

ist der Einfluß der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials

Abschnitt I

auf die Beschaffenheit der Spaltbenzine erheblich größer

VERKRACKUNG

als der Einfluß an Schwankungen der Spalttemperaturen.

A) Verfahren und Geräte

Bei weiteren Polymerisationsversuchen wurde eine

Offensichtlich beeinflusst das Verfahren, durch das der

Ausgangsstoff gespalten wird, die Geeignetheit des Benzins

zur Polymerisation. Es wurde bereits festgestellt, daß

in der Praxis nur die in der Dampfphase gespaltenen Benzine

für diese Zwecke Verwendung finden können. Spaltbenzine,

die aus der flüssigen Spaltung aus sonst sehr versprechenden

Ausgangsstoffen hergestellt werden, wie z.B. aus Paraffin,

sind nicht geeignet. Derartige Benzine enthielten nicht

nur weniger Olefine, sondern auch ihre Ausbeute an syntheti-

schem Oelen, berechnet am Prozentsatz der Olefine, ist

geringfügig. Diese niedrige Ausbeute läßt sich erklären

durch die Tatsache, daß bestimmte Olefine, die im flüssigen

Spaltverfahren auftreten, nur mit Schwierigkeiten oder

überhaupt nicht polymerisieren (siehe Abschnitt VI 1).

Wird der Ausgangsstoff in der Dampfphase gespalten, dann

ist der Einfluß der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials auf die Beschaffenheit der Spaltbenzine erheblich größer als der Einfluß an Schwankungen der Spalttemperaturen, Spaltzeiten, der Drucke.

Für weitere Polymerisationsversuche wurde eine erhebliche Anzahl von Ausgangsstoffen in der Dampfphase gespalten; verschiedene Krackgeräte wurden nacheinander für diesen Zweck verwandt. Die hauptsächlichsten Versuchsanlagen sind folgende:

	Fassungsraum der Spaltkammern in Litern:	Beschickung Gramm/Stunde
Nr. III	8,3	etwa 8 000
Nr. VI	0,3	" 400
Nr. VII	1,2	" 1 500

Das durch diese Geräte hindurchgehende Ausgangsmaterial nahm folgenden Weg:

Verdampfer (der zu gleicher Zeit Rückstandsabscheider war), Trockner, Spaltkammer.

Bei dem Gerät III waren die drei Teile der Anlage getrennt voneinander Seite an Seite aufgestellt, Gerät VI und VII ausserdem Dampf zugesetzt wurde.

während die beiden anderen in Frage kommenden Geräte aus einer senkrecht stehenden, röhrenförmigen Kammer bestanden, die die Verdampfungskammer, den Trockner und die Krackkammer enthielten. Gerät III wurde vorwiegend durch Elektroöfen, die mit Gas erwärmt wurden, aufgeheizt, während VI und VII mit elektrischen Öfen erwärmt wurden. Gerät VII war etwas größer als Gerät VI und wies auch eine bessere elektrische Beheizung auf, so daß sich eine schrittweise und ununterbrochen ansteigende Erwärmungskurve erzielen ließ, wohingegen bei den Geräten III und VI stets ein Temperaturabfall an den Verbindungen zwischen dem Verdampfer und dem Trockner und zwischen dem Trockner und der Spaltkammer einstellte. Dieser Temperaturverlust war auf Strahlungsverluste zurückzuführen. Bei den ersten Versuchen im Gerät III wurde das Benzin in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid CO_2 gespalten, bei den weiteren Versuchen (nach III-12) mit Dampf, während bei den Versuchen in den Geräten VI und VII ausnahmslos Dampf zugesetzt wurde. Ist bei der Paraffinherstellung, die in denselben Verhältnissen vorgenommen wurde, wie Mengen in jeder Stufe der Erzen-

Beim Vergleich dieser Versuchsgeräte ist zu bemerken, daß das Verhältnis zwischen erwärmter Oberfläche und dem Volumen der Krackkammer erhebliche Unterschiede aufweist, auf Grund deren sich beträchtliche Schwankungen der linearen Geschwindigkeit bei gleicher Reaktionsdauer ergeben. Trotz alledem ist die Übereinstimmung in der Ausbeute und den Eigenschaften der erzielten Krackerzeugnisse recht gut. Aufstellung 1 gibt drei Versuche mit ABC-Paraffinkuchen[†]) aus Balikpapan, die in den Geräten III, VI und VII durchgeführt wurden; die Umwandlung war pro Durchgang gleich, die Ausbeuten an Spaltbenzinen (mit Siedepunkten bis zu 300° C) und Gas schwankten nur von 53,5 bis 57 bzw. 30 bis 33 Gew.%, wobei die drei Spaltbenzine sehr starke Ähnlichkeiten miteinander aufwiesen. Der Versuch Nr. 36 mit Balikpapan wurde in der Aufstellung 1 zu Vergleichszwecken aufgenommen. Der Versuch wurde durchgeführt mit einem besseren Ausgangsstoff (A-Kuchen und

†) Eine Mischung aus Paraffinkuchen aus den drei Kühlstufen bei der Paraffinherstellung, die in demselben Verhältnis vorgenommen wurde, wie Mengen in jeder Stufe der Erzeugung anfallen.

Aufstellung 1

SPALTVERSÜCHE IN 3 VERSCHIEDENEN GERÄTEN MIT ABC-KUCHEN

TMC. 6319

(Verglichen mit einem Spaltversuch in Balik Papan)

Gerät Nr.	III	VI	VII	Dunba Nr. 9 und 10 in Balik Papan
Spaltversuch Nr.	III-92	VI-143	VII-18A	Versuch 36
Versuchsdauer	1-121	1-69	1-41	1-270
Geschwindigkeit g/Std	8 400	700	1 500	4 440 kg/Std
Temperatur °C	560	562	540	548
Druckverhältnis Versuchs- und Teil- Tolldruck des Kohlenwasserstoffes	7,4	7,4	12,5	9,6
Druckverhältnis Versuchs- und Teil- Tolldruck des Kohlenwasserstoffes	0,6	0,5	0,9	1,3
Druckverhältnis Versuchs- und Teil- Tolldruck des Kohlenwasserstoffes	1,3	1,0	2,5	2,7
Verwandlung pro Durchgang, Gew. %	27,6	27,6	27,6	14,5
Ausbeute, Gew. %				
Gas	30	33	31	24
benzin bis zu 300° C	57	53,5	56	60
Rückstand in der bestimmten Ausbeute	13	14,5	13	15
Beschaffenheit des Benzins:				
Druckverhältnis Versuchs- und Teil- Tolldruck des Kohlenwasserstoffes	81,3	81,0	81,0	90
Druckverhältnis Versuchs- und Teil- Tolldruck des Kohlenwasserstoffes	0,785	0,783	0,782	0,772
Anflumpunkt °C	43,8	44,3	42,4	52
ASTM-Destillation:				
Siedebeginn °C	54	45	47	64
10 Gew. % des Vol.	109	107	102	105
20	134	133	134	136
30	158	158	163	166
40	183	177	189	195
50	208	198	212	221
60	226	222	230	241
70	244	241	248	258
80	255	245	262	272
90	273	276	275	288
95	28	295	285	-
Siedende	290	303	301	98 x 300° C
Rückstand Vol. %	1	1	1	1,5
Verlust	0	0	0	1

(Klicklautbetrieb).

besonders schweres Sprühparaffin) und einer geringeren Umwandlung pro Durchgang (14,5 Gew.%). Der letztere Umstand ist verantwortlich für ein besseres Verhältnis Spaltbenzin zu Gas, wobei der höhere Bromwert (und die geringere Dichte) des Spaltbensins der besseren Beschaffenheit des Ausgangsmaterials zu verdanken sind. Auf Grund dieser und anderer Versuche kann der Schluß gezogen werden, daß die Ergebnisse, die mit diesen kleinen Geräten gewonnen wurden, einen verhältnismäßig guten Eindruck dessen geben, was mit einem bestimmten Ausgangsstoff im technischen Ausmaß erreicht werden kann unter der Voraussetzung, daß der Ausgangsstoff in der Dampfphase gespalten wird.

niese zu erzielen, mit dem einen Patentantrag widerrufen

B) Crackversuche und Ausgangsstoffe

Carin, 355 Folgende Ausgangsstoffe wurden in Versuchsgerät

111 gespalten: Oil of Indiana der geringsten Paraffinigkeit

1. Balikpapan-P.O.D. (beide in Stufen 7 Stufen) und

Amsterdam vorliegender Rücklaufbetrieb). nur möglich war.

2. Rumänisches paraffinöses Facura P.O.D.
3. Rumänisches paraffinöses Facura P.O.D., gemischt mit
B.P. weichen Paraffin bis auf einen Paraffingehalt
nach Holde von 50 %.
4. ABC-Paraffinkuchen aus Balikpapan.
5. Balikpapan-Filteroil, gemischt mit weissem Balikpapan-
Paraffin bis auf einen Paraffingehalt nach Holde von 5 %.
12. Balikpapan 7 2 weissem Paraffin.
6. Wood-River-Vaseline, TMC 6199.

