

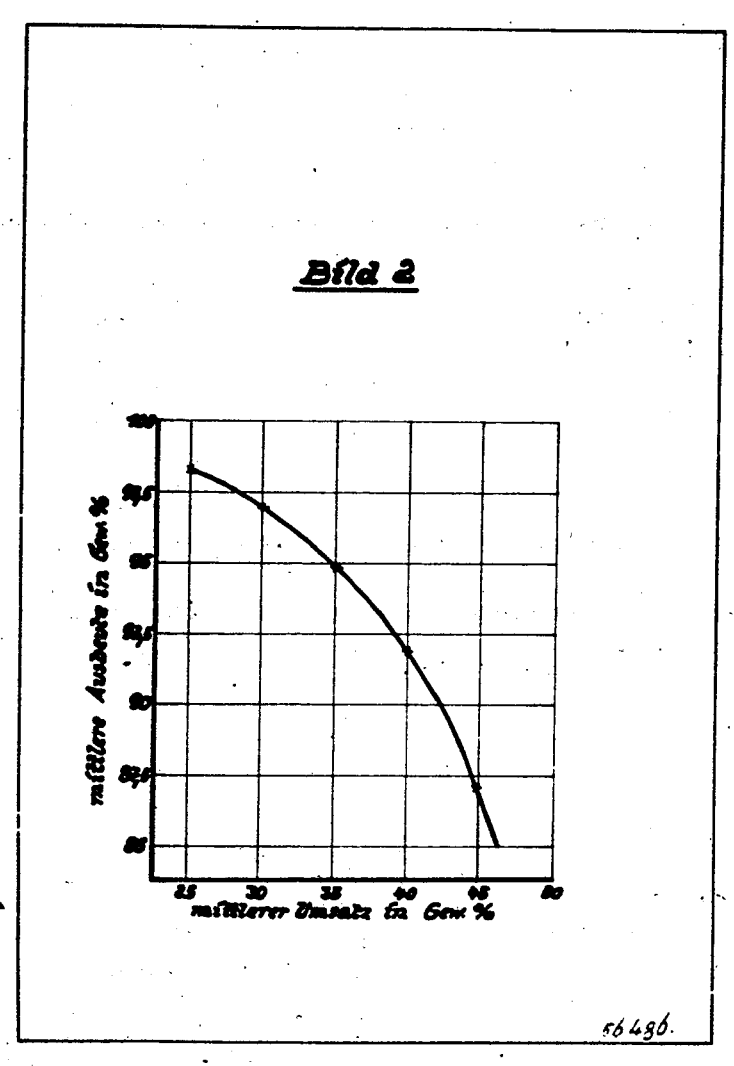
ser Verunreinigungen schnell ansteigt. Dagegen stören niedere gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht, sondern verhalten sich praktisch wie Inerte. Ein geringer Olefingehalt bis zu 0,4 % dagegen wirkt sich insofern günstig aus, da der Kontakt schneller anspringt. Mit einem völlig olefinfreien Butan springt der Kontakt erst allmählich an. Wir folgerten daraus, daß die organischen AlCl_3 -Molekülverbindungen, die den Kontaktschlamm bilden, aktiver als AlCl_3 als solches sind. (Diese Annahme fand im halbtechnischen Ofen eine sehr schöne Bestätigung, wo genaue Temperaturmessungen zeigten, daß die Hauptreaktion in der Grenzschicht zwischen Füllkörper und dem eingefüllten AlCl_3 stattfindet.) Während der Reaktion werden dann laufend Olefine durch Spaltreaktionen gebildet, die durch Bildung weiterer Molekülverbindungen mit dem AlCl_3 dafür sorgen, daß der Kontakt aktiv bleibt, auch wenn das Butan jetzt völlig olefinfrei wäre. Da durch die Bildung dieser Molekülverbindungen jetzt dauernd AlCl_3 verbraucht wird, besteht, wie schon betont, eine Hauptforderung darin, nur Spuren von Olefinen im Eingangsprodukt zuzulassen. Da höhere Kohlenwasserstoffe, der größeren Kettenlänge entsprechend, sehr viel leichter gespalten werden, so vermeidet man sie ebenfalls bis auf einen Gehalt von höchstens 1 % im Eingangsprodukt. Bezüglich des Wassergehaltes im Eingangsprodukt gilt Ähnliches. 0,02 - 0,03 % Wasser im Eingangsbutan wirken sich nicht ungünstig aus. Bei höheren Wassergehalten nimmt auch hier der Kontaktverbrauch schnell zu. Mehrere Versuche mit durch P_2O_5 völlig vorgetrocknetem Butan zeigten dagegen eine deutliche Umsatzerniedrigung. Korrosion durch Wasser mit der HCl wurden in den kleinen Versuchsofen nie beobachtet, da in reiner Gasphase gearbeitet wird. (Weiteres über die Korrosion folgt in der Beschreibung der halbtechnischen Anlage.)

