

Oberhausen-Holten, den 9. Oktober 1937.

001132

Verw. III.
Tgl. Nr. 474
Eing. 10. 10. 37

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

je besonders.

Betr.: Crackversuch 14.

Auf Grund der in den Crackversuchen 5, 7 und 11 gewonnenen Erkenntnis, dass die unter 200° siedenden Anteile des Kogasins bei der Crackung von Kondensat der I. und II. Stufe nur störend wirken, wurde der Crackversuch 14 mit einem Kogasin gefahren, dessen Siedebeginn erst bei $220-230^{\circ}$ lag. Das von der "Ruhrbenzin" gelieferte Kondensat wurde vorher entsprechend destilliert. Der gewonnene Kogasinrückstand wurde im Tankwagen gesammelt und dann ohne weitere Vorbehandlung als Ausgangsprodukt für den Crackversuch 14 verwendet.

Die Schaltung der Crackröhre war dieselbe wie beim Versuch 11.

Am Kompressor wurde folgende Änderung durchgeführt:

Der Kühler der ersten Stufe wurde statt mit Wasser mit Ammoniak betrieben, so dass das kondensierte Kompressorbenzin eine Temperatur von $5 - 10^{\circ}\text{C}$ hatte. Wie später dargelegt, gelang es auf diese Weise, den größten Teil der C_4 -Kohlenwasserstoffe schon in der ersten Kompressorstufe abzuscheiden.

I. Crackdaten.

1.) Temperaturen.

Crackeinsatz in der Crackzone:	470° (?)
Rauchgas in der Crackzone:	$470-490^{\circ}$
Blase:	360°
Dephlegmator:	100° (?)
Destillat nach Kühler:	$28-30^{\circ}$

2.) Drucke

vor und nach dem Ofen $10,0 \text{ atm}$

3.)

250 l/h Crackeinsatz
ca. 100 l/h Dephlegmierbenzin.

Durchschrift

2

001133

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

2

Die Gesamtversuchsdauer betrug 345 Std. Die ununterbrochene Versuchszeit betrug 225 Std. Nach weiteren 120 Std. Fahrdauer wurde der Versuch abgebrochen.

II. Anfall von Kompressorbenzin,
Gasol- und Abgas.

	Tatsächlicher Anfall	Soll-Anfall	Gew%
Kompressorbenzin	1584 kg	1930 kg	42,3
Gasol	1050 "	1279 "	28,1
Abgas	1108 "	1350 "	29,6
	3742 kg	4559 kg	100,0

Der Unterschied zwischen Ist- und Soll-Anfall ist bedingt durch einen Stillstand des Kompressors von einigen Tagen. Bei vollem Betrieb des Kompressors betrug die Differenz etwa 3 - 5 %.

Der im Vergleich zu den Werten des Versuches 11 erheblich grössere Anfall an Kompressorbenzin ist z.T. auf die verhältnismässig hohe Temperatur des Crackdestillates, z.T. auf die schon eingangs erwähnte Kühlung in der ersten Kompressorstufe zurückzuführen.

III. Gas - Benzin - Bilanz.

Es wurden erhalten:

Trockenbenzin: (ohne Kompressorbenzin)	5060 kg	57,1 Gew. %	} 75,3 Gew. %
Kompressorbenzin :	1930 "	18,2 "	
Gasol :	1279 "	12,0 "	
Abgas :	1350 "	12,7 "	
	10619 kg	100,0 Gew. %	

Das Benzin - Gasverhältnis von Versuch 11 liegt mit 75 % : 25 % besser als das von Versuch 11 mit 73 % : 27 %. Diese Besserung ist eine Folge der besseren Abscheidung der C₄-Kohlenwasserstoffe in der ersten Stufe des Kompressors.

Der Anteil an Trockenbenzin ist im Vergleich zu Versuch 11 etwas kleiner geworden, was wohl mit der höheren Destillattemperatur zusammenhängt.

Der Gasolprozentsatz ist zu Gunsten des Kompressorbenzinanteiles kleiner geworden.

IV. Rücklaufverhältnis.

250 l/h Crackeinsatz (S ~ 0,79) = 198 kg/h

3

Durchschnitt

31 kg/h Frischeinsatz an Kogasinrückstand
Crackrücklauf also 206 kg/h
Rücklaufverhältnis 1 : 5,3

Im Verlauf des Versuches konnte eine Steigerung des Rücklaufverhältnisses von 1 : 4 auf nahezu 1 : 7 beobachtet werden. Diese also schlechter werdende Crackung des Einsatzproduktes ist wahrscheinlich bedingt durch eine Veränderung der Rücklaufzusammensetzung im Verlaufe des Versuches, was sich in der zunehmenden Dichte des Rücklaufes ausdrückt. (D_{20} stieg von 0,780 auf 0,800).

V. Analysen

1.) Kogasinrückstand.

Siedebeginn 230 - 240°

Bis 360° sieden ca 80 Vol%.

$D_{20} = 0,78$

Vgl. Abbildung 1 !

