

Oberhausen-Holten, den 15. November 1937

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dir. Alberts,
Herrn Dr. Velde,
Herrn Dipl.ing. Wilke

je besonders

3445-30/5 01-85
001199

Betr.: Spaltung von Druckparaffin.

Im folgenden sind einige Versuche beschrieben, deren Ziel es war, die Aufspaltung des Paraffins aus der Drucksynthese so durchzuführen, dass möglichst wenig Gas und Benzin (bis 200° siedend) und möglichst viel Dieselölfraktion (200-320°) anfiel.

Die Krackversuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Aus einer geheizten Stahlflasche wird durch aufgedrückten Wasserstoff bzw. Stickstoff das Druckparaffin durch 2 hintereinandergeschaltete Druckrohre von 16,5 mm Durchmesser und je 1,5 m Länge gedrückt. Diese Rohre sind in einer Länge von je 70 cm von einem elektrisch beheizten Bleibad umgeben, dessen Temperatur gemessen wird. Nach Durchtritt durch diese Rohre wird das Produkt auf Normaldruck entspannt. Dabei entweicht das gebildete Krackgas. In einer tiefgekühlten Vorlage scheidet sich das Leichtbenzin aus dem Gas ab. Die in den Tabellen angegebenen Kracktemperaturen sind Bleibadtemperaturen.

Die in Tabelle 1 zusammengefassten Versuche 1-12 wurden unter Leitung von Dr. Speitmann durchgeführt. Als Ausgangsprodukt für diese Krackversuche diente das sog. „Druckparaffin“ aus der Versuchsanlage der R.B., das an unter 200° siedenden Benzinbestandteilen 1 - 2 Gew.%, an Dieselölfraktion (200-320°) etwa 26 Gew.% enthielt (vgl. Abb. 1). Die Zahlen „% Aufspaltung“, „% Gas“, „% Benzin“ und „% Dieselöl“ sind so berechnet, dass die bereits im Ausgangsprodukt enthaltenen Benzin- und Dieselölmengen von den im Endprodukt durch Siedeanalyse festgestellten Mengen in Abzug gebracht wurden. Die Zahl „% Aufspaltung“ gibt also den Prozentsatz der neugebildeten Produkte von der insgesamt eingesetzten Menge an. Die Angaben „% Gas“, „% Benzin“ und „% Dieselöl“ bringen die Aufteilung der neugebildeten Produkte in Gewichtsprozenten.

Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen, dass bei den Versuchen 1 - 12

die Hauptmenge der Krackprodukte nicht, wie beabsichtigt, aus Dieselöl bestand, sondern dass ein erheblich grösserer Anteil des Druckparaffins zu Gas und Benzin aufgespalten wurde. Dies ist die Folge einer zu grossen Aufspaltung bei einmaligem Durchsatz. In kontinuierlich arbeitenden Krackanlagen beträgt dieser Aufspaltungsprozentsatz etwa 10 - 20 %, hier lagen die Werte bei 30 - 57%. Ferner ist zu berücksichtigen, dass zu mindestens ein Teil der bereits im Ausgangsprodukt enthaltenen Dieselölmengen sich zu Gas und Benzin aufspaltet, dass also die neugebildeten Benzin - und Gasanteile nicht nur aus der Spaltung des eigentlichen Festparaffins herrühren.

Eine wesentliche Abhängigkeit vom Druck ist aus den Angaben der Tabelle 1 nicht zu entnehmen. Dies ist auch nicht wahrscheinlich, da bei allen angewendeten Drucken eine Krackung in der Flüssigphase stattfindet.

Zu den Ergebnissen der Tabelle 1 ist noch hinzuzufügen, dass das erhaltene Benzin bei einem Siedepunkt von 140° eine Oktanzahl von 58 (Research) hatte.

Die Versuche 13 - 21 (vgl. Tabelle 2) unterscheiden sich nun von den bisherigen Versuchen zunächst dadurch, dass die im Druckparaffin von der R.B. enthaltenen Benzin - und Dieselölmengen vor der Krackung durch Destillation entfernt wurden.