Eine Hauptfrage, deren Lösung erst im halbtechnischen Ofen gelang, bestand darin, inwieweit sich die aus den Verbrennungswärmen errechnete Wärmetönung von 1,2 Cal/Mol, im praktischen Betrieb bei Verwendung technischer Aggregate auf den Wärmehaushalt im Ofen auswirkt. Auch diese Frage wird bei der unten folgenden Beschreibung der halbtechnischen Anlage eingehend erörtert.

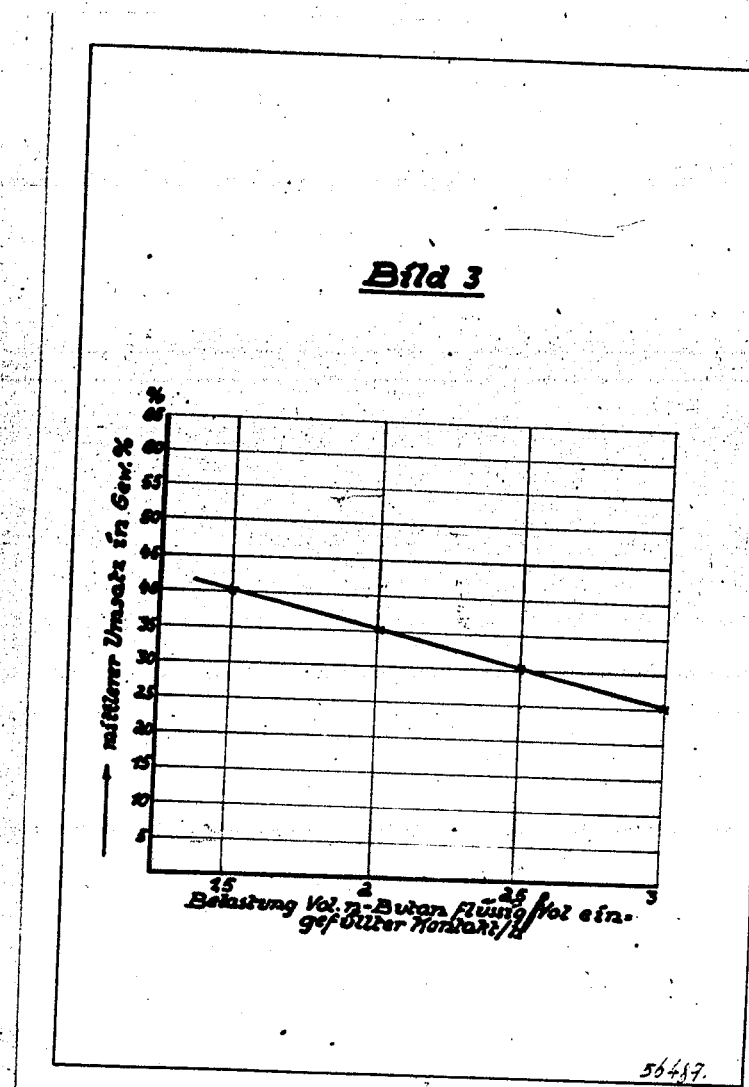
4) Ergebnisse der n-Butanisomerisierung mit AlCl_3

a) Umsatz und Ausbeute

Wir erzielten unter den aufgezählten Bedingungen einen mittleren Umsatz von 25 - 30 % und eine mittlere Ausbeute von 95 - 98 %.