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse einer Vakuumdestillation von Kogasinrückstand. Als "theoretische Dichten" und "theoretische Schmelzpunkte" sind aus Abb. 2 die Dichten und Schmelzpunkte der normalen gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe eingetragen. Die Differenz zwischen den gefundenen und den theoretischen Schmelzpunkten ist eine Folge der schlechten Trennschärfe der gewöhnlichen Vakuumdestillation. Daher sind auch die Aussagen über den Hatch- oder Weichparaffingehalt auf Grund der Siedeanalyse unzuverlässig. Danach wären nämlich nur etwa 30 % Hatch- und etwa 25 % Weichparaffine im Kogasinrückstand enthalten. Eine Bestimmung der "technisch verwertbaren Paraffine" mit Aceton bei 0° (nach Erdmann, Holde S. 536) ergab jedoch 54 %.

2.) Crackrücklauf.

D_{20} des Crackrücklaufes stieg während des Versuches von 0,780 auf 0,800. Abb. 4 bringt Siede- und Dichtekurven von 2 Crackrückläufen. Beide Rückläufe enthalten noch verhältnismässig grosse Mengen an Crackdestillat (schlechtes Schneiden der Crackkolonne!). Aus den beiden Dichtekurven erkennt man deutlich die schon früher erwähnte Veränderung der Rücklaufzusammensetzung während des Versuches vor allem in den höheren Fraktionen. Die letzte

Dichtekurve liegt weit über der Dichtekurve der unverzweigten gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe.

3.) Crackbenzin.

$D_{20} = 0,717 - 0,719$

bis 100° siedend : 35 Vol.%

bis 170° siedend : 75 Vol.%

Olefine 78 - 85 Vol.%

Vgl. die Abb. 5 und 6 !

Abb. 7 bringt eine Zusammenstellung von Olefinkurven der Crackbenzine von den Crackversuchen 5, 11_A, 11_C und 14. Die Olefinkurve vom Versuch 14 liegt entsprechend dem von 65 - 70 % bei Versuch 11_C auf 78 - 85 % bei Versuch 14 erhöhten Gesamtölefingehalt der Crackbenzine noch wesentlich höher als die von Versuch 11_C, bei fast unveränderter Siedelage der Benzine. Bemerkenswert ist vor allem der geringe Abfall der Olefinkurve in den Eraktionen über 120° , bedingt durch das völlige Fehlen von Kogasinbestandteilen, die unter 230° sieden.

Das Crackbenzin von Versuch 14 ist ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Ölsynthese. Es ergab eine durchschnittliche n-Ölausbeute von 64 %.

Interessant ist, dass die Oktanzahl dieses Crackbenzins, die nach der Motor-Methode bestimmt wurde, infolge des hohen Siedepunktes nur 47,5 betrug.

4.) Kompressorbenzin.

$D_{20} \sim 0,65$

Olefingehalt ca 80 Vol%

Vgl. Abb. 8 !

Unter 20° sieden 45 Gew.%, unter $40-50$ ca. 75 Gew.% des Kompressorbenzins, also Penten, Buten, Butan, Propylen und Propan. Gegenüber den Werten des Versuches 11 ist also eine Zunahme an leichtsiedenden Bestandteilen zu verzeichnen (Tiefkühlung in der ersten Kompressorstufe).

5.) Crackgas nach Abscheidung des Kompressorbenzins.

Die Gasproben wurden nach der ersten Stufe des Kompressors gezogen:

	18.6.	4.7.	5.7.	Mittel- werte	Crackver- such 11
CO ₂	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	20,9	20,5	20,7	20,7 +	16,6
C ₃ H ₆ ⁺	28,2	25,8	29,2	27,4 -	31,8
O ₂	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
CO	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5
H ₂	1,2	0,4	1,0	1,3	0,9
N ₂	1,2	0,6	0,0	0,6	1,3
CH ₄	11,3	16,3	16,3	14,6 +	10,4
C ₂ H ₆	24,7	20,1	16,9	20,6	20,0
C ₃ H ₈	10,3	15,5	15,1	13,6	15,0
C ₄ H ₁₀	1,1	0,0	0,0	0,4 -	3,2
C-Zahl	2,03	1,99	1,98	2,00	
	berechnet 2,30	2,26	2,28	2,26	
Gesamt- C-Zahl	gefunden 2,31	2,23	2,20	2,25	

Die Angabe "Gesamt-C-Zahl berechnet" ist unter der Annahme berechnet, dass kein C₄H₈ vorhanden ist, eine Annahme, die wie die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte zeigt, angenehm zutrifft.

Das Latergewicht des Gases berechnet sich dann zu 1,45. Es sind auf Grund der Gasanalyse im Crackgas vorhanden:

ca. 55 Gew.% C₃ - und C₄ - Kohlenwasserstoffe,
ca. 44 " C₁ - und C₂ -
ca. 1 " Inertgase.

