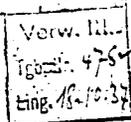


Oberhausen-Holten, den 12. Oktober 1937.

001121



Herrn Prof. Martin,
Herrn Direktor Alberts,
Herrn Dipl.-Ing. Wilke,

je besonders.

Betr.: Vergleich der Crackversuche 14-17.

2,5, 11, 14-17

(Spaltung von Kogasinrückstand, Kogasindestillat und Benzindestillaten)

Aus den Zahlen der Crackversuche 5, 7 und 11 hatte ~~sich ergeben, dass man Crackbenzine mit grösstem Olefin-~~gehalt und mit in den höheren Siedelagen wenig abfallender Olefinkurve erhalten kann, wenn man als Ausgangsprodukt für die Crackung eine Kogasinfraktion wählt, deren Siede-beginn möglichst erst über 200° liegt. Es hatte sich näm-lich gezeigt, dass z.B. bei der Crackung von Kogasin mit einem Siedebereich von 150° - 380° die Anteile, die unter 200° sieden, zum grossen Teil unverändert mit ins Crackdestillat gelangen und so den Olefingehalt der höheren Fraktionen des Crackbenzins stark erniedrigen.

Diese Erscheinung beruht auf der Überlappung des Anfangssiedepunkts des Ausgangsmaterials mit dem 95 % Punkt des Crackbenzins. Wird die Überlappung kleiner, so fällt die Ausbeute infolge Übercrackung. Der Crackversuch 14 wurde mit der Kogasinfraktion 230° bis ca. 380° gefahren. Das bei diesem Versuch anfallende Crackbenzin hatte nicht nur den bisher höchsten Olefingehalt von etwa 82 %, sondern auch eine Olefinkurve, die erst in der letzten Fraktion von 180° bis 200° einen merklichen Abfall aufwies. Bei dem hohen Siedebeginn des Ausgangsmaterials konnte trotz völliger Durchcrackung Übercrackung vermieden werden. Das Crackbenzin eignete sich vorzüglich für die Ölsynthese, da es "n-Ölausbeuten" von 64 % und Öle mit einer Polhöhe von 1,9 ergab.

In den Versuchen 15, 16 und 17 sollte nun die Crackung der Kogasinfraktion 150° - 230° und der in der

Ölanlage anfallenden Restbensine untersucht werden, um festzustellen, in welchem Masse auch diese Stoffe zur Herstellung von synthetischen Ölen Verwendung finden können. Bislang waren die Versuche zur Cracking dieser Fraktionen durch starke Kohlenstoffabscheidung so sehr behindert worden, dass keine einwandfreien Resultate vorlagen.

Als Neuerung wurde bei diesen Crackversuchen nun ein kontinuierliches Abziehen eines Teiles des Crackrücklaufes eingeführt. Beim Crackversuch 14 war nämlich festgestellt worden, dass im Laufe des Versuches eine stetige Vergrößerung der Rücklaufdicke, d.h. also eine Zunahme an nicht n-paraffinischen Kohlenwasserstoffen im Rücklauf und damit eine schlechter werdende Aufspaltung eintrat. Wurden nun aus dem gesamten Crackrücklauf 5 - 10 % abgezogen und von diesem Material 90 Vol% abdestilliert, so fiel als Destillat ein Produkt an, das wieder dem Crackrücklauf beigegeben werden konnte, während der asphaltartige Rückstand - also etwa 0,5 - 1 % des Crackrücklaufes, bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 4 also 2,5 - 4 % des Einsatzes an Ausgangsmaterial - nicht mehr gespalten wurde. Es entspricht etwa einem Heizöl. Man erreicht auf diese Weise nicht nur eine konstant bleibende Rücklaufzusammensetzung und ein konstant bleibendes Rücklaufverhältnis, sondern vor allem auch eine wesentliche Verlängerung der ununterbrochenen Versuchsdauer, da diese asphaltartigen Produkte die Ursache der häufigen Verstopfung in der Verdampferzone gewesen sind.

Die übrigen technischen Crackdaten entsprechen denen vom Versuch 14. Es wurde also auch die erste Kompressorstufe wieder bis auf 5° - 10° gekühlt, um nach Möglichkeit die C₄-Kohlenwasserstoffe schon im Kompressorbenzin zu gewinnen.

Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse bringt Anlage 1.