In Bild 2 ist die Abhängigkeit der mittleren Ausbeute vom mittleren Umsatz aufgezeigt. Man erkennt, daß bei steigendem Umsatz infolge zunehmender Spaltreaktion die Isobutanausbeute fällt. Wir sprechen von einem mittleren Umsatz, da im Verlaufe einer Fahrperiode, durch allmähliches Verschwinden des Kontaktes bedingt, der Umsatz von seinem anfänglichen Höchstwert erst langsam und dann am Ende der Fahrperiode plötzlich schnell abklingt. Aus der Abhängigkeit der Ausbeute vom Umsatz ergibt sich die mittlere Ausbeute. Der Verlauf des wahren Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit ist in Bild 1 dargestellt. Wir sehen, daß der Umsatz in den ersten 17 - 18 Tagen von 35 % auf ca. 25 %, also um 10 % fällt, um dann schon innerhalb von 24 Stunden schnell um nochmals 10 % abzunehmen. Im praktischen Betrieb wird nur bis zum Beginn der plötzlich schnellen Umsatzerniedrigung gearbeitet und der Ofen dann neu mit AlCl_3 beschickt.

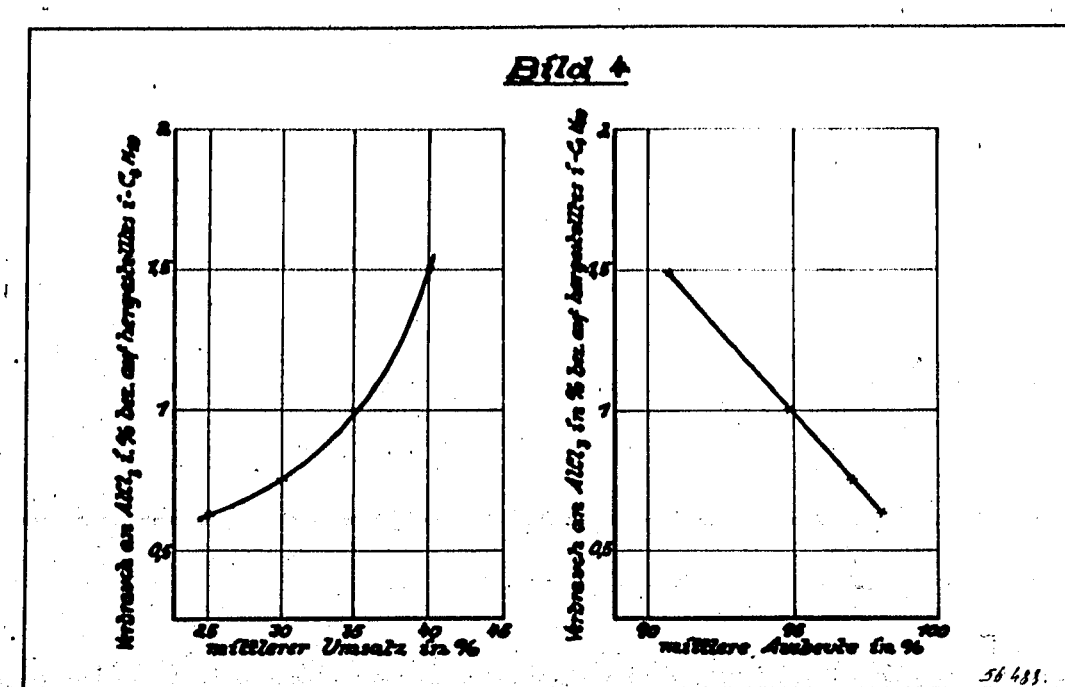


In Bild 3 ist die Abhängigkeit des mittleren Umsatzes von der Ofenbelastung graphisch dargestellt. Innerhalb des untersuchten Belastungsbereiches findet man, wie aus der Kurve hervorgeht, eine lineare Abhängigkeit. Als Nebenprodukt konnte im Ausgangsgas nur Propan nachgewiesen werden. Alle anderen Kohlenwasserstoffe werden durch das AlCl_3 festgehalten.