Die Zahlen beziehen sich auf die Aufstellung
von Spaltstoffen in Anhang I.

Ausgangsstoff Nr. 5 wurde gespalten, um Ergebnisse zu erzielen, mit denen einem Patentantrag widersprochen werden sollte. Der Grund zur Spaltung von Nr. 3 bestand darin, daß in der holländischen Patentanmeldung Nr. 57012 der Standard Oil of Indiana der geringste Paraffingehalt des Spaltgutes 50 % sein sollte und daß es von den in Amsterdam vorliegenden Ausgangsstoffen nur möglich war,

ein Spaltgut gleicher Beschaffenheit aus rum. Paöara P.O.D. and Balik-Papan-Paraffin herzustellen; Auf Grund unseres Widerspruches wurde die Patentanmeldung von dem Patentamt endgültig zurückgewiesen, so das jetzt der Weg in Holland und in seinen Kolonien dafür offen stand, das Ausgangsstoffe, mit jedem Paraffingehalt, selbst einem hohen Hundertsatz, verwendet werden könnten.

Die Eigenschaften der gespaltenen Ausgangsstoffe wurden in Anhang II in Aufstellungen erfasst und in Anhang II verschiedene Angaben über die Spaltverhältnisse und Ausbeuten gegeben.

Das Siedeende der Spaltdestillate, das zuerst bei ungefähr 200°C lag, wurde später auf etwa 300°C erhöht, da hierdurch sich keine schädlichen Einwirkungen auf das aus ihm erzielte Schieferöl einstellten, zum mindesten nicht insofern, als die damals herrschenden Ansichten in Frage kamen, bei einer Ausbeute an Spaltbenzin und damit auch an synthetischem Öl, die erheblich höher war.

Die folgenden fünf aus Balikpapan eingesandten Ausgangsstoffe wurden in der besonders entworfenen kleinen Spaltenanlage Nr. VI gespalten:

- 7. Welches Sprühöl
- 8. Hartes Sprühöl

- 9. C-Paraffinkuchen
- 10. B-Paraffinkuchen
- 11. A-Paraffinkuchen

Balipapan hatte diese Beschickungsstoffe (in der Dampfphase) in ihrer zweckmäßig gewandelten Dubbs-Anlage gespalten und polymerisierte sie in ihrer Versuchsanlage mit der Absicht, über den Einfluß Gewichte zu gewinnen, den der Paraffingehalt dieser Stoffe auf die Ausbeute und die Eigenschaften der Spaltdestillate und der aus ihnen hergestellten synthetischen Öle hatte. Amsterdam wurde aufgefordert, gleichlaufende Versuche zu unternehmen, und zwar mit den gleichen Ausgangsstoffen, um in der Lage zu sein, die Spaltung und Polymerisation von Balikpapan

mit denen von Amsterdam zu vergleichen. Amsterdam wurde
gleichfalls mit den Spaltdestillaten, die in Balikpapan
erzielt worden waren, beliefert, so daß die Polymerisation
der Balikpapan und Amsterdam mit den gleichen Spalt-
destillaten ebenfalls in Vergleich gezogen werden konnte.

Die Ergebnisse der Verkrackung in Amsterdam
waren völlig verschieden von denen in Balikpapan; auf Grund
einer höheren Spalttemperatur und einer längeren Reaktions-
zeit war die Umwandlung pro Durchgang in Amsterdam erheblich
größer, und demzufolge ergab sich ein niedrigeres Benzin/
Gas-Verhältnis. Die Ausbeuten an Spaltbenzin waren demzu-
folge geringer, aber der Oleringehalt dieser Spalterzeugnisse
war tatsächlich höher, so daß letzten Endes die Ausbeute
an synthetischem Schmieröl, bezogen auf das Spaltgut,
den Ausbeuten, die in Balikpapan erzielt wurden, und zwar
mit den dort erzeugten Spaltbenzinen, fast gleich waren.
Die Eigenschaften der fünf Spaltgangstoffe wurden in
einer Aufstellung in Anhang I gegeben, weiterhin einige

Angaben, die sich auf Spaltversuche beziehen, die in der
Anstellung in Anhang II enthalten sind. Die Übereinstimmung
mit den Vorerst. führten wurden höheren Olefingehalte
der Amsterdamer Spaltbenzine auf die Tatsache zurück, daß
die Spaltung intensiver gewesen war (höhere Umwandlung
pro Durchsatz). Später stellte sich sowohl in Balikpapan
als auch in Amsterdam heraus, daß auch durch weniger inten-
sives Spalten (d.h. mit einer geringeren Umwandlung pro
Durchsatz) die Möglichkeit besteht, Spaltbenzine zu
gewinnen, die einen merklich höheren Olefingehalt aufweisen,
als er zuerst in Balikpapan mit den fünf Spaltausgangs-
stoffen erzielt wurde. Es stellte sich nämlich in Balikpapan
heraus, daß in fast allen Spaltversuchen, die damals
ausgeführt wurden, die Spaltung bereits in dem Verdampfer-
ofen (siehe den Bericht von Minnema vom 29.9.1934) ein-
setzte. Dieses Vorkracken in der Flüssigkeitsphase ließ
also Spaltbenzine entstehen, die weniger starken Gehalt
an Olefin und reicheren Paraffingehalt aufwiesen. Durch

Verschiedene Mittel hat sich die Möglichkeit herausgestellt, diese Vorspaltung zu vermeiden, so daß die Übereinstimmung mit den Versuchen in Amsterdam, sowohl was Ausbeute als auch Beschaffenheit der Spaltbenzine anbelangt, sehr gut war. Übermittelt von Herbert L. ...

23. Ein ... Mit der Absicht, synthetische Oele in der Praxis herzustellen, wurden die folgenden Spaltausgangsstoffe in zwei kleinen Anlagen verkrackt:

In Gerät Nr. VI: ...

14. Paraffingatsch aus einem Duosol-Raffinat aus Rückständen von La Concepcion, übermittelt von Max B. Miller.

15. Dampfdestillat (64 Gew. %) aus dem Krackgut Nr. 14.

16. Paraffingatsch von der Ehenania-Ossag Mineralölwerke A.-G.

17. Rohparaffin derselben Herkunft wie Nr. 16 (beide hergestellt aus Braunkohle).

In Gerät Nr. VII: ...

18. Rohparaffinkuchen aus der Shell-Florisodorfer, Wien.

19. Rohparaffinöses Pacura P.O.D. derselben Herkunft.

20. Wood-River-Vaseline, TMC. 8281.
21. Ein Dampfdestillat (78 Gew.%) aus Nr. 20.
22. Paraffingatsch aus einem Duosol-Raffinat (wahrscheinlich aus einem Rohstoff aus dem Midcontinent),
übermittelt von Herbert Green in England.
23. Ein Dampfdestillat (91 Gew.%) aus Nr. 22.
24. Paraffin aus einem Furfurol-Raffinat aus La Concepcion, das in Amsterdam extrahiert und in Shell Haven
(wahrscheinlich mit einem Filtriermittel) entparaffiniert wurde, mutmaßlich 18 Gew.% aus La-Concepcion-Destillat.
25. Paraffingatsch, das nach dem Fischerverfahren hergestellt wurde, zugeleitet durch die Ruhrchemie A.G.
26. Gasol (Dieselöl) aus dem Fischerverfahren, gleicher Herkunft wie 25.

Die Zahlen beziehen sich auf die Aufstellung der Spaltstoffe in Anhang I, während in Anhang II Angaben über die Spaltung selbst zu finden sind.

die Nummern 17, 25 und 26 als besonders gute Ausgangsstoffe

Through No.	VI-13A	VI-14A	VI-15A	VI-16A
-------------	--------	--------	--------	--------

Farbton Nr.	VI-131	VI-132	VI-133	VI-134
Nummern 15, 18 und 24 sind gut, während die Nummern 14,				
21, 22 und 23 weniger geeignet waren und die Nummern 16,				

19 und 20 als ungeeignet zu betrachten sind. In Abschnitt

III (Polymerisation) und Abschnitt VI (Ergebnisse mit

Spaltentyp bis zu 300 mm	40,5	33	33	30
Spaltentyp	13	13	2	10
technischen Spaltstoffen) wird die Geeignetheit dieser				
Spaltentyp	1,25	1,50	1,50	1,25

Spaltstoffe im einzelnen behandelt.