Die Ausgangsprodukte für die 4 Crackversuche waren:

Kogasinrückstand	(240° - 380°)
Kogasindestillat	(100° - 240°)
Bensindestillat II	(80° - 240°)
Bensindestillat I	(80° - 200°)

Vgl. Abb. 1 !

Die beiden ersten Produkte wurden durch Destillation von Ölkondensat der I. und II. Stufe der R.B. gewonnen, die beiden anderen sind Restbenzine aus der Ölsynthese, die bei der Destillation der "Oberen Schicht" in der Versuchsanlage anfielen. Das für den Crackversuch 17 verwendete Benzindestillat I hatte jedoch nicht die normale, für Benzindestillat I charakteristische Siedelage von 50° bis 150°. Die unter 100° siedenden Bestandteile waren vorher durch Destillation entfernt worden.

Man erkennt nun aus Anlage 1, dass die Crackbedingungen mit der Verschiebung der Siedelage der Ausgangsstoffe zu leichtsiedenden Fraktionen hin schärfer gewählt werden mussten. Die Cracktemperatur steigt von 480° bei Versuch 14 auf 520° bei Versuch 17. Gleichzeitig muss auch die Aufenthaltszeit in der Crackzone verlängert werden, die Einsatzmenge fällt von 250 l/h auf 100 l/h.

Dieser schärfere Angriff bei der Cracking bedingt eine Vergrößerung des Gasanteiles. Das Gesamt-Benzin : Gas-Verhältnis sinkt daher von 75 : 25 bei Versuch 14 auf 57 : 43 bei Versuch 17. Betrachtet man die %-Zahlen für den Anfall an Trockenbenzin ohne Zusatz von Kompressorbenzin, so ergibt sich ein noch grösserer Abfall von 57 % bei Versuch 14 auf 10 % bei Versuch 17. Das verhältnismässig günstige Gesamt-Benzin-Gasverhältnis von 57 : 43 bei der Cracking von Benzindestillat I wird also nur durch den grossen Anfall an C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffen, vor allem an Buten, hervorgerufen. Das zeigt sich deutlich auch in den Zahlen "% Kompressorbenzin vom Gesamtbenzin", die von 24 % auf 83 % ansteigen. Welche Bedeutung dies für die Qualität der erhaltenen Öle hat, wird später erörtert.

Abb. 2 bringt Siede-, Dichte- und Olefinkurven von Crackbenzinen (ohne Zumischung von Kompressorbenzin) der Versuche 14, 15 und 17. Man erkennt, dass trotz erhöhtem Gasanfall, also verschärften Crackbedingungen, bei den Versuchen mit leichtsiedenden Ausgangsmaterialien die Olefinkurven der Crackbenzine einen immer früher eintretenden Abfall zeigen. Das ist eine Frage der Festlegung des Siedepunktes von Crackbenzin. Bei den Versuchen 16 und 17 z.B. müsste der Siedepunkt des Crackbenzins um zu grosse Überlappung zu ver-

meiden, eigentlich etwa bei 120° bzw. bei 90° liegen. Dies war jedoch mit unserer Crackapparatur schlecht möglich. Die Folge davon ist ein Absinken des Gesamtolefingehaltes von 78-85 % bis auf 56 %.

Die Zusammensetzung des Kompressorbenzins scheint bei den Versuchen 14-17 ziemlich gleich geblieben zu sein. Genaue Analysen, die Aufschluss über die Aufteilung in C₃-, C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe geben, fehlen.

Leider konnten auch noch keine exakten Gasanalysen von Crackgas, Gasol und Abgas durchgeführt werden. Die Jodpent- und vor allem die Berechnung des C₄H₆:C₃H₆-Verhältnisses/oxymethode/ aus der Gesamt-C-Zahl ist zu ungenau, um einwandfreie Schlussfolgerungen aus den erhaltenen Daten zu ziehen. Aus den in Anlage 1 angeführten Zahlen sind anscheinend 2 Abhängigkeiten zu erkennen: zunächst in der Reihenfolge der Versuche eine Zunahme des CH₄-Gehaltes vom Crackgas, die sich in der Erhöhung des Abgas : Gasol + Kompressorbenzin-Verhältnisses ausdrückt; dann eine Abnahme an C₃ und eine Zunahme an C₄-Kohlenwasserstoffen, übereinstimmend mit der Zunahme des Kompressorbenzinsanteiles und der Abnahme des Gasolanteiles. Dies zeigt sich besonders auch in dem C₃H₆ : C₄H₈-Verhältnis der Gasole. In einer später auszuführenden exakten Gasanalyse nach Peters müssten diese Beobachtungen nachgeprüft werden.

