blieben als solche unberücksichtigt. (Versuche ergaben, daß deren Löslichkeit im Rücköl nicht unerheblich ist!). Die gasförmigen Anteile wurden entweder als solche oder nach Kühlung bei -78° als kondensierbare und nicht kondensierbare getrennt gemessen und untersucht.

Gasanalyse

Es wurden bestimmt :

Propylen und Butylen (u. Butadien) durch Absorption in 8% iger Schwefelsäure.

Äthylen mit gesättigten Bromwasser.

Acetylen nach Ilcosvay durch reduktometrische Titration des gewaschenen Acetylenkupfers mit Ferrosulfat/Kaliumpermanganat.

Butadien nach der Maleinsäureanhydridmethode im Gesamtgas oder im kondensierbaren Gasanteil in Gegenwart der anderen Gasbestandteile.

Blindversuche mit etwa 60 synthetisch aus reinstem Butadien und anderen, bei der Spaltung auftretenden Gasen hergestellten Mischungen ergaben, daß wenigstens innerhalb der in Frage kommenden Gaszusammensetzungen eine für Reihenuntersuchungen ausreichende Genauigkeit gewährleistet ist. Von den Begleitgasen stört am meisten Isobutylen, das den Butadienwert bis zu 1,5 % absolut erhöht, weniger stören n-Butylen und Propylen, kaum Äthylen. Größere Mengen Acetylen verursachen Fehler bis zu etw -1 % absolut. Unserer Ansicht nach sind Versuche Isobutylen von Butadien durch Schwefelsäurebehandlung quantitativ zu trennen abwegig.

Der Butadienwert fällt daher im Ganzen gesehen um 0,2-1 % absolut zu hoch aus, ist aber sehr gut reduzierbar; unter Berücksichtigung des im Rücköl nicht erfaßten Anteiles an Butadienkohlenwasserstoffen dürften die auf diese Weise erhaltenen Resultate dem wahren Wert entsprechen.

Als wenig zuverlässig erwies sich die bromatometrische Bestimmung des Butadiens im Gasgemisch. Neben Butadien treten, wie die Stockanalysen zeigen, etwa 3 bis 20 % andere Diene auf; sie finden sich in den Gasen der Cyclohexanspaltung in geringer, bei Krackung höhersiedender Naphtene in größerer Menge.

Ein bei der Spaltung eines Naphtengemisches vom Siedebereich 85-210 °C erhaltenes Gasgemisch zeigte in den einzelnen

Fraktionen folgende Absorptionen in Maleinsäureanhydrid:

C ₂ -Fraktion	0,20 Vol %
C ₃ "	0,45 Vol %
C ₄ "	10,00 Vol %
C ₅ "	<u>1,55 Vol %</u>
	12,20 Vol %

(Gefundener Butadienwert im Gesamtgas: 12,1 Vol %)

Die Rücköle der Naphtenspaltung wurden auf ihren Gehalt an Olefinen und gelegentlich auch auf Aromaten untersucht. Rücköle, die aus Kontaktrohrversuchen stammen sind reicher an Olefinen und Aromaten, als solche, die durch thermische Spaltung am Glühdraht gewonnen wurden. Im allgemeinen überwiegen die Olefine, die in allen Siedebereichen des Rücköls zu finden sind, während die Aromaten - wenigstens beim Cyclohexan - hauptsächlich in höher siedenden Anteilen auftreten. Dieser Befund spricht dafür, daß die Naphtenspaltung hauptsächlich über die entsprechenden Olefine, bzw. Cycloolefine verläuft.

Versuche zur Verbesserung der Butadienausbeute durch Vorbehandlung des Ausgangsmaterials.

Durch thermische Spaltung lassen sich nur aus den einringigen Naphtenen größere Mengen von Butadienkohlenwasserstoffen gewinnen. Aromaten geben begreiflicherweise kein, reine Paraffine nur wenig Butadien; Olefine - selbst wenn sie aus rein paraffinischen Ausgangsmaterial herrühren - bilden wieder mehr Butadien.

An Modellkohlenwasserstoffen erläutert, ergibt sich - auf gleiche Gewichte Kohlenwasserstoff bezogen - etwa folgendes Bild:

<u>Naphtene:</u>	Cyclohexan: bis	40 Gew. % C ₄ H ₆ v. Umsatz
	Dekalin "	10 " " "
<u>Cycloolefin:</u>	Cyclohexan :	bis 40 Gew. % C ₄ H ₆ v. Umsatz

107001350

<u>Paraffine</u> :	Hexan (aus Petroleum)	4,5 %	C_4H_6	v. Umsatz
	n-Heptan	7 %	"	"
<u>Olefine</u> :	Krackprodukt aus Hartparaffin unter 250 °	9,5 %	"	"
Aromaten :	Benzol	0 %	"	"

Die Spaltung von Kohlenwasserstoffgemischen führt daher zu geringeren Mengen Butadien, als die Spaltung reiner Naphtene. Da die Paraffine leichter spaltbar sind als die Naphtene und diese wiederum leichter als Aromaten wird bei gleicher Kracktiefe aus einem binären Gemisch von Naphtenen und Paraffinen zunächst weniger Butadien entstehen als aus einem Naphten-Aromatengemisch gleichen Naphtengehaltes.