	31.2	31.9	32.1	32.6
1954	0,770	0,723	0,770	0,723
Aus den guten Stoffen lassen sich etwa 60 Gew.-%				
Einzelteil (Gew.)	75	78	71	72

an Spaltbohrzin bei etwa 280 oder 300° C, 25 Gew.-% an 22

10	151,7	157	158	158
30	152	158	158	158
Apaltgasen und 15 Gew. % an Rückstand erzielen.	155	158	158	158
70	241	241	244	244
92	259	275	287	291

Was nun die Spaltverhältnisse anbelangt, so

100-443887-100

kann beobachtet werden, daß bei Temperaturen von 540°C

bis 560° C die Ausbeute an Spaltbenzin (von einem bestimmten

Siedepunkte) in der Hauptsache abhängt von der Umwandlung

pro Durchgang. Bei gleicher Umwandlung rufen höhere

Temperaturen nur ein wenig mehr Gas und weniger Spaltbenzin

hervor. In wesentl. Aufstellung 2

Zusammen der SPALTVERSUCHE MIT ABC-KUGELN

Versuch Nr.	VI-13A	VI-14A	VI-15A	VI-18A
Spalttemp., °C	560	562	570	540
Beschickung, g/Std	367	699	693	382
Gen. Dampf	7,1	7,4	7,4	6,6
Teildruck der Kohlenwasserstoffe kg/cm ²	3,50	0,41	0,45	0,43
Umwandlung pro Durchgang, Gew. %	40,6	27,6	31,9	29,9
Ausbeute, Gew. %:				
Gas	38,5	34	39	31
Spaltbenzin bis zu 300° C	48,5	53	53	50
Rückstand	13	13	8	19
Verhältnis Spaltbenzin : Gas	1,26	1,56	1,36	1,61
Beschaffenheit des Spaltbenzins:				
Brennwert	81,2	81,8	84,1	82,9
d _{15/4}	0,776	0,783	0,776	0,780
Anfließpunkt °C	45,7	44,3	48,5	48,0
Siedehalt, Gew. % *)	79	79	71	72
RTI-Destillation: Siedebeginn °C	53	45	55	53
10 Vol. %	95	107	110	104
30	142	158	154	156
50	192	198	199	206
70	251	241	248	253
90	269	278	291	291
95	301	285	305	304
Siedende °C	3615	303	321	317
Rückstand, Vol. %	1,5	1	1,5	1,5
Ausbeute an Spaltbenzin und Gas	0	0	0,5	0,5

*) berechnet aus den Brennwerten der Fraktionen bis zu 180°, 180-320° und 220-300° C.
bei gleicher Anwendung. Weiterhin wird bei geringer

(hervor. In wesentlich stärkerem Ausmaße ergibt eine Zunahme der Umwandlung pro Durchgang, d.h. intensiveres Spalten auf Grund der erhöhten Temperatur oder der längeren Spaltzeit, eine geringere Ausbeute an Spaltbenzinen und mehr Gas. Die Herabsetzung des Siedeendes beim Arbeiten mit Rücklauf hat dieselbe Wirkung. Es kann erreicht werden,

2.3. steigt Der Einfluß der Temperatur und der Spaltzeit wurden in Gerät VI näher untersucht, und zwar mit ABC-Kuchen aus Balik Papan als Ausgangsstoff. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Aufstellung 2 gegeben und zeigen erneut, daß eine geringe Umwandlung pro Durchsatz verantwortlich ist für ein hohes Spaltbenzin-Gas-Verhältnis.

Höhere Temperaturen erzeugen eine leicht abnehmende Ausbeute an Spaltbenzin und ergeben ein wenig mehr Gas bei gleicher Umwandlung. Weiterhin wird bei geringer Umwandlung pro Durchgang ein Spaltdestillat erzielt,

Spalttemperatur °C	562	540
Gas mehr höhere Olefine enthält, ein Umstand, der nicht, 13		
Beschickung g/Stunde	699	382
Umwandlung Gew. % bei		
nur wichtig ist für die Herstellung von synthetischem Gel		
Spaltleistung g/Stunde	193	114

(siehe Abschnitt III-C und VI-C). Es ist daher am besten, Vorkehrungen dahingehend zu treffen, daß die Umwandlung pro Durchsatz nicht zu hoch wird, sondern am besten bei, sagen wir, 20 % verbleibt. Die wirklich gewünschte Umwandlung läßt sich durch verschiedene Zusammenstellungen am Durchsatz, der Temperatur und dem Druck erreichen, z.B. steigt durch Erhöhung der Temperatur und des Druckes in einem bestimmten Falle die Umwandlung pro Durchsatz. Dieses Ansteigen der Umwandlung kann aber durch Erhöhung des Durchsatzes ausgeglichen werden, der seinerseits die Leistung erhöht (Menge des Beschickungsgutes, das pro Zeiteinheit umgewandelt wird).

Unter den folgenden Zusammenstellungen ist die erste auf Grund ihrer höheren Leistungsfähigkeit vorzuziehen:

Versuch VI-14A: Versuch VI-18A:

Spalttemperatur °C	562	540
Oelteildruck kg/qcm	0,41	0,43
Beschickung g/Stunde	699	382
Umwandlung Gew.% bei Beschickung	27,6	29,9
Spaltleistung g/Stunde	193	114

AN H A N G I - III

Anhang I - EIGENSCHAFTEN DES AUSGANGSSTOFFES ... 37-38

Anhang II - VERSUCHE IN DER DAMPFPHASENSPALTUNG . 39-40

Anhang III - POLYMERISATIONSVERSUCHE ... 41-42

EIGENSCHAFTEN DER STOFFE, DIE

Nr.	Beschreibungsgut	Spez. Gewicht 70/4	Erstar- rungspunkt °C	Halde- paraffin gehalt	Schmelz- punkt des über Paraffins °C	Vol. 2 371° C
1	<u>Salik-Papen-P.O.D.</u>	0,865	40	24	57	-
2	<u>Luftlösliches paraff. Pacura P.O.D.</u>	0,836	33	13,5	54	-
3	<u>Luftl. paraff. Pacura P.O.D. 4 welches BP-Par.</u> (50 % Paraffingehalt)			48,5		50
4	<u>ABC-Kuchen aus Salik-Papen-TMC 8096</u>			75		-
5	<u>BP-Filteröl 4 1 BP-Paraffin 72</u>			5		70
6	<u>Wood-River-Vaseline TMC 8199</u>	0,864	-	85	62	-
7	<u>weiches Sprühöl</u>	0,824	33,5	28,0	48	1 - 360° C
8	<u>hartes Sprühöl</u>	0,810	43	48,5	54	33,5
9	<u>A-Kuchen</u>	0,794	37	40,0	46,5	20
10	<u>B-Kuchen</u>	0,791	44,5	60,0	52	30
11	<u>A-Kuchen</u>	0,802	53	68,3	59,5	11,5
12	<u>BP-Paraffin 72</u>	0,774				4
13	<u>ABC-Kuchen aus BP (TMC 8319)</u>	0,807 bei 60°				
14	<u>Paraffingatsch aus La-Consopelon-Rückstand¹⁾</u>	0,814				
15	<u>Dampfdestillat aus demselben (84 %)</u>	0,793				
16	<u>Paraffingatsch Nr. 1 und Nr. 2 (-2)</u>	0,878				
17	<u>Hochparaffin Nr. 1 und Nr. 2 (-)</u>	0,771				
22	<u>Paraffingatsch aus H. Green's Dupsol-Verf.</u>	0,824				
23	<u>Dampfdestillat aus demselben (91 %)</u>	0,808				
20	<u>Wood-River-Vaseline TMC 8281</u>	0,839				
21	<u>Dampfdestillat aus demselben (78 %)</u>	0,817				
24	<u>Paraffin aus La-Conc.-Furfurel-Raffinat³⁾</u>	0,803	58	54	63	-
25	<u>Paraffingatsch aus dem Fischer-Verfahren⁴⁾</u>	0,757	32	ca. 16	48	-
18	<u>Luftl. Paraffinkuchen TL 5329⁵⁾</u>	0,785				
19	<u>Luftlösliches paraff. Pacura P.O.D. 6)</u>	0,852	32	22 x		-
26	<u>Gasöl (Blasöl) a.d. Fischer-Verf.⁴⁾</u>	-	-	-	-	-
27	<u>hartes geschütztes Paraffin (von BP)</u>					

x Gemäß Schwarz und Huber

) Abgeleitet von Max B. Millers Dupsol-Verfahren; TL 4127 B

) " " der Rheinisch-Gassag Mineralölwerke A.-G. (hergestellt aus Braunkohle), nicht zu verwechseln mit dem sog. Paraffingatsch aus dem Fischer-Verfahren (Nr. 25)

) Extrahiert in Amsterdam und in Shell Haven mit Filtermittel entparaffiniert (erster Versand von S.H.)

) Abgeleitet von der Ruhrchemie A.-G.

) " " Shell Floridadorfer

) Hergestellt in Amsterdam; 40,5 Gew. % Ruu. Pacura TL 4717 A.