6.) Gasol

	I 17.6.	II 2.7.	III 5.7.	Mittelwerte aus II u. III	Crackversuch 11
CO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	8,7	8,4	10,8	9,6	9,7
C ₃ H ₆	50,3	49,4	48,3	48,8	53,6
C ₄ H ₈					
O ₂	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
CO	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6
H ₂	0,0	0,1	0,2	0,1	0,3
N ₂	0,5	0,0	0,0	0,0	0,6
CH ₄	39,9	0,2	1,3	0,7	0,9
C ₂ H ₆		12,0	12,8	12,4 +	9,8
C ₃ H ₈		26,7	24,8	25,8 +	17,4
C ₄ H ₁₀		2,6	1,0	1,8 -	7,0
Gesamt- C-Zahl gefunden		2,82	2,78	2,80	
Gesamt- C-Zahl berechnet				2,81	

Das Verhältnis C₄H₁₀ : C₃H₈ beträgt 1 : 14,3. Nimmt man für eine Überschlagsrechnung für das C₄H₈ : C₃H₆-Verhältnis denselben Wert an, so ergeben sich die Zahlen 45,6 % C₃H₆ und 3,2 % C₄H₈. Diese Rechnung ist, wie später noch dargelegt, nicht exakt. Die Übereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Gesamt-C-Zahl ist jedoch befriedigend.

Das Litergewicht des Gasols berechnet sich zu 1,80.

Die Bestimmung der "Benzinbestandteile" des Gasols ergab:

	g/100 g Flüssiggasol	Crackversuch 11
> - 10° siedend	10	21
> 0° siedend	8	13
> + 10° siedend	6	-
> + 20° siedend	3	6

Auf Grund der Gasanalyse sind im Gasol vorhanden:

7 Gew. % C₄-Kohlenwasserstoffe

7

001138

Ruhrchemie-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten.

- 7 -

76 Gew.-% C₃-Kohlenwasserstoffe,
16 " C-u.C₂ "
1 " Inertgase.

Beim Crackversuch 11, bei dem die erste Kompressorstufe nicht tiefgekühlt wurde, enthielt das Gasol 29 Gew.-% C₄-Kohlenwasserstoffe.

7.) Abgas.

	17.6.	4.7.	Mittelwerte	Crackversuch 11
CO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₄	26,5	25,4	25,9	25,2
C ₃ H ₆	16,4	15,0	15,7	13,0
C ₄ H ₈	0,0	0,0	0,0	0,0
O ₂	0,5	0,4	0,4	0,5
CO	0,7	0,4	0,6	0,6
H ₂	2,9	0,8	1,8	1,8
N ₂	2,3	1,0	1,7	2,0
CH ₄	23,8	30,4	27,1	27,4
C ₂ H ₆	18,8	17,5	18,2	21,0
C ₃ H ₈	8,1	9,1	8,6	7,8
C ₄ H ₁₀	0,0	0,0	0,0	0,7
C-Zahl	berechnet 1,69	1,63		
	gemessen 1,66	1,59		

Litergewicht berechnet : 1,26

C₃-Kohlenwasserstoffe : 37 Gew.-%

8.) C₃ - C₄ / C - C₂ - Bilanz.

Das Crackgas enthält (vgl. Seite 5) :

	Crackversuch 11
55 Gew.-% C ₃ - u. C ₄ -Kohlenwasserstoffe	63 Gew.-%
45 " C- u. C ₂ -Kohlenwasserstoffe und Inertgase	37 " "

Die Aufteilung, die aus der Gasol- und Abgasanalyse und den Zahlen für den Gasol- und Abgasanteil berechnet wird, erfolgte in:

8

Durchschnitt

Crackversuch 11

60 Gew.%	C ₃ - u. C ₄ -Kohlenwasserstoffe	69 Gew.%
40 "	C- u. C ₂ - " " " " und	31 "
	2	Inertgase

Im Mittel sind also nach Abscheidung des Kompressorbenzins im Crackgas noch vorhanden:

Crackversuch 11

ca. 57 Gew.%	C ₃ -u. C ₄ -Kohlenwasserstoffe	66 Gew.%
" 43 "	C- u. C ₂ - " " " " und	34 "
		Inertgase

Das tatsächliche Gasol - Abgas - Verhältnis lag jedoch bei:

Crackversuch 11

ca. 50 Gew.%	: 50 Gew.%	70 Gew.%	: 30 Gew.
--------------	------------	----------	-----------

da die Trennung in C₃, C₄- und C, C₂-Kohlenwasserstoffe als Gasol und Abgas im Kompressor nicht scharf erfolgt.

Der Vergleich mit den Zahlen des Crackversuches 11 zeigt, dass das C₃C₄/C, C₂-Verhältnis sich verschoben hat. Dies ist vor allem die Folge der besseren Abscheidung der C₄-Kohlenwasserstoffe im Kompressorbenzin.

Es wäre noch zu überlegen, ob die Gewinnung der gesamten C₄-Kohlenwasserstoffe im Kompressorbenzin überhaupt vorteilhaft ist, da ja neben Buten auch das für die Ölsynthese wertlose Butan abgeschieden wird. Diese Frage ist vorläufig noch nicht exakt zu beantworten, da wir das Buten-Butan-Verhältnis im Crackgas nicht kennen. Es ist jedoch aus verschiedenen Gründen anzunehmen, dass der Butenprozentatz grösser als der Butanprozentatz ist, etwa einem Verhältnis von 80 % Buten : 20 % Butan entsprechend.