Tabelle 1

Kohlenwasserstoff	Krackgas l/h	Kohlenwasserstoff- umsatz Gew. %	Vol % C_4H_6 in Krackgas
Cyclohexan	93	32,6	20,6
" + 5% Benzol	85	30,9	20,2
" + 10% "	93	33,6	20,2
" + 15% "	93	29,9	20,3
" + 20% "	94	25,8	19,1
Vereinigtes Rücköl aus obig. Gemischen	92	48,5	20,2
Cyclohexan+5% n-Heptan	91	31,4	19,4
" +10% "	93	30,5	18,1
" +15% "	92	29,8	18,8
Cyclohexan +5% Benzol + 5% n-Heptan	93	28,0	18,5
" +10% Benzol +10% n-Heptan	93	30,4	18,9
" + +15% Benzol +15% n-Heptan	93	28,7	18,0

Mit zunehmender Kracktiefe oder Weiterkrackung der Rücköle kehren sich die Verhältnisse allmählich um, in der Maßgabe der Verarmung

an paraffinischen Kohlenwasserstoffen in einen Falle, der Anreicherung an Aromaten in anderen Falle. Diese Vorgänge sind überlagert durch eine zusätzliche Aromatisierung durch Dehydrierung der Naphtene.

Die Rücköle der Cyclohexanspaltung können daher nur bis etwa 80 % Gesamtumsatz (bezogen auf Frischöl) ohne Abnahme der Butadienausbeute verkrackt werden. Bei naphtenreichen Benzinen, die neben wenig Aromaten noch Paraffine enthielten, stieg die Butadienausbeute fortlaufend bis zu etwa 75-80 % Umsatz, um dann erst zu sinken.

Tabelle 2.

Stufenweise Krackung von naphtenreichen Benzinen.

Apparatur	Krackstufe	% verkrackt	Vol % C_4H_6 im Gas	g C_4H_6 /100 g Umsatz.
Glühdraht-Kleinvers.	1	29,4	9,1	15,9
	2	50,7	10,4	17,2
	3	65,0	12,2	19,9
Glühdraht-Kleinvers.	1	28,0	7,2	10,0
	2	54,5	8,5	12,8
	3	69,3	10,0	17,2
	4	77,7	9,5	18,4
	5	81,9	7,2	13,4
Glühdraht halbtchnischer Versuch	1	31,3	7,0	9,9
	2	53,5	9,5	14,8
	3	70,5	9,6	15,8
	4	75,2	9,9	16,4

Die Vorbehandlung von Kohlenwasserstoffgemischen zum Zwecke der Verbesserung der Butadienausbeute beim Spalten muß daher auf eine Anreicherung der Naphtenkohlenwasserstoffe hinauslaufen.

1.) Extraktion.

Kohlenwasserstoffgemische des Benzinbereichs lassen

sich durch Behandeln mit selektiven Lösungsmitteln weniger wirkungsvoll

zerlegen als höhersiedende. Die bei Verwendung von Lösungsmitteln wie Chlorex, Methanol, methanolschweiflige Säure, Furfurol, Benzylalkohol usw. im Gegenstrom bei einmaligem Durchgang erreichbaren Trenneffekte beschränken sich bei ausschließlich Naphtene und Paraffine enthaltenden Benzin-Gemischen auf Anilinpunktsunterschiede von Bruchteilen bis etwa 2°C zwischen Raffinat- und Extraktölanteil. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Aromaten werden die Verhältnisse verworrener, da diese auf beide Ölanteile sich verteilen. Flüssiges Schwefeldioxyd löst wohl die Aromaten gut, zeigt aber bei niederen Temperaturen nur geringe Lösefähigkeit für Naphtene, wenn diese in Gemischen mit Paraffinen vorliegen. Aussichtsreicher erscheint daher die Trennung solcher Gemische mit Schwefeldioxyd unter Druck bei höheren Temperaturen zu versuchen. (Wird demnächst in Me 907 durchgeführt).