SPALTEN IN DER DAMPFPHASE VERRENDUNG FINDEN

Ringanalyse

n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	r _D ²⁰	Moleku- largew.	Anilin- punkt ^o	Kohlverteilung			
					aromat. Ringen	naphth. Ringen	Paraffin ketten	
			333	-				)
				-				)
				-				)
				-				)
1.4750	0.8498	0.3303	640	124,2	6	9	85	)
1.4859	0.8301	0.3328	293	91,8	6	14	80	(
1.4551	0.8157	0.3329	321	102,0	4	7	89	(
1.4400	0.8000	0.3340	318	100,7	5,5	1,5	93	(
1.4460	0.7989	0.3336	335	106,8	3	4	93	(
1.4530	0.8064	0.3333	376	109,4	5	1	94	(
1.4350	0.7800	0.3335	393	119,6	0	0	100	(
1.4553	0.8118	0.3337	335	105,2	4	3,5	92,5	(
1.4544	0.8187	0.3306	581	127,5	0,5	12,5	87	(
1.4480	0.7994	0.3328	429	117,2	0	2	98	(
1.4553	0.8095	-	491	nicht bestimmbar	nicht zu bestimmen			(
1.4340	0.7773	0.3340	350	114,8	0	0	100	(
1.4595	0.8208	0.3288	584	129,8	0	18,5	83,5	)
1.4531	0.8138	0.3312	352	112,2	0	14	86	)
1.4718	0.8445	0.3305	483	114	5	15	80	)
1.4800	0.8227	0.3319	370	111,5	1,5	8,5	90	)
1.4500	0.8083	0.3312	518	125,4	0	7	93	)
1.4351	0.7773	0.3381	302	107,3	0	0	100	)
1.4000	0.7908	0.3342	359	110,3	3	2	95	)
1.4810	0.8065	0.3289	340	89,8	10	24	66	)
1.4302	0.7642	0.3392	184	88,6	0	0	100	)
					0	0	100	)

in Gerät III gespalten
(8-9 kg/Std)in Gerät VI gespalten
(0,4 kg/Std)in Gerät VII gespalten
(1,5 kg/Std)

SPALTVERSUCHE IN DER DAMPFPHASE UNTERSCHIEDLICH

Versuch Nr.	Nr.	Ausgangsstoff	Art der Spaltung	Zeit Stunden	Spalt- tempera- tur °C	Beschl.- kung kg/Std	Dampf Gew. %
III-27	2	Rum. paraff. Pacura P.O.D.	Umlauf	90	590	8,5	6,1
III-28	2	"	"	210	590	8,5	6,0
III-29	1	Salik-Papan-P.O.D.	schriffenlos (7 Stufen)	480	590	8,5	6,8
III-30	1	"	Umlauf	168	560	8,8	6,1
III-31	1	"	"	23	580	8,95	7,2
III-32	3	Rum. Pac. P.O.D. + BP-Paraffin	In einem Satz	192	580	8,0	6,4
III-33	3	"	Umlauf	470	560	8,0	6,1
III-34	3	"	"	600	560	8,5	7,0
III-35	4	ABC-Kuchen	"	396	560	8,4	7,0
III-36	5	BP-Filterool + 41 BP-7Z-Paraffin	"	143	580	9,6	7,0
III-37	12	BP-7Z-Paraffin	"	72	559	8,1	6,0
III-38	12	Good-River-Vaseline	"	26	559	8,9	6,1
VI-4	7	saiches Sprühool	Umlauf	48	562	0,36	6,5
VI-3A	8	Hartes Sprühool	"	48	562	0,35	7,2
VI-3A	9	C-Kuchen	"	68	564	0,35	7,3
VI-3A	10	B-Kuchen	"	48	560	0,33	7,3
VI-12A	11	A-Kuchen	"	55	559	0,37	7,0
VI-13A	13	A-Kuchen	"	30	560	0,37	7,1
VI-27A	12	BP-7Z-Paraffin	"	94	560	0,39	6,8
VI-22A	14	Paraffingatsch aus La-Conc.-Rückst.	"	63	564	0,58	6,3
VI-24	15	Dampfdestillat aus demselben (64%)	In einem Satz	8,5	562	0,56	7,3
VI-21	16	Gatsch Nr. 1 und Nr. 2 (aus Braunk.)	"	18	562	0,40	6,8
VI-29A	17	Wohparaffin Nr. 1 und Nr. 2	Umlauf	27,5	561	0,33	7,6
VII-3	18	unmischen Paraffinkuchen	Umlauf	21	540	1,50	10,1
VII-13A	18	"	"	13	540	2,32	10,1
VII-19A	19	Rum. paraff. Pacura P.O.D.	"	127,154,5	540	1,50	13,5
VII-14A	20	Good-River-Vaseline	"	61	540	1,47	13,2
VII-15A	21	Dampfdestillat aus demselben (78%)	"	989,5	540	1,49	13,5
VII-17	23	Dampfdestillat aus Paraffingatsch von Herbert Green (91 %)	"	104,5	540	1,44	13,5
VII-20A	24	Paraff. aus Conc.-Furfurol-Raff.	"	176	540	1,47	13,5
VII-27	25	Paraffingatsch aus dem Fischer-Vorf.	"	118,9	540	1,40	14,2
VII-32	26	Benzin (Gasol) aus dem Fischer-Vorf.	"	103	560	1,50	13,8

E. N. VERSCHIEDENEN AUSSANGSSTOFFEN

Stk.	Dampf	Unveränd. pro Durchgang	Spalt-Ausbeute			Eigenschaften des Spaltbenzins			
			Gew. %			Siedep. °C	d ₄ ¹⁵	Brenn- wert	A ₈ P. °C
Stk.	Gew. %	Gew. %	Gas	Benzin	Rückstand				
5	6,1	45,7	35	35,5	20,5	200	0,761	139	
9	6,0	35,0	29	37	34	200	0,759	134	
5	6,8	-	27	35	38	200	0,770	131	
9	6,1	21,5	27	38,5	34,5	200	0,755	128	
95	7,2	52,1	26	46	28	275		99	
0	6,4	21,6	39	37	33	200	0,730	125	
0	6,1	22,1	23	65	12	300	0,792	82,3	
5	7,0	21,3	28	61	11	300	0,793	87,4	
4	7,0	37,7	31	62	7	300	0,791	86,5	
6	7,6	11,3	30	40	30	220	0,778	118	
1	6	22,2	37	57	6	300	0,762	101	
9	6,1	64,7	36	45	19	300	0,793	86,7	39,2
36	6,5	37,7	43	42	15	300	0,787	94,3	31,0
35	7,2	38,1	43	47	10	300	0,775	101	34,2
35	7,5	41,6	40	44	16	300	0,772	99,2	40,4
33	7,3	35,0	38	48	14	300	0,783	105	43,2
37	7,0	42,4	35	50	15	300	0,776	84,6	45,0
37	7,1	40,6	38,5	48,5	13	300	0,775	91,2	44,0
39	6,8	42,6	43,5	43,5	13	300	0,745	121	42,4
58	6,3	47,8	37	42	21	300	0,764	111,5	34,2
56	7,3	44,3	35	53	12	300	0,762	112,5	38,0
40	6,8	67,2	28,5	22	51,5	300	0,799	105	18,7
33	7,6	52,9	43,5	48	8,5	300	0,748	120	41,6
50	10,1	31,3	38	50	12	280	0,756	110	40,6
32	10,1	20,4	24	62	14	280	0,755	108	44,4
50	13,3	27,4	23	58	19	280	0,806	87,5	28,9
47	13,2	41,3	14	35	51	300	0,786	97,1	42,1
49	13,5	50,0	27	55	18	280	0,775	97,4	44,2
44	13,5	30,7	23	64	13	315	0,776	101	37,8
47	13,5	32,0	25	58	17	315	0,767	103	45,5
40	14,2	18,3	37	60	3	270	0,738	115	42,2
50	13,8	22,2	46	54	0	208	0,715	128	36,6

Das Spaltbenzin
enthält etwa 17 %
Gew. % Paraffin, aus
dem Ausgangsstoff
abgetrennt.