9.) Aufteilung der Crackprodukte.

Aus den Analysewerten des Crackgases ist nach Abscheidung des Kompressorbenzins (vgl. S. 5) und den auf Seite 2 aufgeführten Zahlen für die Gas- Benzinbilanz des Crackversuches lässt sich folgende Aufteilung der Crackprodukte aufstellen:

	57,1 Gew.%	Trockenbenzin	
75,3 Gew.%	18,2 "	Kompressorbenzin	(besteht zu ca. 75 % aus C ₃ , C ₄ u. C-Kohlenwasserstoffen)
13,4 Gew.%	4,7 Gew.%	C ₂ H ₂ u. (C ₄ H ₁₀)	} Der Anteil der C ₂ -Kohlenwasserstoffe beträgt 80-90 %.
	8,7 "	C ₂ H ₆ u. (C ₄ H ₈)	

001148

- 9 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

9,1 Gew.%	}	4,7 Gew.%	C_2H_6
		4,4 "	C_2H_4
2,2 Gew.%	}	1,8 Gew.%	CH_4
		0,4 "	Inertgase...

Anlagen.

Abb. 1.

Kogäsdruckstand aus dem Tarhewagen 592522

Nacht, nylor

Dichte bei 20°C - 0,783

001141

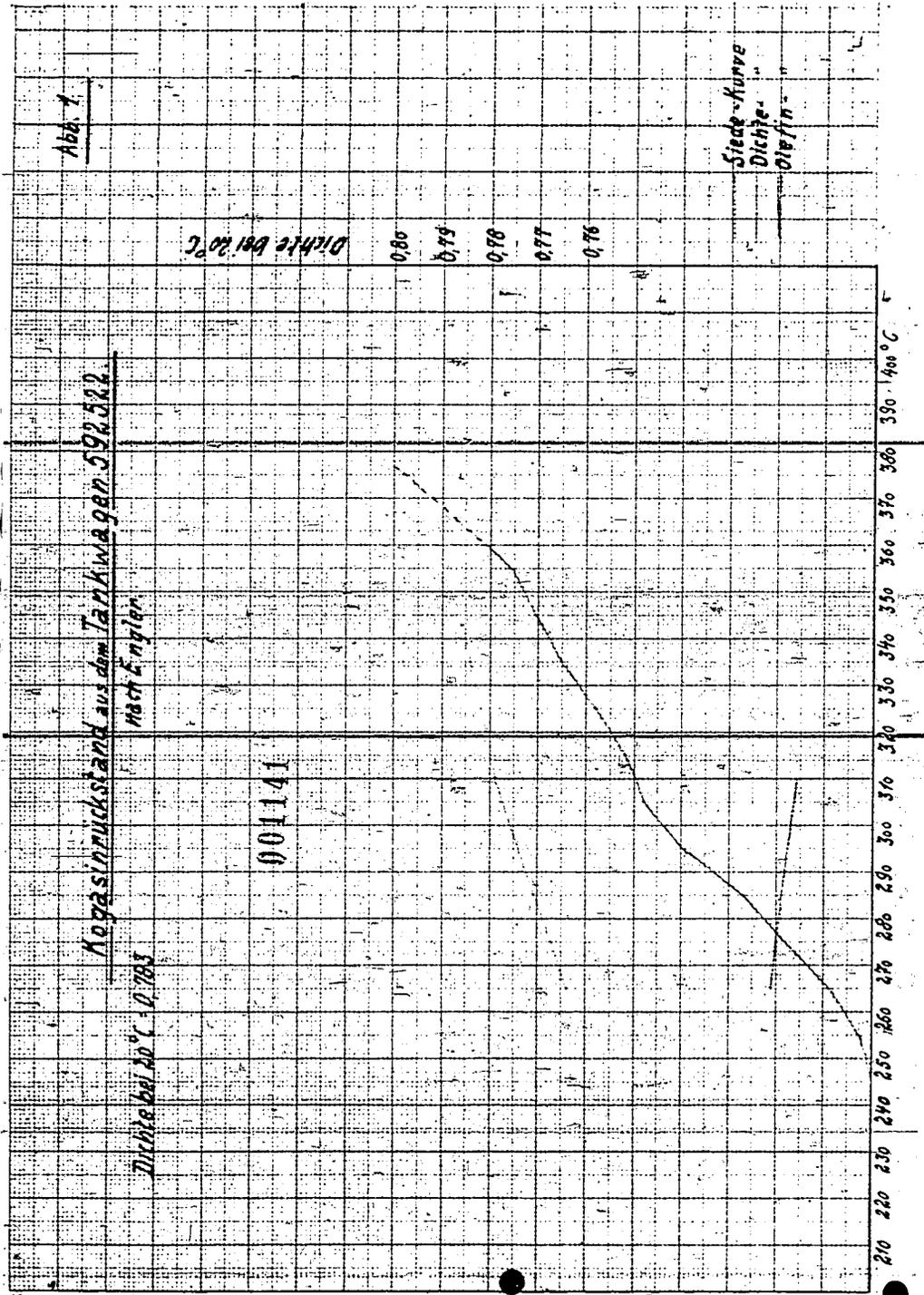
Dichte bei 20°C

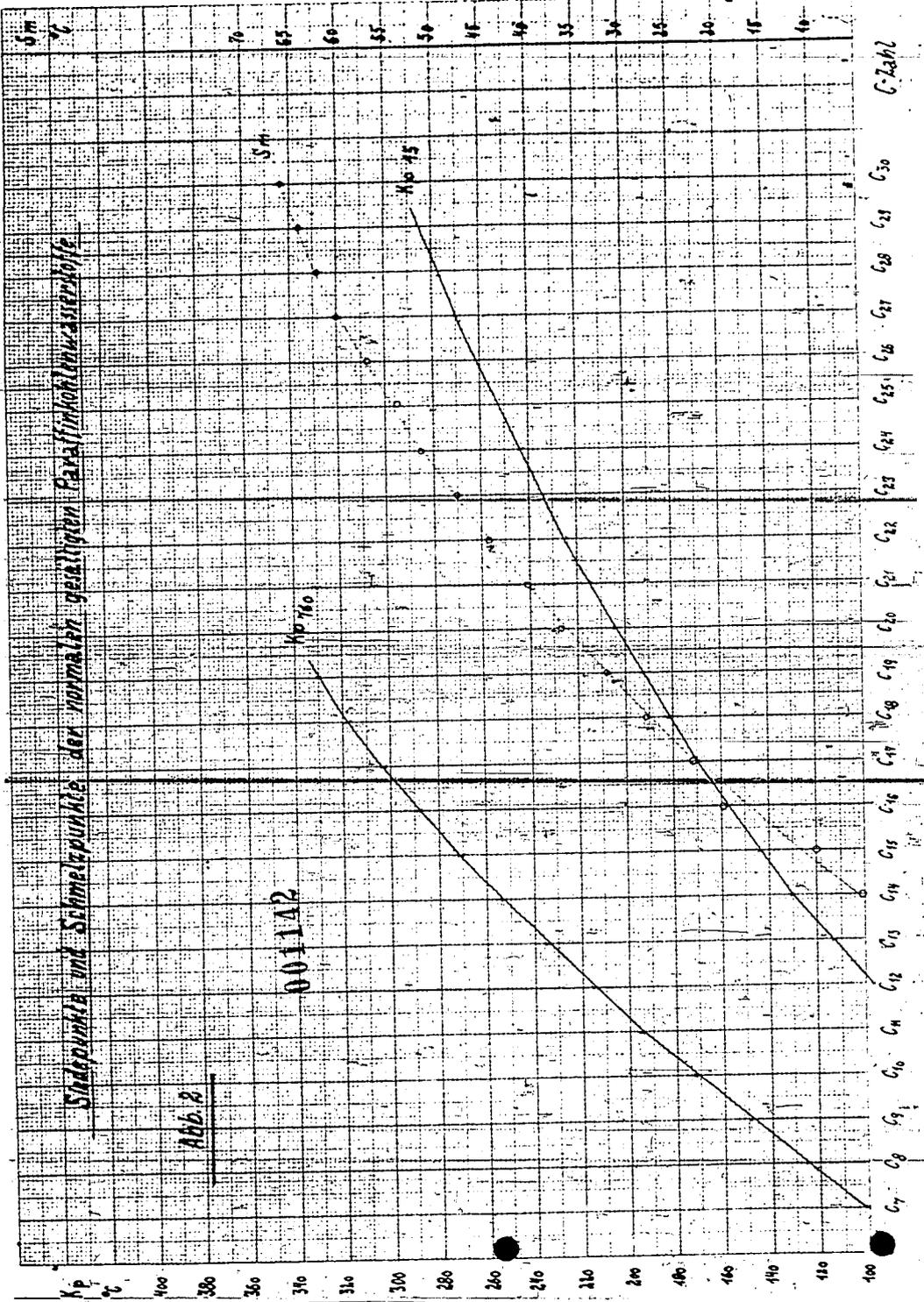
0,80
0,79
0,78
0,77
0,76

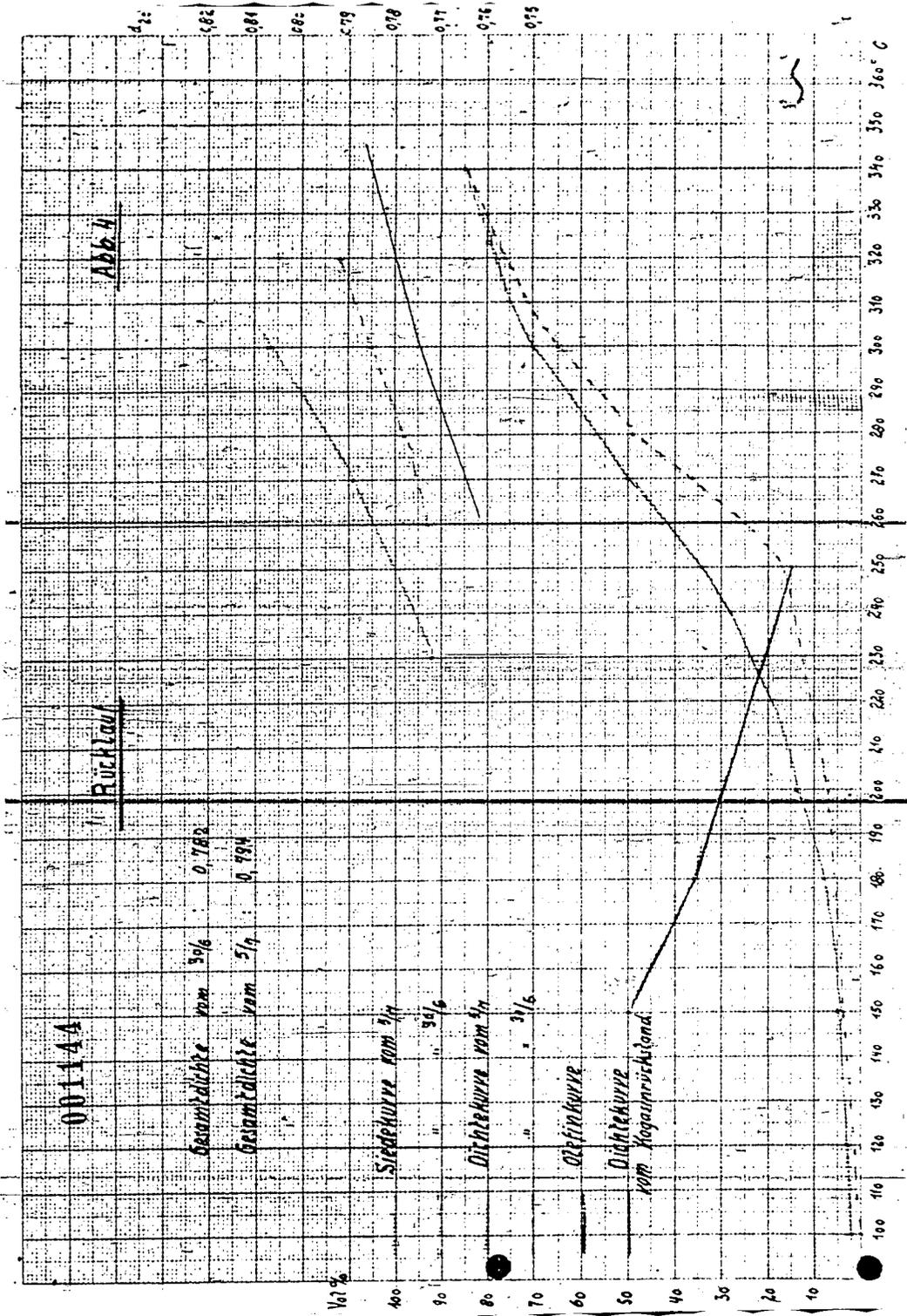
Siede-kurve
Dichte-
kurve

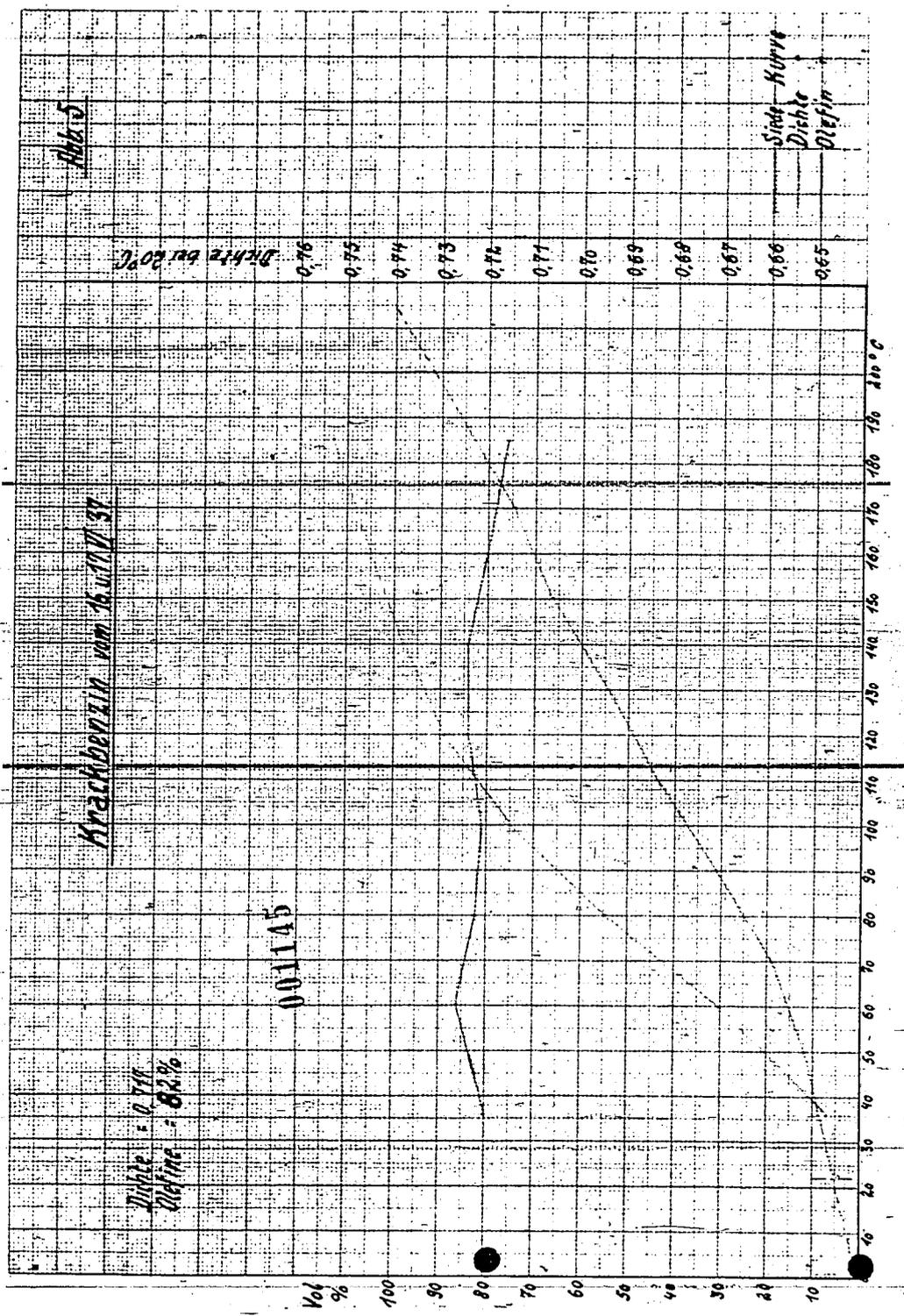
Vol %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400°C