Für die Spaltversuche 13 - 17 und 19 - 21 wurde die Dieselölfraction durch Destillation bei Normaldruck in einer halotechnischen Destillationsapparatur abgenommen. Der Destillationsrückstand enthielt noch 8 % der Fraktion $200 - 320^{\circ}$ (vgl. Abb. 2)

Als Ausgangsprodukt für den Spaltversuch 18 diente ein noch schärfer geschnittenes Produkt. Bei einem Druck von 15 mm Hg wurden aus dem Druckparaffin ca 25 Gew.% abdestilliert. Siedekurven vom Destillat und vom Rückstand sind in Abb. 3 dargestellt. Der Rückstand enthielt also nur noch 1 Gew.% der Fraktion $200 - 320^{\circ}$.

Die Siedeanalysen dieser sehr viel Festparaffin enthaltenden Gemische wurden bei einem Druck von 15 mm Hg durchgeführt. Die Umrechnung der Siedetemperatur vom Vakuum auf Normaldruck erfolgte auf Grund von Literaturangaben für Paraffin - Kohlenwasserstoffe.

Die Versuche 13 - 21 wurden bei 100 atü und bei 10 atü durchgeführt. Diese beiden Drücke wurden absichtlich als Extrembedingungen gewählt. Pro Stunde wurden 450 cm^3 bis 1629 cm^3 Druckparaffin durch die Apparatur durchgesetzt, was Aufenthaltsdauern in der Krackzone von 11 Minuten bis 40 Minuten entspricht, wenn man den gesamten vom Bleibad umgebenen Rohrraum als Reaktionsraum betrachtet.

Bei Berechnung der Zahlen „% Aufspaltung“, „% Gas“ usw. werden auch hier die im Ausgangsprodukt enthaltenen Dieselölmengen berücksichtigt.

Da die Versuche ebenfalls nur mit einemaligem Durchgang des Produktes durch die Krackrohre durchgeführt wurden, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob die in Tabelle 2 zusammengestellten Zahlen auch für die Krackung im kontinuierlichen Betrieb Geltung haben, da es ungewiss ist, ob sich das schon einmal durch die Apparatur geführte, aber noch ungekrackte Material bei der späteren Krackung genau so wie das erste Ausgangsprodukt verhält. Es ist aber mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass kein wesentlicher Unterschied besteht. Vergleicht man z.B. die Siedekurven vom Ausgangsmaterial und Endprodukt von Versuch 18 (Abb. 3+5) und vom Ausgangsmaterial für die Versuche 13-17 und 19-21 (Abb. 2) so erkennt man, dass dies letztere Produkt (Abb. 2) in der Siedelage ein von den gekrackten Anteilen nahezu befreites Endprodukt des Versuches 18 darstellen könnte. Da nun aber die Krackung des Ausgangsproduktes von Versuch 18 genau so verlaufen ist wie die der übrigen Versuche, so besteht obige Annahme wohl zu Recht.

Bezüglich des Stockpunktes des erhaltenen Dieselöles sei noch kurz folgendes erwähnt: Die Stockpunkte der Fraktion 200-320° lagen etwa bei +2° bis +4°. Dieser schlechte Stockpunkt ist wahrscheinlich bedingt durch schlechte Trennschärfe der Destillation. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, entsprechen aber die für die einzelnen Fraktionen gefundenen Zahlen den Werten, die bei der Destillation von normalem Kogasin erhalten wurden.

Wurde das durch Vakuumdestillation abgetrennte Dieselöl (200-320°) einer zweiten Vakuumdestillation unterworfen, so lagen die Stockpunkte des Destillates

bei 70 Gew.% Destillat bei - 11° C

bei 90 " " " - 4° C

Eine Reihe von Gasanalysen der erhaltenen Krackgase sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Krackgase enthielten verschiedene Mengen (teilweise bis zu 30%) des Gases, das als Aufdrückgas benutzt wurde, also Wasserstoff oder Stickstoff. Die Analyseergebnisse und die Literzahlen für den Krackgasanfall wurden so korrigiert, dass bei den ersten Versuchen ein H₂-Gehalt von 2 %, bei den übrigen Versuchen ein N₂-Gehalt von 2 % zu Grunde gelegt wurde.