POLYMERISATIONS											VERSUCH
Nr.	Ausgangsstoff	Spalt- versuch	Spaltbenzin	Siede- bereich	d ₁₅ ⁴	SG	A.P. C	Vorraffination			Polymer ICI ₃ No. 1
								AlCl ₃ g/l	Temp. C	Zeit Std.	
2	Am. Pacura P.O.D.	III-28		-200°	0.758	134	-	5	42-51	6	5
1	Salik-Papen-P.O.D.	III-28		-200°	0.770	131	-	5	45	6	5
1		III-30		-200°	0.758	126	-	5	46	6	5
3	Am. P.O.D. + BP-Paraffin	III-40		-200°	0.739	125	-	-	-	-	5
3		III-48		-300°	0.782	82,3	-	-	-	-	5
4	-Kuchen	III-50		-300°	0.781	86,5	-	-	-	-	5
5	Filterool + 4% BP-72-Paraffin	III-45		-225°	0.778	118	-	5	60	6	5
12	-72-Paraffin	III-86		100-300°	0.760	94,5	51,6	-	-	-	4
6	Wood-River-Vaseline	III-88		-300°	0.783	86,7	39,2	-	-	-	5
7	Wisches Sprühoel	VI-1		-300°	0.787	94,3	31,0	-	-	-	4
8	Wisches Sprühoel	VI-3 A		-300°	0.776	100,8	34,2	-	-	-	4
9	-Kuchen	VI-8		-300°	0.772	99,2	40,4	-	-	-	4
10	-Kuchen	VI-8 A		-300°	0.783	104,6	43,2	-	-	-	4
11	-Kuchen	VI-10 A		-300°	0.776	84,5	45,0	-	-	-	4
Folgende Polymerisationen wurden unter gleichbleibender Temperatur ausgeführt:											
14	Paraffingatsch aus Cond.-Rückstand	VI-22		100-300°	0.780	98,7	40,2	-	-	-	4
16	Salik Nr. 1 und Nr. 2	VI-21		100-300°	0.812	97,4	24,1	-	-	-	4
17	Wachparaffin Nr. 1 und Nr. 2	VI-20 A		100-300°	0.781	104,0	48,2	-	-	-	4
18	Am. Paraffinkuchen	VII-9 A		-280°	0.758	110,2	40,8	-	-	-	4
19	Am. paraff. Pacura P.O.D.	VII-19 A		-280°	0.806	87,5	28,9	-	-	-	5
21	Abdest. Wood-River-Vaseline	VII-16 A		-290°	0.776	101,0	37,8	-	-	-	5
		VII-16 A		-220°	0.742	127,5	25,8	-	-	-	5
23	Abdest. Paraffingatsch von H. Green	VII-17		-220°	0.752	124,4	25,4	-	-	-	5
24	Paraff. aus Cond.-Furterol-Raffinat	VII-26 A		-315°	0.767	102,8	45,5	-	-	-	4
		VII-26 A		-220°	0.742	126,0	30,4	-	-	-	4
25	Paraffingatsch a.d. Fischer-Verfahren	VII-27 A		-270°	0.738	115,4	42,2	-	-	-	4
26	Wessel (Dieselool) a.d. Fischer-Verf.	VII-32 A		-200°	0.715	128,2	38,0	-	-	-	4
		VII-32 A			0.715			-	-	-	4

x) Auf die Olefine in Spaltbenzin berechnete Ausbeute; sie enthält 17 Gew.% Paraffine aus dem Ausgangsstoff.

S
VERSUCHE

Polymerisation			Ausbeute, Gew. %			Synthetisches Öl									
ICI, No. 1	Temp. °C	Zeit Std.	Kopf- gewicht	auf Kopf- sch.	auf Spalt- benzin	1-50	S.O. 210 F. 98,89 °C	V.l.	Con- rad- son	Flam- punkt °C	Farbe (Un.)	d ₁₅ /4	Bellmann-Versuch xx)		
													Verdampf. % C in Verloht	% C in Rückstand	Asphalt f. Rückst.
6	80	1,5	95,0	79,2	44,0	10,1	-	99	0,05	180	-	-	47,7	1,0	18,2
5	80	6	89,0	72,7	40,0	10,5	-	90	0,05	180	-	0,871	44,4	0	2,3
6	80	13	89,0	76,8	49,0	10,6	-	97	0,03	185	-	-	47,0	0,4	13,3
5	80	6	77,9	85,4	66,5	10,4	73	103	0,02	168	1,5	0,885	40,0	0	Spuren
6	80	3	70,7	77,0	61,3	10,4	-	100	0,17	192	2	0,875	38,5	0	3,6
5	80	3	74,4	84,3	62,8	9,9	-	117	0,34	188	34	0,869	40,0	0	Spuren
4	80	3	81,6	68,6	39,1	9,2	86	91	-	154	-	-	48,0	0	4,5
4	100	2	73,0	-	-	11,0	84,9	122	0,12	238	1,540	0,858	-	-	-
5	100	3	79,4	73,9	58,7	11,6	77,7	97	-	-	3,54	0,889	-	-	-
4	80	3	88,8	75,8	67,1	9,1	70,3	96	0,22	177	-	0,887	-	-	-
4	80	3	86,1	70,0	68,0	10,9	77,4	103	0,19	177	-	0,881	-	-	-
4	80	3	80,3	84,8	73,0	10,9	79,0	114	0,23	168	-	0,870	-	-	-
4	80	3	86,6	89,5	72,3	10,9	82,9	117	0,17	169	-	0,865	-	-	-
4	80	3	89,3	88,3	69,3	10,1	73,7	108	0,23	172	-	0,874	-	-	-
4	100	2	87,8	74,2	65,2	11,0	81,4	108,5	0,19	199	54	0,878	SAM-Oxydationsversuch Vlasko.-Einheit Gasbottle- 100°F (37,78°C) Verkohlungszeit vor nach Vorh vor nach Zug.		
4	100	2	87,0	64,6	55,7	10,1	59,1	82	0,80	180	> 8	0,808			
4	100	2	78,4	91,7	64,0	10,3	82,5	125	0,18	235	3,5	0,856			
4	85	2	83,0	76,8	67,7	9,7	70,2	119	0,05	204	1,5-	0,869	1,09	3,52	3,23 0,14 1,06 0,02
			82,0	87,5	59,4	12,9	87,6	111	0,07	243	1,5	0,860	1,50	4,07	2,71 0,16 0,03 0,77
6	100	4,5	85,4	55,2	47,1	11,5	70,4	58	0,28	202	34	0,804	-	-	-
6	70	4	77,3	70,9	55,2	21,9	117	100	0,21	257	2-	0,881	2,85	7,38	2,58 0,32 1,29 0,97
			4 Penna E.S. (80:20)			23,6	122	101	0,34	246	3,5-	0,882	-	-	-
6	70	6	73,8	58,8	47,0	24,8	121	92	0,09	277	1,5-	0,875	3,34	9,42	2,82 0,19 0,97 0,68
			4 Penna C.St. (80:20)			26,4	128,5	95	0,21	-	34	0,878	3,82	7,40	2,10 0,35 1,17 0,82
5	100	4,5	84,9	85,8	55,7	10,8	72,0	82	0,09	216	2-	0,879	-	-	-
4	100	4	81,4	68,3	54,0	15,2	98,8	110	0,23	266	2	0,869	1,85	4,30	2,33 0,21 1,11 0,90
			4 Penna E.St. (80:20)			17,9	104	107	0,39	268	3,5-	0,874	2,15	4,38	2,04 0,34 1,26 0,92
4	100	4	81,2	80,2	49,9	14,6	89	99	0,08	254	1,5	0,868	1,81	4,74	2,81 0,16 0,90 0,74
			4 Penna E.St. (80:20)			17,3	97	99	0,33	254	3-	0,873	2,13	4,85	2,28 0,31 1,24 0,93
4	80	3,5	80,3	73,8	57,3	13,2	91	118	0,04	263	14	0,850	1,46	3,16	2,16 0,06 0,34 0,28
			4 Penna E.St. (80:20)			15,2	98	113	0,20	268	3-	0	1,75	3,17	1,82 0,24 0,81 0,57
4	70	4	85,3	59,1	49,8	14,9	92,8	108	0,04	249	14	0,854	1,73	5,03	2,91 0,06 0,49 0,43
			(59,8) x)												
4	80	4	85,1	89,4	59,1	13,1	106	108	0,02	241	1-	0,856	2,16	8,25	2,89 0,07 0,37 0,30
			(71,2) x)												

xx) 3 Stunden bei 250° C

Einfluss des Siede-Endes des B.P. Spalt-
Destillates auf die Eigenschaften des aus ihm
herzustellenden synthetischen Bright-Stocks

- 1 Conradson Wert
- 2 Ramsbottom Verkohlungs.
- 3 Erhöhung der Ramsbottom Verkohlungs während der B.A.M. Oxydation
- 4 Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit
- 5 Farbe (Union)