Von den benutzten Lösungsmitteln zeigte Chlorex (β, β' -Dichlordiäthyläther) den ausgesprochensten Selektivitätseffekt; es kann jedoch für Benzine nur bei Temperaturen unter ca- 20°C verwendet werden um 2-Schichtenbildung zu erreichen. Zur quantitativen Erfassung des Trenneffekts genügt es nicht allein die Anilinpunktunterschiede zwischen Raffinat und Extrakt zu erfassen, vielmehr müssen die möglicherweise auftretenden Verschiebungen im Siedebereich bei beiden Anteilen berücksichtigt werden. Für Modellversuche ist es daher besser enge Fraktionen zu wählen, da zwischen Raffinat- und Extraktölanteil des Öfteren ein Absinken des Siedebereichs festgestellt werden kann. Im ganzen gesehen ist es so, daß die Lösungsmittel niedrigsiedende Paraffine u.U. leichter lösen als höhersiedende Naphtene.

Eine wirkungsvolle Zerlegung von olefin- und aromatenfreien naphtenisch-paraffinischen Benzinen läßt sich nur durch mehrmalige

Extraktion der Raffinate und Extrakte erreichen. Durch 3 malige Extraktion der jeweiligen Raffinatschicht eines Benzines (Siedebereich 75-130 °C, A.P. = 51,6 °C) konnten 20 % eines Raffinates mit A.P. = 56,8 °C erhalten werden, aus dem ersten und zweiten Extrakt durch weitere 2 malige Extraktion 4 % eines Extraktöles von A.P. 43 °C. Das entspricht laut Kohlenwasserstoffanalyse einer Änderung des Naphten : Paraffinverhältnisses im Frischprodukt von 70 : 30 auf 50 : 50 im Raffinat und von 95 : 5 im Extraktöl. 76 % fallen als Zwischenfraktionen an; sie können je nach Anilinpunkt der entsprechenden Phase des Extraktionsprozesses wieder zugeführt werden.

Die so gewonnenen Extraktölanteile geben bei der Krackung höhere Ausbeuten an Butadien. Ein durch zweimalige Extraktion gewonnenes Extraktöl mit 82 % Naphtenen erbrachte beispielsweise 19,5 Gew. %, das Ausgangsprodukt mit 70 % Naphtenen nur 17 Gew. % vom Umsatz Butadien.

2.) Fraktionierung.

In naphtenreichen Benzinen (Beispiel: naphtenreiches Benzin aus der Vorhydrierung über 5058) finden sich die Naphtene nicht etwa auf dem ganzen Siedebereich gleichmäßig verteilt; bei der Zerlegung in Fraktionen sind vielmehr deutliche Anhäufungen von Naphtenen in den Siedebereichen des Cyclohexans (S.P. 81 °C) und Methylcyclohexans (S.P. 101 °C) festzustellen, während der unter 65-70 °C siedende Anteil begreiflicherweise naphtenarm ist.

Aus Tabelle 3 und Figur 2 geht hervor, daß einerseits durch zweckmäßige Fraktionierung naphtenreiche Fraktionen gewonnen werden können und daß andererseits Naphtengehalt und Butadienausbeute bei der Spaltung gleichlaugen.