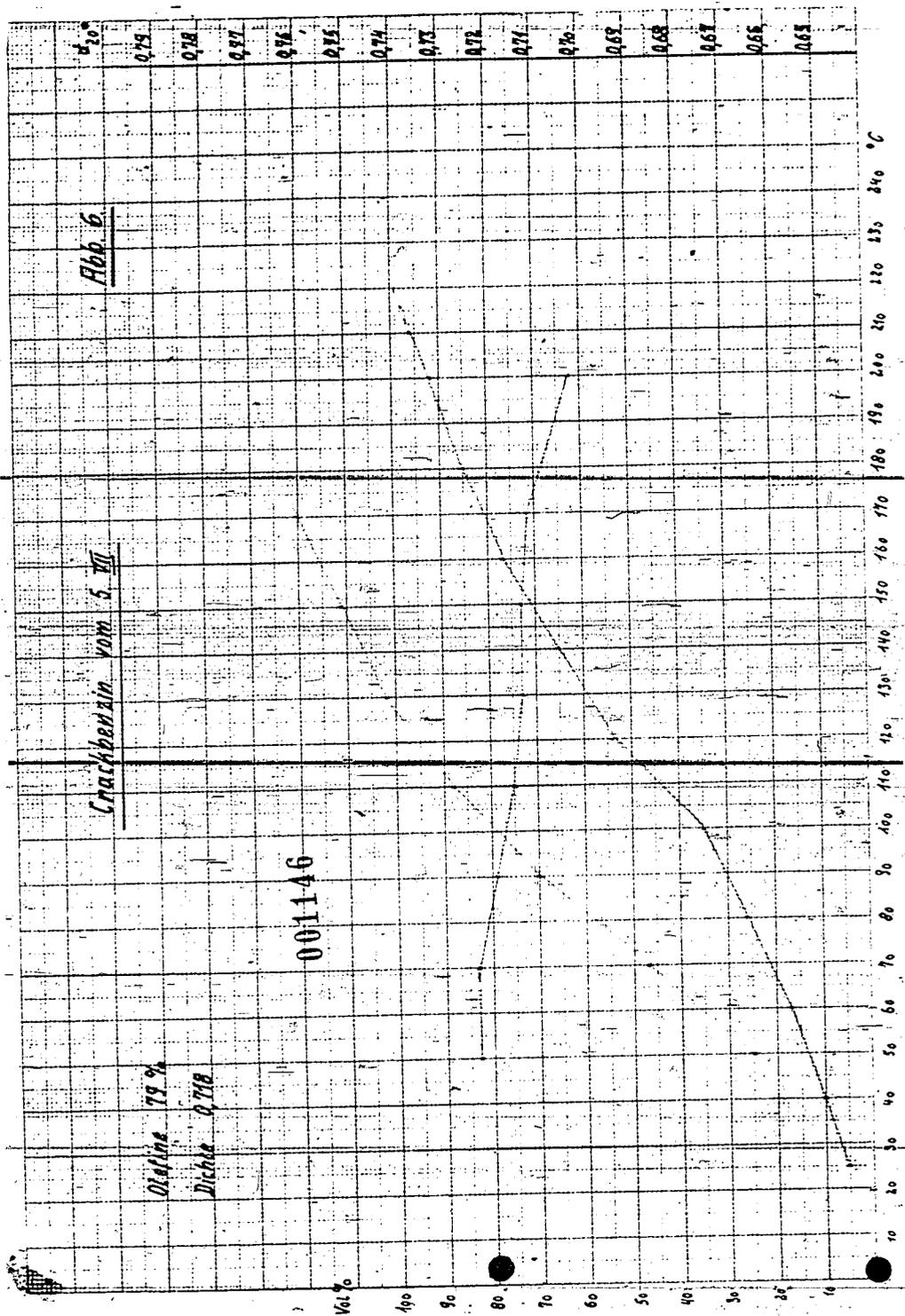


Abb. 7.

001148

001147

10% Olefine

Versuch 5 59% Gesamlolefine
" " " " " "
Versuch 5 64% " " " "