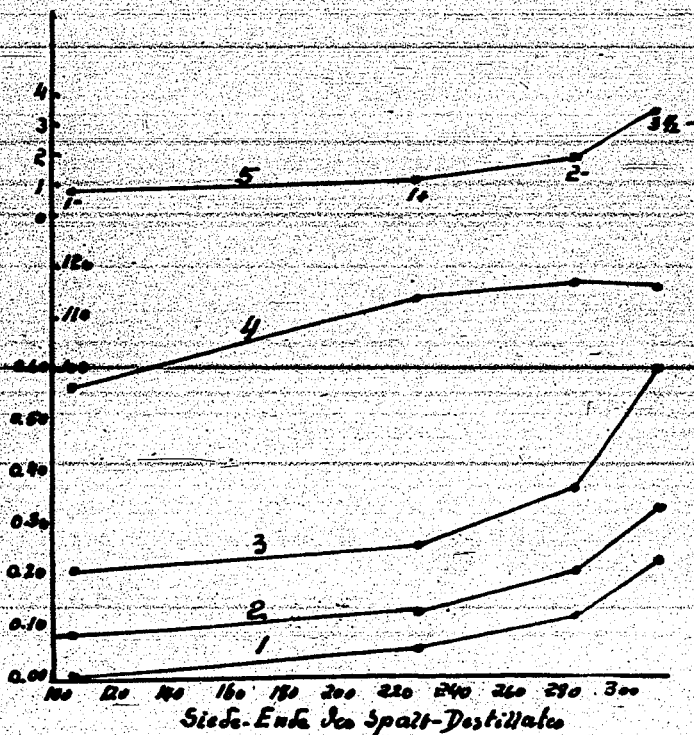
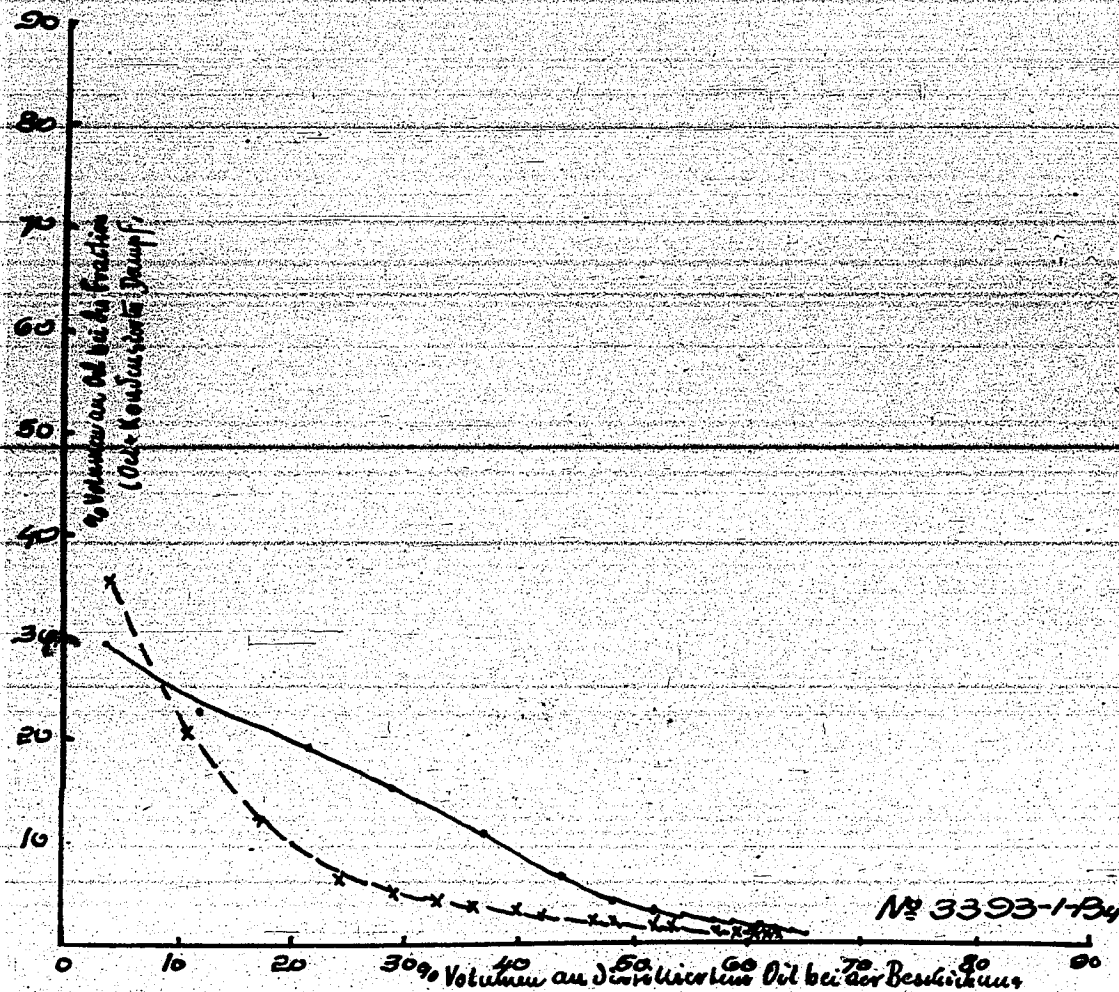


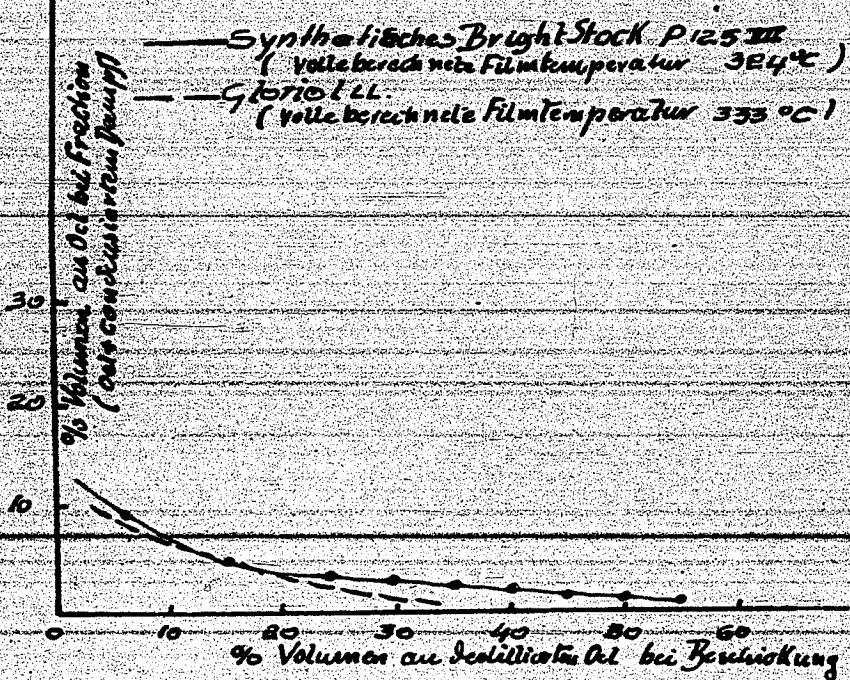
Fig. 2.

Analytische Dampf-Destillation

— L.C.T. Penna Bright Stock T.M.C. 7466.
(Voll berechnete Filmtemperatur 299°C)
- - - Syntholines Brightstock P 110
(Voll berechnete Filmtemperatur 312°C)