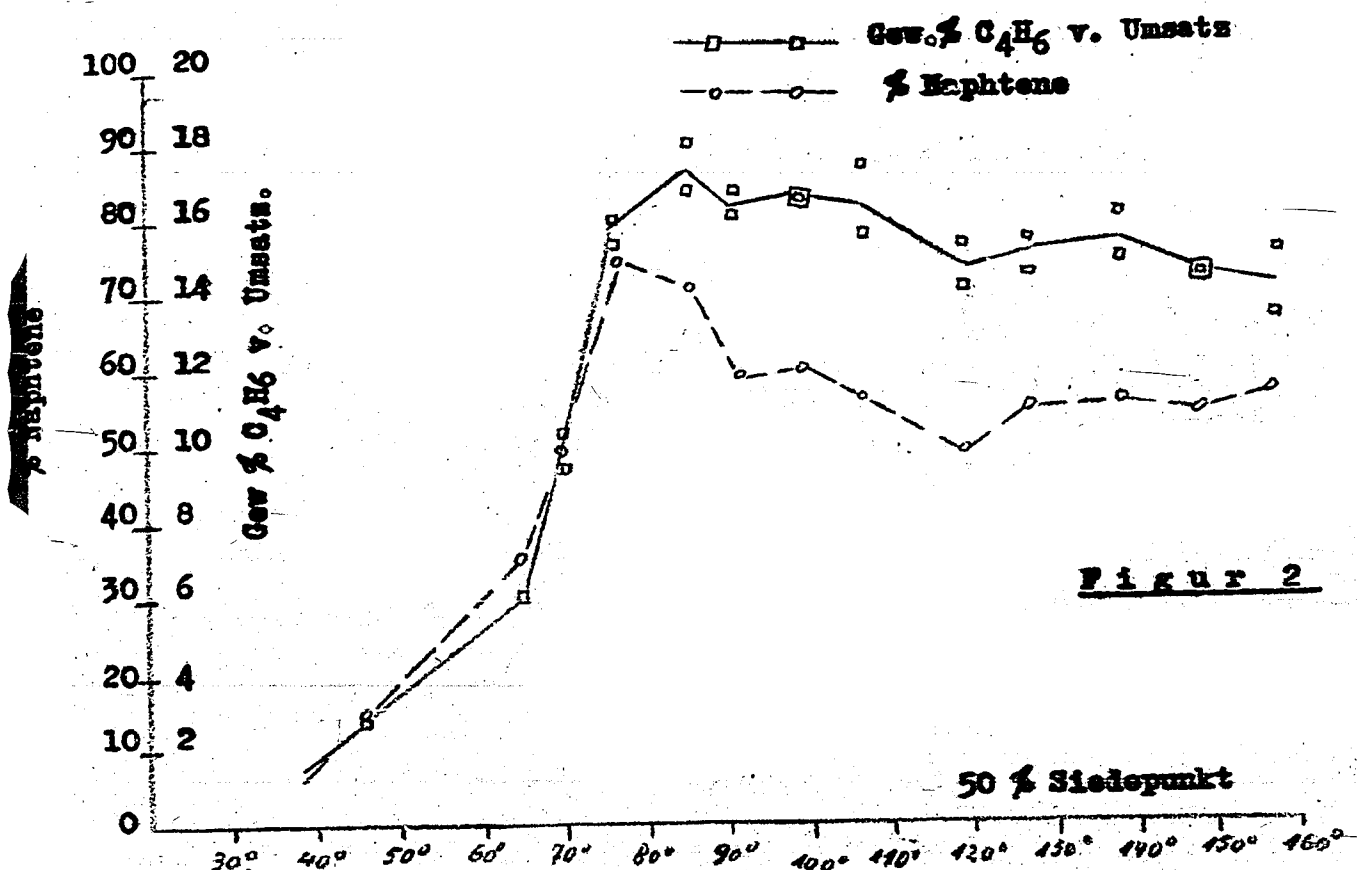
Tabelle 3, Figur 2,

(Spaltung am 0,5 mm Molybdänglühdraht; Laboratoriumsversuche).

2010

Kohlenwasserstoff	Vorbe- handlg.	Soll- frakt.	wirkl. Siedebereich S.B. 50% S.P. S.E.P.	A.P. I °C	A.P. II °C	% Naphthen	Vol % C ₄ H ₆ im Krack-	g C ₄ H ₆ /100 g Umsetzt.
Benzin, naphtheureich aus d. Vorhydrierg 5058. D ₂₀ =0,755	keine raffin. m.Oleum	gesamt gesamt	41 43	127 127	196 195	47,1 59,5	60,2 60,2	52 57
"	fraktion.	75-130°	65	96	126	43	52,5	67
"	Fraktion. raffin.	75-130°	65	97	128	51,6	52,5	71
							10,2	16,5
							11,0	18,6

[illegible]



Figur 2

50 % Siedepunkt

Eine durch rektifizierende Destillation aus naphthenreichem Benzin mit 52 % Naphtenen im Siedebereich des Cyclohexans gewonnene Fraktion (78–82°) enthielt 98 % Naphtene neben 2 % Aromaten und 10 % Paraffinen; bei der Spaltung konnten daraus 22 Gew. % vom Umsatz Butadien erhalten werden.

Zur Gewinnung von Butadien aus naphthenreichen Benzinen durch thermische Spaltung ist es also von Vorteil den nur wenig Naphtene enthaltenden Vorlauf bis etwa 75° abzudestillieren; aus dem verbleibenden Rückstand kann durch mehrmalige Behandlung mit auswählenden Lösungsmitteln (Chlorex) ein naphthenisches Extraktöl gewonnen werden, das der Spaltung unterworfen mehr Butadien gibt als das nicht

behandelte. Mit ähnlichem Erfolg kann man aus dem Benzin die im Siedebereich des Cyclohexans übergehende Fraktion (ca. 78-82°) herausnehmen und diese allein der Spaltung zuführen.

Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse.

1.) Kontaktrohrversuche:

T a b e l l e 4. (s. Seite 18)

2.) Glühdrahtversuche:

T a b e l l e 5. (s. Seite 19)

Laboratoriumsmäßige und halbtechnische Versuche mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen unter wechselnden Versuchsbedingungen.

T a b e l l e 6. (s. Seite 20) u. F i g u r 3. (s. Seite 21)
Einfluß der Kracktiefe auf die Butadien-Ausbeute unter sonst gleichen Versuchsbedingungen (Laboratoriumsversuche).