Die letzten 5 Spalten der Anlage 1 zeigen, wie sich die bei den Crackversuchen gewonnenen Benzine für die Schmierölsynthese eignen. Man erkennt aus den Zahlen zunächst die entsprechend den abfallenden Olefingehalten der Mischungen: Trockenbenzin + Kompressorbenzin verminderten "n-Olausbeuten" und zwar werden von den Olefinen 70-80 % in Schmieröl umgesetzt, 80 % bei den guten aus Kogasinrückstand gewonnenen Crackbenzinen, 70 % bei den Crackbenzinen mit stärker abfallender Olefinkurve.

Die Qualität der erhaltenen Öle zeigt sich am besten in den Werten für die Polhöhen:

	VPH
Versuch 14	1,9
" 15	2,2
" 16	2,3
" 17	2,5

Die Polhöhen der Öle werden umso schlechter je grösser der Anteil an leichtsiedenden Olefinen in der Mischung : Trockenbenzin + Kompressorbenzin ist. Der Syntheseeinsatz bei Versuch 14 z.B. enthält nur 24 % Kompressorbenzin. Das Trockenbenzin hat bei einem Siedepunkt von etwa 200° und flach verlaufender Olefinkurve (vgl. Abb. 2) beträchtliche Mengen hochsiedender Olefine. Die Polhöhe der n-Öle liegt bei 1,9.

Bei Versuch 17 besteht der Syntheseeinsatz dagegen aus 83 % Kompressorbenzin und nur 17 % Trockenbenzin. Das Trockenbenzin enthält kaum Olefine, die über 100° siedend sind. Der Syntheseeinsatz besteht also zur Hauptsache aus Buten und Penten mit nur wenig Hexen und Hepten. Bei der Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe bilden sich Öle mit der schlechten Polhöhe von 2,5.

Zusammenfassung.

- 1.) Mit der Verschiebung der Siedelage der Ausgangsstoffe zu tieferen Temperaturen ist eine Verschärfung der Crackbedingungen und damit eine Änderung des Benzin : Gasverhältnisses verbunden. Das Gesamt-Benzin : Gasverhältnis fällt von 75 : 25 bei der Spaltung von Kogasinsrückstand bis auf 57 : 43 bei der Spaltung von Benzindestillat I.
- 2.) Der Anteil des Kompressorbenzins am Gesamtbenzin steigt von 24 % bei der Crackung von Kogasinsrückstand bis auf 83 % bei der Crackung von Benzindestillat I. Das bedeutet, dass das in die Ölsynthese eingesetzte Benzingemisch im letzten Falle zum überwiegenden Teil aus leichtsiedenden Olefinkohlenwasserstoffen, wie Buten, Penten, besteht.
- 3.) Da aus betrieblichen Gründen der Siedepunkt der Crackbenzine nicht in dem Masse vorverlegt werden konnte wie es eigentlich auf Grund des Siedebeginnes der Ausgangsstoffe notwendig gewesen wäre, enthalten die Crackbenzine der letzten Versuche steigende Mengen an ungecrackten Produkten. Dies zeigt sich in der abfallenden Olefinkurve und in dem Rückgang des Gesamtolefingehaltes der Crackbenzine von 82 % auf 56 %.
- 4.) Die Umsetzung der Olefine der Mischung : Trockenbenzin + Kompressorbenzin in Schmieröle erfolgt zu 70-80 %. Die Polhöhen der erhaltenen Öle werden umso schlechter, je grösser der Anteil der leichtsiedenden Olefinkohlenwasserstoffe im Syntheseeinsatz ist.

001126

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 6 -

5.) Benzindestillat I allein kann also z.B. trotz des verhältnismässig günstigen Gesamtbenzin : Gasverhältnisses bei der Crackung als Ausgangsprodukt für die Ölsynthese nur dann Verwendung finden, wenn Öle mit einer Polhöhe von 2,5 verwertet werden können. In Mischung mit normalem Crackbenzin im Anfallverhältnis ist allerdings der verschlechternde Einfluss praktisch nicht merklich.