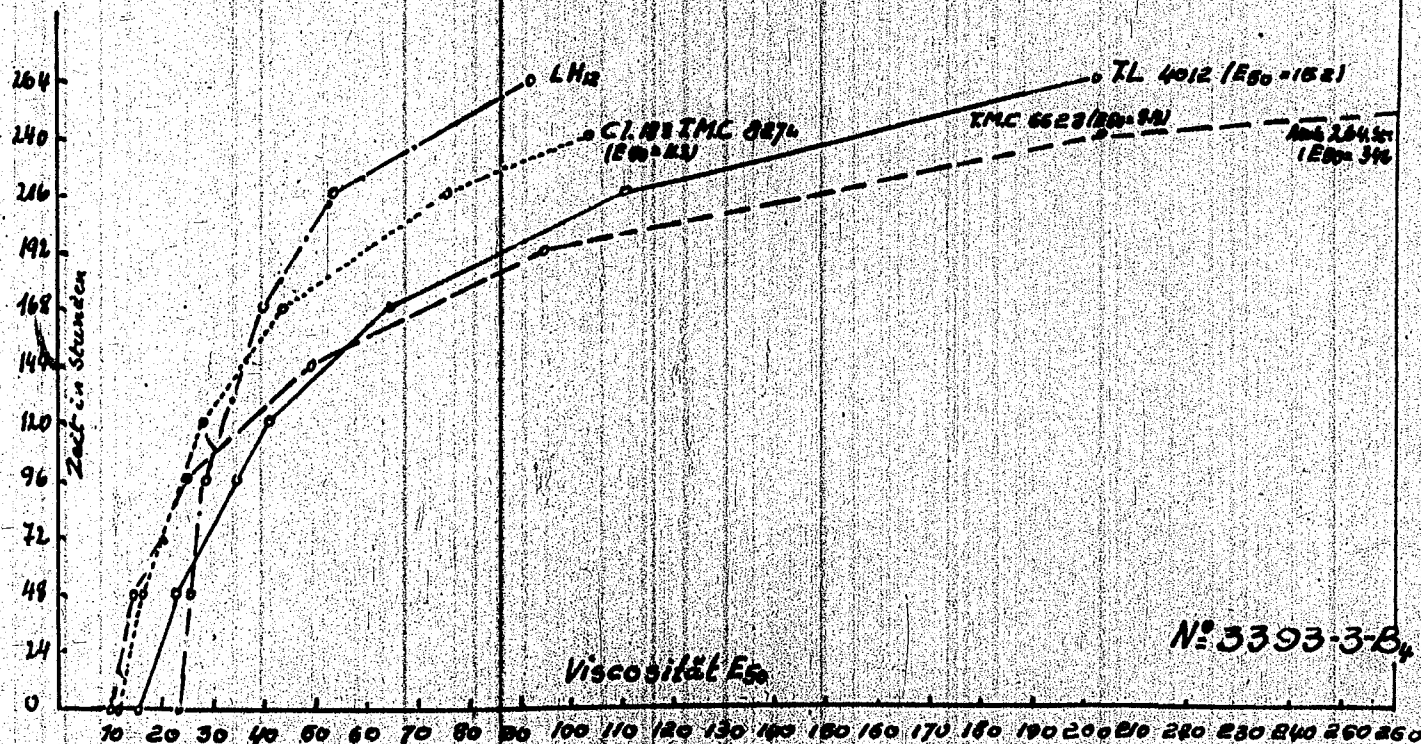


Analytische Dampfdestillation bei 350°C



Potenzielle Erhöhung von Es

	LH ₁₂	TMC 6623 (Es ₀ =92)	TL 4012 (Es ₀ =152)	CT 102 (Es ₀ =112)
Erhöhung nach 120h	40%	260%	170%	151%
„ „ 216	131%	1398%	630%	575%
„ „ 240	298%	1940%	224%	820%
Benutztes Öl	Synthisches Öl alter Beschaffenheit			Syn. Öl neuer Beschaffenheit



In der Praxis wird die Herabsetzung der Umwandlung pro Durchgang durch die Tatesche beeinträchtigt, daß es unwirtschaftlich ist, wiederholt die gemischte Beschickung zu verdampfen und auf die Spalttemperatur zu erhitzen. Es ist praktisch nicht durchführbar, die für diese Zwecke benötigten Wärmemengen zurückzugewinnen. Eine der größten Schwierigkeiten bei der Spaltung paraffinischer Ausgangsstoffe in der Dampfphase besteht darin, das Beschickungsgut in die Dampfphase zu bringen, ohne daß eine Spaltung einsetzt. Durch Erhöhung der Drucke werden diese Schwierigkeiten noch vergrößert, so daß in dieser Beziehung der Druck-erhöhung Grenzen gesetzt sind. Jedoch aus 100 % paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wenn auch der Fischerane

C). BEZIEHUNG ZWISCHEN DEM AUFBAU DES BESCHICKUNGSGUTES UND DEN SPALTBENZINEN

Im Bericht Nr. 5180 wurde bereits erwähnt, daß die Beschaffenheit des Beschickungsgutes, das gespalten

werden soll, von äußerster Wichtigkeit ist. Ein Vergleich des erwähnten Verfahrens mit anderen willkürlichen Werte für den Gegendruck haben

zwischen weißen Balken Paraffinen (100 % festes Paraffin) und Paraffingatsch aus dem Fischer-Verfahren (ungefähr 15 % festes Paraffin), die sich in jeder Beziehung beide als besonders gute Ausgangsstoffe erwiesen (Viskositäts/Temperatur-Abhängigkeit des synthetischen Oeles etwa 120), läßt klar erkennen, daß ein hoher Gehalt an festem Paraffin (bestimmt nach Holde oder dem S.A.M.-Buch^{*)}) nicht das einzige Maß für die Verwendbarkeit des Beschickungsgutes ist, sondern daß auch noch die Beschaffenheit der Ölbestandteile in Rechnung gezogen werden muß. Nach den aus einer Ringanalyse beider Ausgangsstoffe gewonnenen Daten bestehen sie jedoch aus 100 % paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wenn auch der Fischersche Ausgangsstoff einen besonders hohen Prozentsatz an niedrig schmelzenden und flüssigen Paraffinen enthält, die in der Dampfphasenspaltung eine Spaltbenzin mit praktisch 100 %

^{*)} Es ist dabei zu beachten, daß diese und die auf Seite 18 erwähnten Verfahren nur äußerst willkürliche Werte für den Paraffingehalt geben.

Olefin ergeben, genau so wie die höher paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Der Fischersche Ausgangsstoff kann jedoch als Ausnahme betrachtet werden, da gewöhnlich die beligen Bestandteile eines natürlichen, paraffinischen Ausgangsstoffes einen mehr ringförmigen Charakter tragen. So enthält z. B. rumänisches, paraffinisches Pacura P.O.D. (Nr. 19 in der Aufstellung im Anhang 2) mit einem festen Paraffingehalt von 22% (Schwarz und Huber [†]) ¹⁰ aufweisen, in der 10% Kohle in aromatischer Ringstruktur, aliphatisch 24% Olefin und naphthenischer Ringstruktur und 66% Kohlenwasserstoff paraffinischer Struktur, finden (sich) und die aus ihnen gewonnenen Spaltbenzine ergeben bei der Polymerisation ein synthetisches Öl mit einer Viskositätszahlhöhe von nur 56, gen. Dies geschieht wahrscheinlich auf Grund der Einvergleiche der Analysen verschiedener Spaltstoffe mit den Analysen der aus ihnen gewonnenen Anteile in den Spaltstoffen. Unterschiedliche Ringgehalt der

[†]) Es ist dabei zu beachten, daß diese und die auf Seite 18 erwähnten Verfahren nur äußerst willkürliche Werte für den Paraffingehalt geben.

Spaltdestillate hat ergeben, daß reines Paraffin bei der Spaltung in der Dampfphase ein Spaltbenzin ergibt, das praktisch ausschließlich aus aliphatischen Olefinen besteht und aus denen sich die einzelnen Olefine durch Fraktionsdestillation ausscheiden lassen. Es werden also durch die Spaltung keine ringförmigen Kohlenwasserstoffe gebildet. Andererseits ergeben Spaltstoffe, die bei der Ringanalyse aromatische oder naphthenische Ringe aufweisen, in der Dampfphase gewonnene Spaltbenzine, die weniger aliphatische Olefine enthalten, während sich an ihrer Seite ringförmige Kohlenwasserstoffe und/oder Diene finden (siehe unten). Es ist auffällig, daß sich diese ringförmigen Bestandteile hauptsächlich bei den höchsten Fraktionen der Spaltdestillate zeigen; dies geschieht wahrscheinlich auf Grund der höheren Wärmebeständigkeit und des weniger schnellen Aufbrechens der Moleküle der ringförmigen Bestandteile in den Spaltstoffen. Unterschiede im Ringgehalt der Spaltstoffe sind aus diesem Grunde am auffälligsten in

den höchsten Fraktionen der entsprechenden Spaltdestillate, was aus der untenstehenden Aufstellung klar hervorgeht.

OLEFINGEHALT DER SPALTENZIN-FRAKTIONEN

QUALITÄTSGUTEN ERGEBNIS 220 UND 300° C

Beschickungsgut	d ₄ ²⁰ des Beschickungs-gutes	Gew. % an Olefinen in der Fraktion		
		bis zu 160° C	160 - 220° C	220 - 300° C
Ausgangsstoff				
Weiches Sprühoel	0,824	91	79	51
Hartes Sprühoel	0,810	94	88	51
A-Kuchen	0,802	94	85	53
ABC-Kuchen	0,801	93	87	57
C-Kuchen	0,794	96	92	66
B-Kuchen	0,791	100	94	71
BP-Paraffin 7-2	0,774	100	100	100

in Paraffin

und Olefin

Struktur

Bei den Fraktionen bis zu 160° C schwankt der

Olefingehalt nur zwischen 91 und 100 % für die verschiedenen

Ausgangsstoffe; in der Fraktion von 220 - 300° C von

zwischen dem Aufbau des Beschickungsgutes von 51 bis 100 %.

In der obenstehenden Aufstellung sind die

Fraktionen 220-300° C, die aus ihm erzielt wurde, zu erkennen.

Ausgangsstoffe entsprechend dem Abfallen ihrer spezifischen

Gewichte angeordnet, womit bei Beschickungsgut gleicher

Abschnitt III-C und IV-C) die höheren Olefine

Herkunft der fortschreitenden Geeignetheit zur Olefin-

herstellung entsprochen wird.