Tab. 110 4: Kohlenhydratsuche

Ausgangs- Produkt.	Apparatur	Kontakt Art	Menge ccm	Durchsatz Prod. g/h	Zusatz H ₂ O g/h	Temp. °C	Umsatz %	Reaktion flüssig. %olef.	Produkte gasförmig. Ausbeute in Gew. % v. Umsatz C ₄ H ₆ C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈ C ₂ H ₄ C ₂ H ₂
Cyclohexan	Quarzrohr 12 mm ø	A-Kohle	65	50	50	750	38	23	29,5 18 25,5 1,5
"	"	Graphit	65	50	50	750	39	13	25,2 11 25,0 0,6
"	"	CaO	65	50	50	750	38	19	22,5 26,5 26,5 0,5
"	"	CaO/MgO	65	50	50	750	37	17	23,0 9,5 20,5 0,8
"	"	Quarz	65	50	50	750	36	21	29,0 17 18,0 -
"	"	Quarz	10	20	-	720	63	41	19,5 10,5 18,5 0,7
Naphtene aus Ölphenolen 210/240°	"	"	75	100	200	745	41	75	21,5 - - -
Naphtene aus Ölphen. 240/270°	"	"	75	100	200	735	47	80	12,0 - - -
Naphtene aus Ölphen. 270/300°	"	"	75	100	200	765	40	82	18,2 - - -

107001357

Tab. 118 4: Kontaktrohrversuche

Ausgangs- produkt.	Apparatur	Kontakt Art	Menge ccm	Durchsatz Prod. g/h	Zusatz H ₂ O g/h	Temp. °C	Umsatz %	Reaktionsprodukte.					v. Umsatz
								flüssig. %Olef.	C ₄ H ₆	gasförmig. C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈	Ausbeute in Gew. %	C ₂ H ₄	
Cyclohexan	Quarzrohr 12 mm Ø	A-Kohle	65	50	50	750	38	23	29,5	18	25,5	1,5	
"	"	Graphit	65	50	50	750	39	13	25,2	11	25,0	0,6	
"	"	CaO	65	50	50	750	38	19	22,5	26,5	26,5	0,5	
"	"	CaO/MgO	65	50	50	750	37	17	23,0	9,5	20,5	0,8	
"	"	Quarz	65	50	50	750	36	21	29,0	17	18,0	-	
"	"	Quarz	10	20	-	720	63	41	8,0	19,5	8,5	0,7	
"	"	"	10	30	-	720	64	46	13,0	17,0	9,5	0,8	
"	"	"	10	50	-	720	64	38	14,5	15,0	16,0	1,2	
"	"	"	10	70	-	720	56	36	15,2	16,5	7,5	0,8	
"	"	"	10	100	-	720	42	46	16,7	15,5	7,5	1,3	
"	"	"	80	150	-	720	31	26	23,5	22,5	13,0	1,0	
"	"	"	10	200	-	720	50	28	22,0	25,0	11,5	1,2	
"	"	Quarz	65	50	50	700	18	26	11,2	7,5	18,5	1,0	
"	"	"	65	50	50	720	22	22	23,0	15,0	30,0	1,1	
"	"	"	65	50	50	750	36	24	29,0	17,0	18,0	-	
"	"	"	65	50	50	770	52	29	22,5	11,5	21,5	1,8	
"	Sicromalrohr 21 mm Ø	Quarz	75	150	150	780	38	18	36,0	-	-	-	
"	mit V ₂ A Ver- dränger	V ₂ ASpäne	75	100	200	780	35	18	34,2	-	-	-	
"	mit Quarz- Verdränger	Quarz	75	100	200	800	41	20	40,5	-	-	-	
Normalheptan	Quarzrohr 12 mm Ø	Quarz	65	50	-	700	64	25	5,0	23,5	26,0	0,5	
Hexan (aus Petroleum)	"	"	65	50	-	700	56	31	3,6	27,5	24,5	0,8	
Dekalin	"	"	65	50	-	700	47	71	6,5	15,0	27,0	0,6	
Benzin 5058 50-100 °C	"	"	65	50	-	700	80	35	9,4	18,0	10,5	0,2	
Naphten ⁸ aus Ölphenolen 240/270°	"	"	65	50	100	730	54	65	10,8	-	-	-	
Benzin 5058	Sicromalrohr 21 mm Ø	V ₂ ASpäne	75	100	200	755	51	34	11,5	-	-	-	
A-Benzin Scholv. (roh)	mit V ₂ A Ver- dränger	"	75	100	200	765	44	45	14,6	-	-	-	
Benzin naph- tenreich aus Vorhydrierg.	"	Quarz	75	100	200	730	46	40	12,0	-	-	-	
Naphtene aus Ölphenolen 180/210°	"	V ₂ ASpäne	75	100	200	760	48	38	27,0	-	-	-	
dito Rücköl	"	"	75	100	200	760	68 bez. auf Frischöl	46	27,5	-	-	-	
Naphtene aus Ölphenolen 210/240°	"	"	75	100	200	745	41	75	21,5	-	-	-	
Naphtene aus Ölphen. 240/270°	"	"	75	100	200	735	47	80	12,0	-	-	-	
Naphtene aus Ölphen. 270/300°	"	"	75	100	200	765	40	82	18,2	-	-	-	

-14-

Laboratoriumskläge und halotechnische Versuche mit ver-
schiedenen Kohlenwasserstoffen unter wechselnden
Versuchsbedingungen.