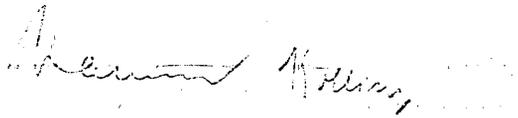
Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche 13-21 (Tabelle 2) mit den Zahlen der Versuche 1-12 (Tabelle 1), so erkennt man, dass hauptsächlich durch Herabsetzen des Aufspaltungsprozentsatzes von ca 35 % auf ca 15 % die Aufteilung der Crackprodukte sich wesentlich verschoben hat. Der Dieselölanteil konnte von durchschnittlich etwa 30 % auf etwa 75 %-80 % gesteigert werden.

Bei einem Druck von 100 atü ist eine Temperatur von 440° C und ein Durchsatz von 600-900 cm³/h (entsprechend etwa 20 bis 30 Minuten Aufenthaltsdauer in der Reaktionszone) am günstigsten.

Arbeitet man bei einem Druck von 10 atü, so ist eine Temperatur von etwa 470° C und ein Durchsatz von 500-600 cm³/h (entsprechend etwa 30-36 Minuten Aufenthaltsdauer in der Reaktionszone) erforderlich. Das günstige Gas-Flüssigkeitsverhältnis der 100 atü - Versuche wird hier nicht mehr erreicht. Das erhaltene Gas enthält mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Es entspricht jetzt in der Zusammensetzung fast dem Crackgas, das bei der Spaltung von Kogasin II auf Schmieröl-Crackbenzin anfällt (Gasphasenspaltung).

Bei 10 atü und 470° C ist ein Teil des Druckparaffins schon als Gas vorhanden, während bei 100 atü und 440° C bestimmt nur Flüssigphasenspaltung eintritt.

Anlagen:



Ddr. Dr. Speitmann.

001202

~~001203~~

Tabelle 1
(Versuche von Dr. Speitmann)

Vers.Nr.	Druck atü	Temp. ° C	Durchsatz cm ³ /h	% Aufspaltg.	% Gas	% Benzin ^{bis} 200 °C	% Dieselöl 200-320 °C
1	80	460	500	40,5	11,6	48,7	39,7
2	100	460	500	42,7	23,5	47,3	29,3
3	120	460	500	44,2	20,6	47,3	32,1
4	120	460	250	57,1	31,5	67,2	1,2
5	120	465	500	46,0	24,4	61,8	13,9
6	100	465	500	40,9	21,5	55,0	23,4
7	80	465	500	39,1	19,5	46,5	34,0
8	40	465	500	28,3	13,1	50,9	36,0
9	120	450	500	33,4	13,2	53,9	32,9
10	100	450	500	32,2	11,8	45,0	43,2
11	80	450	500	35,6	12,6	48,3	39,1
12	70	450	500	30,9	9,7	42,1	48,2

001203

Tabelle 2

Vers.Nr.	Gew.% Dieselöl im Ausgangs- produkt	Druck atü	Durch-		% Aufspal- tung	In den Spaltprodukten		
			Temp.satz ° C	cm ³ /h		% Gas → 200° C	% Benzin 200-320° C	% Dieselöl 200-320° C
13	8	100	430	455	11,6	6,7	17,0	76,3
14	8	100	440	491	20,1	7,5	19,6	72,8
15	8	100	440	602	17,0	7,9	11,6	80,5
16	8	100	440	675	18,0	7,6	16,4	75,9
17	8	100	440	882	17,6	4,8	16,8	78,4
18	1	100	440	1240	12,6	5,7	15,7	78,6
19	8	100	440	1629	7,5	7,1	13,4	79,5
20	8	10	460	567	7,8	12,2	12,6	75,2
21	8	10	470	571	14,6	13,5	13,5	73,0

001204

~~CONFIDENTIAL~~

Tabelle 3

Vers.Nr.	13	14	15	16	17	20	21
CO ₂	2,7	1,4	2,7	1,5	1,2	1,1	1,0
O ₂	1,4	0,9	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4
CO	4,3	3,2	4,1	3,2	3,5	0,0	0,0
H ₂	2,0	2,0	2,5	2,0	2,0	2,1	2,2
N ₂	7,0	3,2	2,0	2,6	1,9	2,0	2,0
O ₂ H ₄	3,8	1,9	2,1	2,0	2,2	12,5	12,4
C ₅ H ₆	11,1	10,8	14,6	15,6	15,2	26,1	23,9
C _n H _{2n+2}	67,6	76,6	71,6	72,6	73,6	55,9	58,0
C-Zahl	2,20	2,24	2,31	2,48	2,36	2,12	2,06