Da das obere Fraktionen frei von ringförmigen Bestand-

Vollkommene Ringanalysen wurden von einigen

teilen sein müssen.

der 220-300°C-Fractionen vorgenommen und mit den Ringanalysen der entsprechenden Ausgangsstoffe verglichen.

die auf RINGANALYSEN DER AUSGANGSSTOFFE UND DER
AUFSTELLUNG SPALTFRAKTIONEN ZWISCHEN 220 UND 300° C

Aliphatischer und Auszugsstoff	Weiches Sprühoel		B-Kuchen		BP-Paraffin 7 Z	
	Ausgangs- stoff	220 - 300° C Frak- tion	Ausg.- Stoff	220 - 300° C Frak- tion	Ausg.- Stoff	220 - 300° C Frak- tion
% C in aromat. Struktur	6	13	3	3	0	0
% C in naphthen Struktur	14	25	4	9	0	0
% C in Paraffin- und Olefin- struktur	80	62	93	88	100	100

Aus dieser Aufstellung ist sehr klar die Beziehung zwischen dem Aufbau des Beschickungsgutes und der Spaltfraktion 220-300°C, die aus ihm erzielt wurde, zu erkennen. Sie enthalten austreten (siehe Abschnitt II).

Da darüberhinaus aus verschiedenen Gründen (siehe Abschnitt III-C und IV-C) die höheren Olefine außerordentlich geeignet darstellen, ist es umso wichtiger, daß die oberen Fraktionen frei von ringförmigen Bestandteilen sein müssen.

Soweit die Beziehung zwischen dem Aufbau des

Ausgangsstoffes und dem Spaltbenzin in Frage kommt, muß

die Aufmerksamkeit erneut auf das Auftreten bestimmter,

auffallender ungesättigter Bestandteile (wahrscheinlich

aliphatischer und cyclischer Diene) in den niedrigeren

Ausgangsstoff

Fraktionen einiger Spaltbenzine gerichtet werden. Es steht

beinahe fest, daß diese Bestandteile entstehen durch

die Spaltung der naphthenischen Bestandteile, die bei

einigen Rohölen auftreten. Eine mengenmäßig bestimmte

Beziehung hat sich nicht herausgestellt. Die Anwesenheit

der erwähnten Bestandteile wurde zurückgeführt auf

bestimmte Schwierigkeiten, die stets bei der Polymerisation

von Spaltbenzinen aus Ausgangsstoffen, die naphthenische

Ringe enthalten, auftreten (siehe Abschnitt II).

Der wünschenswerte Aufbau der Ausgangsstoffe

wird in Abschnitt II und VI (Ergebnisse mit technischen

Ausgangsstoffen) gegeben.

	Helik	Dampf	Dampf	Par.	Paraffin
	27	27	25	19	24
	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
	12,6	13,5	12,0	12,5	12,4
	5,4	5,2	5,7	6,4	5,4
	2,0	1,8	1,3	1,2	1,8
	0,5	1,7	2,4	2,1	2,5
	1,2	1,7	12,2	5,7	10,1
	2,2	-	2,9	0,1	-
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	60,3	55,2	55,3	53,0	56,9

Aufstellung 3

VOLLSTÄNDIGER AUFBAU IN GEW.% DES SPALTGASES

in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen bestehend

LEINIGER AUSGANGSSTOFFE

und erhalten praktisch reinen Paraffinstoff für seinen

Ausgangsstoff	Balik Papan Schwitz-paraffin	Dampfdest. aus Wood River Vaseline	Dampfdest. aus Herbert Green's Paraff. gatsch	Par. Pacura P.O.D.	Paraffin aus La Concepc. Furfurol raffinat
Nr. in der Aufst. d. Ausg.St.	27	21	23	19	24
Gew.% des Gases:					
Wasserstoff	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Methan	5,9	6,8	6,3	11,5	6,6
Athan	12,6	13,5	13,0	12,5	12,4
Athen	28,3	23,7	22,9	21,0	24,8
Propan	5,4	5,2	5,7	6,4	6,4
Propen	21,6	21,9	21,5	21,0	20,7
Butane	2,0	1,8	1,3	1,9	1,8
n-Butene	9,9	7,9	8,5	7,3	8,9
Isobuten	0,5	1,7	2,4	3,7	2,5
Butadiene	3,2	2,6	3,1	2,4	3,1
Pentene	7,4	14,7	12,2	6,4	10,1(+Hexen)
Pentane	0,8	-	-	0,7	2,6(+Hexan)
Hexene	2,2	-	2,9	5,1	-
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Athen + Propen + Butene	60,3	55,2	55,3	53,0	56,9

die Polymerisation ge D) SPALTGASE

In der Dampfphase gewonnene Spaltgase bestehen in der Hauptsache aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und enthalten praktisch keinen Wasserstoff. Ihr Aufbau schwankt etwa:

Ungesättigte Bestandteile: 55-70% a/Vol.

Gesättigte Isobuten gebildet: 45-30% b/Vol.

In Aufstellung 3 wird für vier Spaltgase der vollständige Aufbau gegeben. Es wird ersichtlich, daß die Menge an Äthen + Propen + Buten (Olefine, die zur Polymerisation verwandt werden können) stets etwa 55

Gewichtsprozent des Spaltgases ausmacht. Bei einer Gas-

erzeugung von, sagen wir, 30 Gew.% bedeutet dies also

16,5 Gew.% des Ausgangsstoffes.

Es ist ebenfalls wichtig, festzustellen, daß das Verhältnis zwischen ungesättigten und gesättigten Bestandteilen bei den höheren Bestandteilen erfreulicherweise weit günstiger ist. Dies ermöglicht die Abscheidung einer stark ungesättigten C₃-oder C₄-Fraktion, die für

die Polymerisation geeignet ist.

Der Prozentsatz an Isobuten ist im allgemeinen gering, und es hat sich herausgestellt, daß er mit dem Gehalt

an naphthenischen Ringen im Ausgangsstoff parallel läuft

mit Ausnahme des Paraffins, das dem La-Concepcion-Furfurol-Ausgangsstoffes:

raffinat entstammt. Praktisch wird aus dem Balik-Papan-

Schwitzparaffin kein Isobuten gebildet. Butadiene tritt

jedoch in allen Gasen auf, und sein Prozentsatz schwankt

kaum merkbar; dasselbe trifft zu auf Athen, Propen und

die gewöhnlichen Butene.

Der Gehalt an Butadienen, bezogen auf den Aus-

gangsstoff, ist am höchsten bei den harten Schwitzparaffinen

(1,12 % Gew.). Einer der Gründe hierzu ist die verhält-

nismäßig hohe Ausbeute an Spaltgasen bei der Spaltung

dieser Ausgangsstoffe (35 Gew. %).

Butadiene ist deswegen ein wichtiger Bestandteil

der C₄-Fraktion; dies ist zu berücksichtigen bei der

Verarbeitung dieser Fraktionen.

Ausgangsstoff	Balik-Papan Schwitz paraffin	Paraffin aus La Concept. Furfurol raffinat	Dampf- dest. aus Wood River Vaseline	Dampf- dest. aus Herbert Green's Paraff. gatsch	Par. Pacura P.O.D.
Nr. in der Aufst. d. Ausgangsstoffe	27	24	21	23	19
<u>Aufbau des Ausgangsstoffes:</u>					
% C in aromat. Struktur	0	0	1,5	0	10
% C in naphthen. Struktur	0	7	8,5	14	24
% C in Paraffin- ketten	100	93	90	86	66
% Isobuten in C ₄ -Fraktion	3,7	15,1	12,0	15,1	24,2
% Isobuten an Ausgangsstoff	0,17	0,62	0,46	0,55	0,85
% Butadiene in C ₄ -Fraktion	21,7	18,8	18,4	19,5	15,7
% Butadiene an Ausgangsstoff	1,12	0,78	0,70	0,71	0,55

Auf Grund Der Verfasser kann verschiedene Schlüsse, so

weit als das Schema der Spaltreaktionen in Frage kommt,

aus dem Aufbau des Gases ableiten. Die gesättigten Kohlen-

Wasserstoffe im Gas bestehen zur Hauptsache aus Methan

und Äthan, während der Propangehalt verhältnismäßig

geringer ist als der Gehalt an beiden vorerwähnten (etwa

5 Gew.-% des Gases), auf das Volumen des Gases bezogen,

und der Butangehalt auf höchstens 1 % des Volumens gelangt.

Es läßt sich auch erkennen, daß praktisch keine paraffinischen Kohlenwasserstoffe in den Spaltdestillaten vorhanden sind, so daß sich gesättigte Kohlenwasserstoffe fast ausschließlich im Gas befinden. Deshalb besteht offensichtlich die erste Reaktion bei der Spaltung des Paraffinmoleküles in der Dampfphase im Abbrechen kleiner gesättigter Fragmente vom Ende der Kette, wobei ein hoch-molekulares Olefin zurückbleibt, das in der Länge abnimmt mit dem Fortschreiten der Spaltung, während es ungesättigte Fragmente absplittert.

Wird in der Flüssigkeitsphase gespalten, dann tritt das erste Aufbrechen mehr in der Mitte des Molekulars auf.

Auf Grund dieser Tatsache bilden sich niedrigere Paraffine, die in den Bereich der Benzine kommen und dabei ein ten Spaltbenzin hervorbringen mit einem weniger reichen Olefingehalt, wennung linke. Diese Verhandlung bebildet