107001358

Table 5

Glühdrahtversuche

Ausgangsprüfung			Reaktion			Energie						
Bezeichnung u. Herkunft	Engleranalyse S.B. 50% S.P.S.EP. °C	Kohlenwasserst. Analyse Vol % Olef. Arom. Paraff. Napht.	Apparatur	Glühdraht	Temp. °C	Umsatz g/h	Gew. % v. Kinn	flüssig Vol % Olef. Arom. C ₄ H ₆ C ₅ H ₈ -C ₆ H ₆ C ₂ H ₄	Gasförmig, Ausbeute Gew. % v. Umsatz	Volt	amp. f. 1 kg C ₄ H ₆	
Cyclohexan	81	81	100	Glühdraht	880	40	29,8	9	38,7	12,5	34,5	-
" + Wasserdampf (ca. 181)	81	81	100	im senkrech-	940	16	22,0	7,5	39,7	15,0	28,0	-
Benzin 5058, 100/150° raff.	97	122	50	ten Quarz-	955	138	40,0	29,0	14,0	-	-	-
Cyclohexan	81	81	100	rohr.	980	45	18,0	25,0	38,2	12,4	35,1	-
Cyclohexan	81	81	100	Glühdraht	980	182	46,0	-	37,5	16,5	33,9	26
"	81	81	100	wagrecht, un-	1020	151	48,5	-	36,5	14,0	33,9	38,6
"	81	81	100	tertausch.	1010	130	37,5	-	38,7	14,5	31,0	24,5
"	81	81	100	(Laborappara-	970	77	23,5	-	38,8	-	-	-
"	81	81	100	tur)	880	114	29,8	8	35,0	13,5	29,3	27,8
"	81	81	100	"	935	100	59,5	12,5	36,5	10,3	30,2	33,0
"	81	81	100	"	980	127	27,3	30,0	33,2	30,3	16,4	27,0
Methyloxylohexan	101	101	100	"	950	119	30,3	12,5	29,3	20,5	26,5	30,0
"	84	103	98	"	950	120	29,8	21,5	25,8	23,0	25,8	29,0
"	108	14	98	"	940	121	55,1	33,0	22,2	21,5	27,0	26,3
"	"	"	99	"	ca 950	97	23,0	21,0	23,4	18,5	28,5	22,5
"	153	171	217	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	-	30,0
"	87	115	256	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	31,1
"	70	100	191	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	59	101	194	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	41	123	184	"	945	125	32,5	16,0	11,7	26,0	22,2	25,5
"	41	127	196	"	880	133	28,8	20,0	15,1	25,0	23,5	27,5
"	"	"	"	"	1030	134	32,2	26,0	16,0	28,5	8,0	-
"	"	"	"	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	30,0	36,3
"	"	"	"	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	27,2
"	"	"	"	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	"	"	"	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	"	"	"	"	945	125	32,5	16,0	11,7	26,0	22,2	25,5
"	"	"	"	"	880	133	28,8	20,0	15,1	25,0	23,5	27,5
"	"	"	"	"	1030	134	32,2	26,0	16,0	28,5	8,0	-
"	"	"	"	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	30,0	36,3
"	"	"	"	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	27,2
"	"	"	"	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	"	"	"	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	"	"	"	"	945	125	32,5	16,0	11,7	26,0	22,2	25,5
"	"	"	"	"	880	133	28,8	20,0	15,1	25,0	23,5	27,5
"	"	"	"	"	1030	134	32,2	26,0	16,0	28,5	8,0	-
"	"	"	"	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	30,0	36,3
"	"	"	"	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	27,2
"	"	"	"	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	"	"	"	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	"	"	"	"	945	125	32,5	16,0	11,7	26,0	22,2	25,5
"	"	"	"	"	880	133	28,8	20,0	15,1	25,0	23,5	27,5
"	"	"	"	"	1030	134	32,2	26,0	16,0	28,5	8,0	-
"	"	"	"	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	30,0	36,3
"	"	"	"	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	27,2
"	"	"	"	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	"	"	"	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	"	"	"	"	945	125	32,5	16,0	11,7	26,0	22,2	25,5
"	"	"	"	"	880	133	28,8	20,0	15,1	25,0	23,5	27,5
"	"	"	"	"	1030	134	32,2	26,0	16,0	28,5	8,0	-
"	"	"	"	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	30,0	36,3
"	"	"	"	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	27,2
"	"	"	"	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	"	"	"	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	"	"	"	"	945	125	32,5	16,0	11,7	26,0	22,2	25,5
"	"	"	"	"	880	133	28,8	20,0	15,1	25,0	23,5	27,5
"	"	"	"	"	1030	134	32,2	26,0	16,0	28,5	8,0	-
"	"	"	"	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	30,0	36,3
"	"	"	"	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	27,2
"	"	"	"	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	"	"	"	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	"	"	"	"	945	125	32,5	16,0	11,7	26,0	22,2	25,5
"	"	"	"	"	880	133	28,8	20,0	15,1	25,0	23,5	27,5
"	"	"	"	"	1030	134	32,2	26,0	16,0	28,5	8,0	-
"	"	"	"	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	30,0	36,3
"	"	"	"	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	27,2
"	"	"	"	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	"	"	"	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	"	"	"	"	945	125	32,5	16,0	11,7	26,0	22,2	25,5
"	"	"	"	"	880	133	28,8	20,0	15,1	25,0	23,5	27,5
"	"	"	"	"	1030	134	32,2	26,0	16,0	28,5	8,0	-
"	"	"	"	"	940	120	30,1	12,0	27,6	20,0	30,0	36,3
"	"	"	"	"	950	123	31,6	18,0	15,2	29,0	-	27,2
"	"	"	"	"	950	118	44,7	20,0	19,0	29,0	24,5	27,0
"	"	"	"	"	940	120	31,6	14,0	14,5	28,0	16,0	26,7
"	"	"	"	"	945</							