001205

Bestandteile von der Versuchsleitung

600 - 011

001206

Gen. %

400

90

80

70

60

50

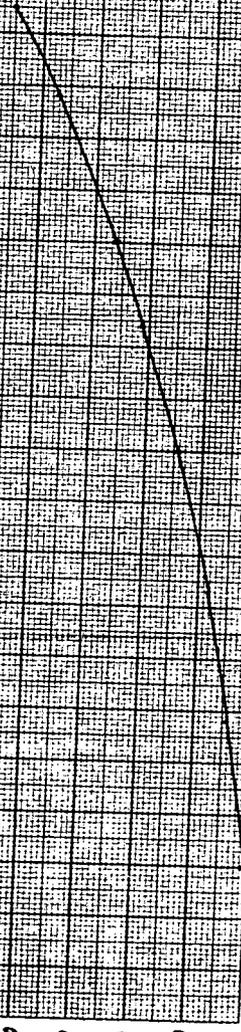
40

30

20

10

200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400



[Redacted]

[Redacted]

Abb. 2

Ausgangspunkt für die Centralreihe 71-Punkt 1922

ab. 6802

001207

60%

400

90

80

70

60

50

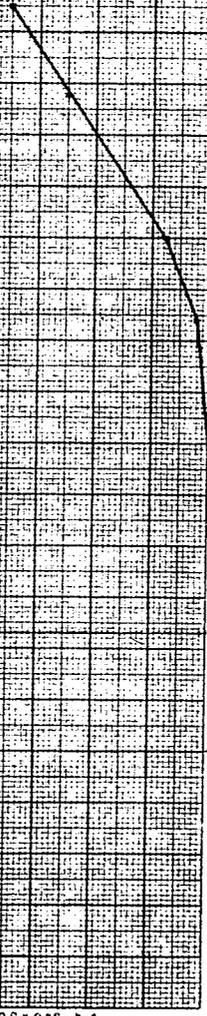
40

30

20

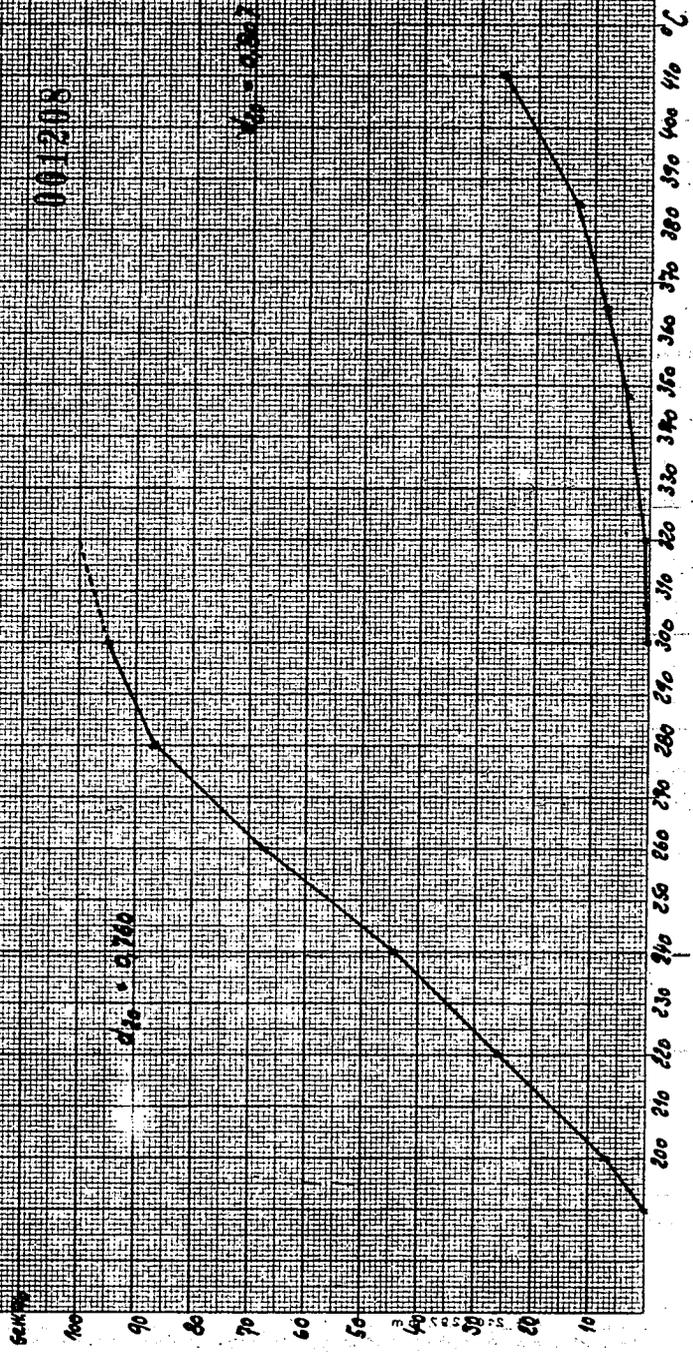
10

200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 °C



110.3

Bestimmte von Druckverteilung in Ausgangsprodukt
für die Gichtversuche 11



100 A

Produkt vom Sportversuch 15

$$d_{20} = 0.390$$

001209

60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200

200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360

Stoßzahl

Stoßzahl des
Problems 103 Versuch 3
Stoßzahl des
Problems 103 Versuch I



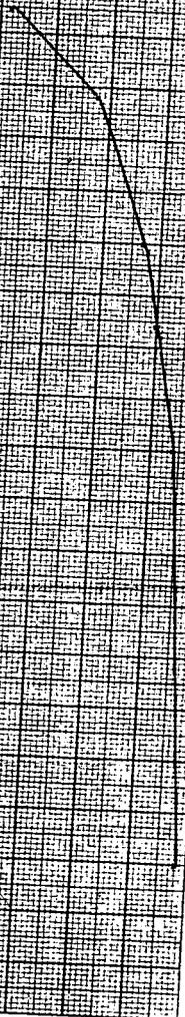
1585

Profil am Spaltbruch B

001210

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

200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380



Paraffin-spaltung

den 22. Februar 1939.

B.13

Tr/Rtz.

~~SECRET~~

Niederschrift über Besprechung am 20.2.39.