Versuch 11c 68% " " " "
Versuch 11a 71% " " " "
Versuch 11 82% " " " "

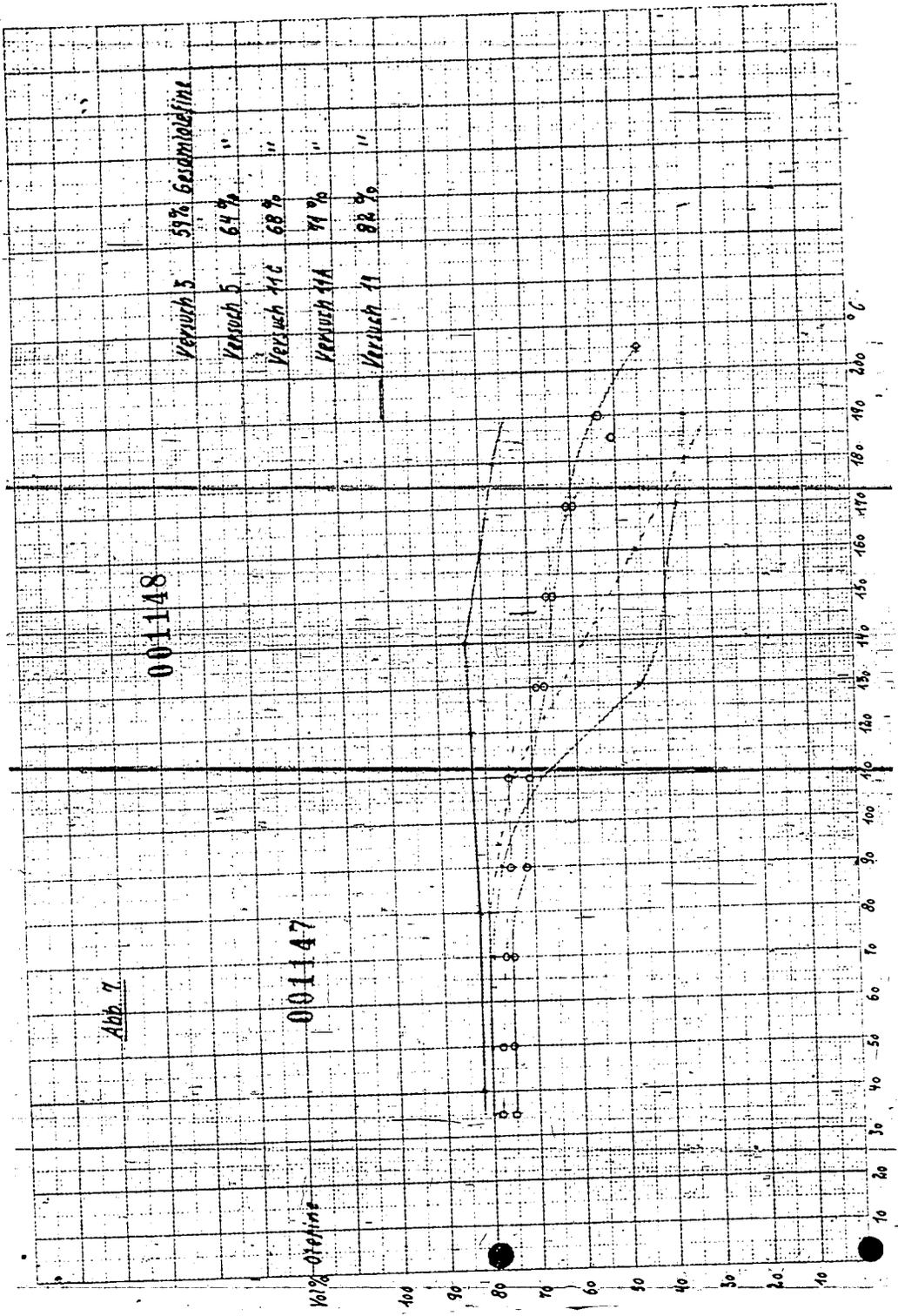


Abb. 8

Kompresseurbereitn. vom 4. 10.

001149