Tabelle 6.

107001359

Einfluß der Kracktiefe auf die Butadien-Ausbeute unter sonst gleichen Versuchsbedingungen (Laboratoriumsversuche).

Kohlenwasserstoff : Cyclohexan;

Apparatur : 45 cm Molybdändraht 0,5 mm ϕ wagrecht, im flüssigen Kohlenwasserstoff untertauchend; Rückflußkühlung;

Anfangsbeschickung : 350 cem.

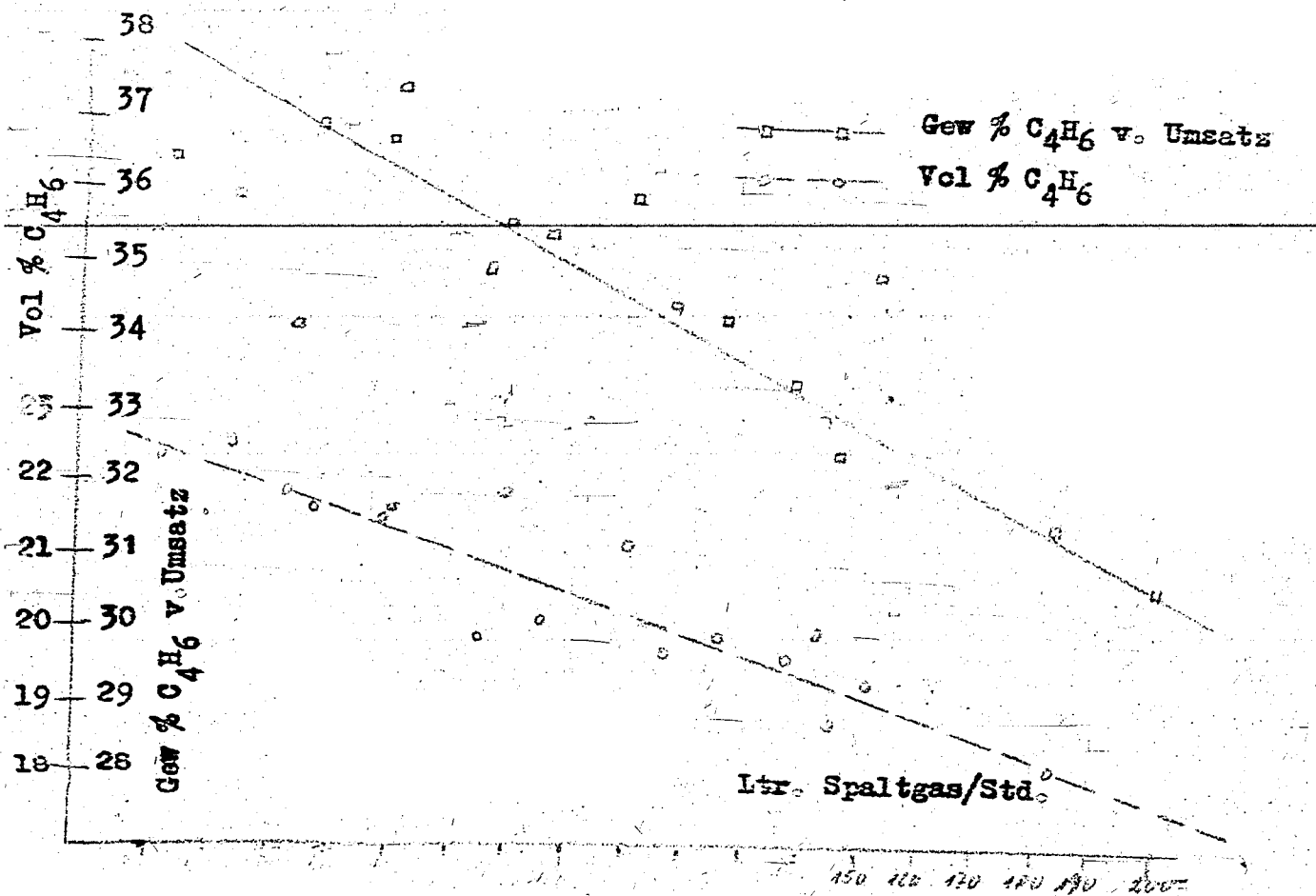
Versuchsbedingungen			Reaktionsprodukte				Energien		
Temp. °C	Umsatz g/h	Krackgas l/Std.	C ₄ H ₆ Vol %	Gew. % v. Umsatz C ₄ H ₆	C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	Volt	Amp.	KW-Bedarf für 1 kg C ₄ H ₆
930	43,5	31,5	22,4	36,5	12,7	27,2	28,0	32,2	60,0
915	57,4	41,5	22,6	36,0	13,5	26,6	27,9	32,7	44,2
935	75,7	52,0	21,9	34,2	13,3	21,4	28,8	33,1	38,0
925	70,0	56,0	21,7	37,0	16,8	29,7	27,7	31,6	33,1
935	87,7	68,0	21,5	36,8	12,5	28,4	27,0	31,6	26,8
955	87,7	70,0	21,7	37,5	14,5	28,8	29,0	33,2	28,8
975	109,2	85,0	19,9	35,0	16,1	31,0	28,2	33,1	25,2
970	121,5	88,0	21,9	35,7	11,9	27,0	28,0	31,9	21,0
1000	113,5	95,0	20,1	35,5	14,3	33,4	29,0	32,0	22,0
990	145,8	110,0	21,2	36,0	12,7	28,7	29,2	32,5	18,6
1030	144,6	117,0	19,7	34,5	14,4	31,8	29,0	32,0	18,3
1020	161,5	124,0	19,9	34,3	13,7	29,3	30,0	33,1	18,3
1045	178,8	137,5	19,6	33,5	14,4	23,4	30,9	33,9	17,7
1045	198,0	142,0	20,0	33,0	12,4	24,6	31,0	33,8	16,8
1035	197,7	144,0	18,7	32,5	15,0	20,0	32,7	35,3	19,5
1055	192,8	153,0	19,3	35,0	15,8	28,6	32,0	34,5	17,0
1075	255,0	182,0	18,1	31,5	14,3	29,0	34,5	36,1	17,2
1080	267,5	200,0	17,7	30,7	14,2	30,3	36,0	37,0	17,0