001211

Anwesend:	Martin	Heckel
	Schuff	Feisst
	Gehrke	Velde
	Roelen	Tramm

Martin weist auf die Wichtigkeit hin, aus dem z.Zt. schwer absetzbaren Hartparaffin Tafelparaffin zu produzieren. Es gibt 2 Möglichkeiten der Hartparaffin^{Herstellung}, einmal die Herstellung von Gatsch für Seifenzwecke und zweitens die Herstellung von Tafelparaffin. In beiden Fällen dürften gesättigte Produkte vorzuziehen sein. Roelen berichtet, dass bei Spaltung von über 460 siedendem Hartparaffin in Gegenwart von Wasserstoff und Kobalt-Kontakten bei hohen Drücken (ca. 300 Atm) eine allmähliche Erniedrigung des Schmelzpunktes eingetreten sei wobei als zweckmässigste Temperatur 350° anzuwenden wäre. Auf meine nähere Rückfrage gab Roelen an, dass leichtere Spaltprodukte in gewissen Mengen entstanden seien, die diese Depression des Schmelzpunktes hervorriefen. Roelen gab an, dass man 30, 40, 50 % derartige Spaltprodukte erhalten könne. Es stellte sich aber bei näherer Rückfrage heraus, dass eine Abtrennung der leichteren Spaltprodukte zur Vermeidung zu hoher Konzentrationen an diesen notwendig ist, und zwar bei einem Gehalt von ca. 30 %, da sonst zuviel Benzin- und Gas entstehen.