Anlagen

001127

Ruh Chemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1

Versuchs-Nr.	14	15	16	17
Versuchsdauer	345 Std.	293 Std.	167 Std.	85 Std.
ununterbrochene Fahrzeit	225 "	293 "	167 "	85 "
Ausgangsmaterial	Kogasinrückstand	Kogasindestillat	Benzindestillat II	Benzindestillat I
D ₂₀	0,78	0,74	0,74	0,74
Ölefine	< 10%	25%	12%	27%
Siedebeginn	* 230-240°	100°	80°	80°
Siedegrenzen	b. 300°:45%	b. 150°:13%	b. 100°:2%	b. 100°:3%
	b. 360°:80%	b. 200°:67%	b. 150°:20%	b. 150°:50%
		b. 230°:90%	b. 200°:83%	b. 200°:82%
	360°:20%	> 230°:10%	b. 230°:93%	b. 230°:87%
			230°:7%	230°:13%
Crackdruck	10 atü	10 atü	10 atü	10 atü
Cracktemperatur	480°	500°	500°	520°
l/h Crackeinsatz	250	200	260	100
Crackrücklauf				
D ₂₀	0,780-0,800	0,75-0,76	0,75-0,76	0,75-0,76
Abgezogener Rücklauf % vom Einsatz an Ausgangsprodukt	—	2,6%	4,2%	2,3%
Asphalt-Rückstand D ₂₀	—	0,82-0,86	0,85-0,87	0,90-0,91
Rücklaufverhältnis	1:5,3	1:3,7	1:3,7	1:3,7
Gew% Kompressorbenzin	42 %	44 %	47 %	52 %
Gew% Gasöl	28 %	19 %	14 %	11 %
Gew% Abgas	30 %	37 %	39 %	37 %
Gew% Trockenbenzin (ohne Kompressorbenzin)	57 %	43 %	42 %	10 %
Gew% Kompressorbenzin	18 %	25 %	27 %	47 %
Gew% Gasöl	12 %	11 %	8 %	10 %
Gew% Abgas	13 %	21 %	23 %	33 %
Gew% Gesamtbenzin	75 %	68 %	69 %	57 %
% Kompressorbenzin vom Gesamtbenzin	24 %	37 %	39 %	83 %

001128-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1
(Forts.)

Versuchs-Nr.	14	15	16	17
Crackbenzin (ohne Kompressorbenzin)				
D ₂₈ Olefine	0,718	0,709	0,708	0,696-0,702
bis 100° sieden:	78-85%	70%	63%	56%
90% sieden bis:	35 Vol%	40 Vol%	40 Vol%	70 Vol%
	195°	165°	150°	120°
Kompressorbenzin				
Olefine	80%	80%	80%	75%
bis 20° sieden:	45 Gew%	50 Gew%	45 Gew%	40 Gew%
bis 50° sieden:	75 Gew%	70 Gew%	73 Gew%	67 Gew%
Crackgas nach Abscheidung des Kompressorbenzins:				
% C ₂ H ₄	21	21	19	20
% C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	27	27	26	26
% CH ₄	15	15	19	23
% C ₂ H ₆	21	21	16	20
% C ₂ H ₆	14	8	12	8
% C ₃ H ₈	0,5	4	4	2
% C ₄ H ₁₀				
Gasol				
% C ₂ H ₄	10	11	9	8
% C ₃ H ₆	46	26	21	23
% C ₄ H ₈	3	25	35	33
	49	51	56	56
% CH ₄	1	3	4	3
% C ₂ H ₆	12	13	8	9
% C ₃ H ₈	26	12	17	17
% C ₄ H ₁₀	2	8	6	6

Versuchs-Nr.	14	15	16	17
Abgas				
% C ₂ H ₄	26	26	23	20
% C ₂ H ₆	16	17	21	18
% C ₄ H ₈	0	0	0	0
% CH ₄	27	24	18	26
% C ₂ H ₆	18	21	24	26
% C ₃ H ₈	9	9	9	5
% C ₄ H ₁₀	0	0	0	0
% Olefine im Syn- theseeinsatz (Mischung: Trocken- benzin-Kompres- sorbenzin)	ca. 82%	ca. 75%	ca. 70%	ca. 68%
*n-Of-Ausbeute in Gew%	64%	54%	49%	47%
% Olefinumsatz in der Synthese	78%	72%	70%	69%
*n-01"				
D ₂₀	0,858	0,865	0,865	0,870
VPH	1,9	2,2	2,2	2,5