107001360

Umsatz = 2%

Einfluss der Kracktiere auf die Butadien-Ausbeute unter sonst gleichen Versuchsbedingungen (Laboratoriumsversuche).

Figur 3.



Zusammenfassung.

- 1.) Die Spaltung von Cyclohexan im Kontaktröhr brachte, verglichen mit den in den Oppauer Berichten festgelegten Ergebnissen keine grundsätzlichen Fortschritte. Die Kontaktfrage ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit als unwesentlich anzusehen.
- 2a) Durch elektrische Innenheizung in flüssiger Phase lassen sich aus Naphtenen oder naphtenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen in hoher Ausbeute Butadien-Kohlenwasserstoffe gewinnen ohne Anwendung verdünnender Zusätze.
- 2b) Zur elektrischen Innenheizung eignen sich besonders hochbelastbare Molybdän-Wolfram-Tantal- und Platindrahtspiralen.
- 2c) Es wurde eine halbtechnische Apparatur entwickelt, die stündlich bei 1 - 3,5 kg Kohlenwasserstoffumsatz 800 - 2500 Ltr Spaltgas lieferte.
- 3.) Der aus Kohlenwasserstoffgemischen bei der Krackung maximal erhältliche Prozentsatz Butadien wird vom Naphtengehalt des Ausgangsmaterials bestimmt.
- 4.) Zur Gewinnung möglichst naphtenreicher Anteile aus Kohlenwasserstoffgemischen kann mit Erfolg sowohl der Weg der selektiven Lösungsmittelextraktion als auch der der fraktionierenden Destillation (bei naphtenreichen Benzinen) beschriftet werden.
- 5.) Die durch Hydrieren der Ölphenole glatt und mit hohem Reinheitsgrad gewinnbaren Naphtene liefern bei der Spaltung bis zu 30 Gew. % vom Umsatz Butadienkohlenwasserstoffe; die niedrigsiedenden Phenole sind dabei den höhersiedenden überlegen.