Velde schildert die von ihm durchgeführten Spaltversuche. Ich habe von mir aus Angebore über Herstellung von Dieselöl aus Paraffin gemacht und dabei mitgeteilt, dass bei Spaltung in engen Rohren bei gleicher Aufenthaltszeit wesentlich mehr Benzin und Gas entstehen als bei Durchführung der Spaltung in weiten Rohren. Es dürfte praktisch nicht möglich sein, auf die Weise wie von Roelen und ~~Velde~~ Dieselöle destilliert sind, nämlich durch Erhitzen von Paraffin-gatsch unter Druck von ca. 2 Atm in einer Blase, auch Tafelparaffin aus Hartparaffin zu machen, weil hier die Destillationstemperaturen zu hoch liegen, und zwar liegen diese

Destillationstemperaturen im Spaltgebiet. Ferner habe ich kurz davon Mitteilung gemacht, dass wir neuerdings auf Anregung von Herrn Dir. Alberts eine Reihe von Crackversuchen durchgeführt haben, um Produkte der Tafelparaffinsiedelage aus Hartparaffin herzustellen und zwar sind folgende Versuche durchgeführt worden:

Mit 10 % Spaltprodukt ^{Umsatz} und 10 % Wasserdampf unter Rühren im Autoklaven erhitzt, und zwar wurde das Material je 3 Stunden lang bei 300, 320, 340, 370° erhitzt. Der Erstarrungspunkt, der im Ausgangsprodukt 82 betrug, fiel in den ersten Versuchen auf 81, 81, 80 und erst im letzten Versuch bei 370° auf 68. Es wurden 40 % Umsatz erhalten, diese 40 % teilen sich auf in 30 % von 250 - 320° und 70 % zwischen 320 und 460° siedenden Spaltprodukten.

Eine zweite Versuchsgruppe wurde durchgeführt ohne Zugabe von Spaltkontakten. Hierbei wurde das Produkt 3 Stunden lang bei 370° erhitzt. ~~Hierbei wurde das Produkt 3-~~ Der Erstarrungspunkt war bei 68. Es entstanden 24 % Spaltprodukte, die sich zu 16.5 % aus zwischen 250 und 320° und ^{20.818} zwischen 320 - 460° siedendem Material zusammensetzten. Der Siedebeginn des Dieselöles war bei 300°.

Ferner wurde eine Reihe von Spaltversuchen in Anwesenheit von 30 Atm - Wasserstoffdruck durchgeführt, und zwar wurden bei 3 h Versuchsdauer die Temperaturen bei 370, 380, 390° studiert. Hier trat eine Depression des Erstarrungspunktes auf 65 erst bei 390° ein. Es dürfte sich hier die den Erstarrungspunkt erhöhende Wirkung der Hydrierung ⁱⁿ gegebenenfalls zur Spaltung ^{erhöht} ausgewirkt haben. Bei 370° liegt der Erstarrungspunkt auf 81°. Bei 390° wurden 42 % Spaltprodukte erhalten, wofür 43 % Dieselöl + Benzin waren, während 50 % zwischen 320 und 460° siedeten. Auffälligerweise war hier der Siedebeginn der Spaltprodukte schon bei 140°.

Von mir aus wurde vorgeschlagen, evt. Spaltversuche durchzuführen bei verhältnismässig hohem Druck im Wasserstoffkreislauf, um auf der einen Seite die hydrierende Wirkung des Druckwasserstoffes zu haben und auf der anderen Seite die den Partialdruck erniedrigende Wirkung des Wasserstoffkreislaufes.

Velde bekommt den Auftrag, die Spaltversuche innerhalb von 8 Tagen soweit zu führen, dass brauchbare Produkte bei Henkel vorliegen.

den 30. Januar 1940.

001213

Herrn Dir. Alberts!

Betr.: Spaltung von Paraffin in Gegenwart von Aschebestandteilen

Zur Klärung der Frage, wie sich der Aschengehalt von paraffinischen Rückständen bei der Verdampfung auswirkt, wurde mit Ofenparaffin eine Destillation bei normalem Druck durchgeführt. Das verwandte Material wurde vom 18. - 21. 11. 39 am Ablauf der Öfen 203 u. 204 abgezogen. Der Aschengehalt des Produktes betrug 5 %, der Stockpunkt lag bei 80° (Siedeanalyse vgl. Anlage 1). Bei der Entaschung veränderten sich die Eigenschaften des Materials nicht, der Stockpunkt betrug ca. 83°, während der Aschengehalt auf 0,006 % zurückgegangen war.

In üblicher Weise wurde das Material angesetzt und mit offener Flamme destilliert. Die Temperatur in der Flüssigkeit stieg bis 410 - 430°. Die Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

	Original Material	Entaschtes Material
Einwaage	927 g	895 g
Destillat	644 g / 69,5 %	857 g / 95,8 %
Gas	(227 l 175 g 18,9 %	(11,3 l / 2,3 % (20,0 g
Rückstand	109,0 g / 11,6 %	17,8 g / 1,9 %

Untersuchung des Rückstandes

paraffinisch	—	17,3 g / 1,87 %
Asche	46 g / 5 %	—
Koks	62 g / 6,6 %	0,5 g / 0,06 %

Gasanalyse

CO ₂	2,1	3,8
CnHm	9,3	28,2
C ₂ H ₄	3,9	6,2
CO	1,1	10,7
H ₂	51,7	2,7

Durchschrift

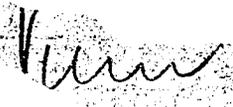
$C_{12}H_{26} + 2$	31,9	48,2
C,Zahl	1,435	2,560
Litergew.	0,722	1,766

In Anlage 1) sind die Siedeanalysen des Originalproduktes und der Destillate zusammen aufgeführt.

Während das aschefreie Material ca. 96 % Destillat ergibt und nur einen Kokarückstand von 0,06 % hat, bekommt man bei dem aschehaltigen Produkt nur etwa 70 % Destillat und über 6 % Koks. In Übereinstimmung damit steht auch der außerordentlich hohe Anfall an Gas bei der Verdampfung des aschehaltigen Materials, wobei dessen hoher Wasserstoffgehalt auf starke Kohlenstoffbildung hindeutet.

Für den Versuche wurden mit Absicht 2 Materialien angewandt, die sich im Aschegehalt in ganz extremer Weise unterschieden, um Unterschiede möglichst klar hervortreten zu lassen. Man kann zusammenfassend sagen, dass bei der Spaltung paraffinischer Rückstände grundsätzlich ein aschefreies Material bessere Ergebnisse gibt, als ein aschehaltiges Material, da die Aschebestandteile, vor allem Kobalt, ersetzend auf die Paraffine einwirken.

Ddr. H. Prof. Dr. Martin
H. Dir. Dr. Hagemann
H. Dr. Geothel
H. Drehschmidt
H. Wilke.



001214

Kurzgebnis:

Datum: 21. 11. 39
Farbe: grünlich
Spek. bew. 0,786/150

V. %: 95,40

8. Sp. einn

- 960

- 1000

- 1100

- 1200

- 1300

- 1400

- 1500

- 1600

- 1700

- 1800

- 1900

- 2000

- 2100

- 2200

- 2300

- 2400

- 2500

- 2600

- 2700

- 2800

- 2900

- 3000

- 3100

- 3200

- 3300

- 3400

- 3500

- 3600

15%

15%

Rechtlaut

Rückstand

9,0

Destillat v. Spaltungsversuch Original

21. 11. 39
grünlich
0,786/150

95,40

1,0
2,0
3,0
4,0
6,0
7,5
9,0
10,5
12,0
13,5
15,5
18,0
20,0
22,0
24,0
27,5
31,0
35,0
39,0
44,5
50,0
56,5
65,0
74,0
83,0
89,0
146
208
2,0
9,0

Destill. v. Spaltungsvers. Original - gefiltert

21. 11. 39
gelb-bräunlich
0,785/150
6,98 mg KOH/g
6,98
80,0

0,5
1,5
2,0
3,0
3,5
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9,0
10,0
11,5
13,0
15,0
17,0
19,5
22,0
25,0
29,0
34,0
39,0
44,5
50,0
59,5
67,0
74,0
83,0
150
230
2,0
15,0

Original-Material Probe aus Öfen 203 + 2404

18. - 21. 11. 39
schwarz
0,785/1120

273

001215

0,5
2,0
4,0
6,0
9,0

8,8
89,8

Abgem. 1) Entaschtes Material Probe aus Öfen 203 ur 204

18. - 21. 11. 39
grünlich
0,785/1120

3273

0,5
2,0
3,5
5,0
6,5

92,5
92,8

Umschreibung