b) Der Kontaktverbrauch

Der Verbrauch an AlCl_3 liegt, falls obige Reaktionsbedingungen eingehalten werden, zwischen 0,65 und 1 %, bezogen auf hergestelltes i-Butan. In Bild 4 ist der AlCl_3 -Verbrauch in Abhängigkeit vom mittleren Umsatz und von der mittleren Ausbeute graphisch dargestellt.

Bild 4 siehe Rückseite



Während die Zunahme des $AlCl_3$ -Verbrauches mit größer werdendem Umsatz ansteigt, ist die Zunahme des $AlCl_3$ -Verbrauches mit fallender Ausbeute linear.

c) Der HCl-Verbrauch

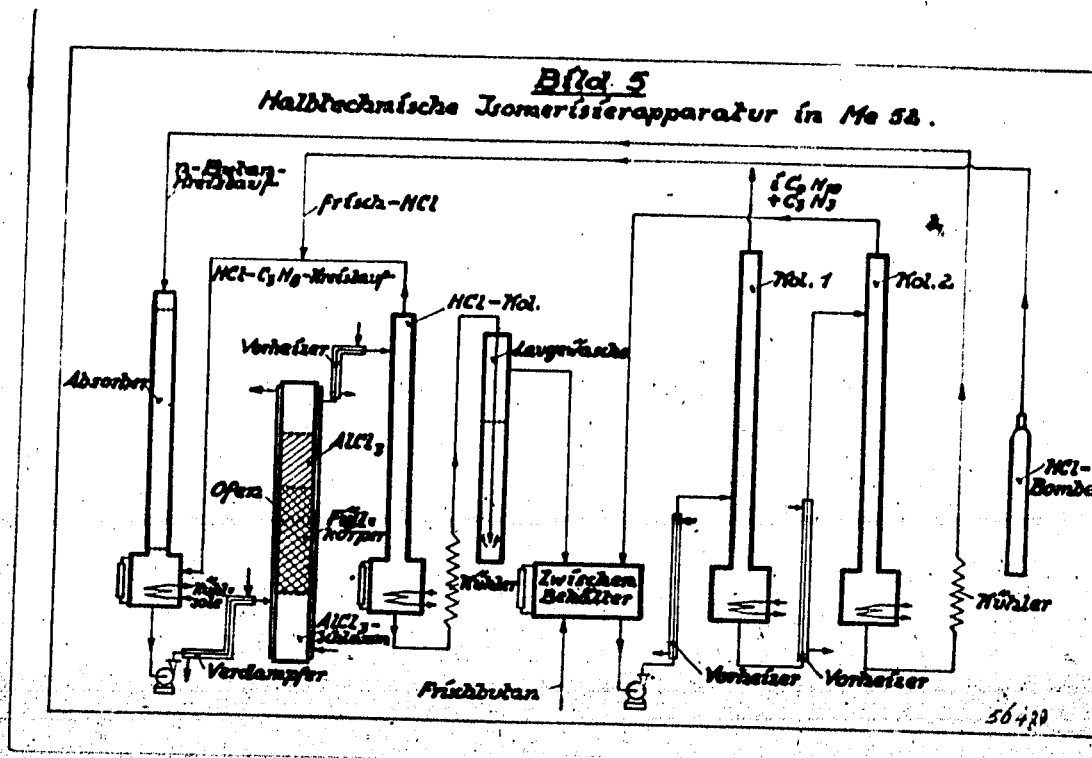
Der Verbrauch an HCl konnte erst in der halbtechnischen Anlage genau bestimmt werden, da die kleinen Versuchsofen nur im geraden Durchgang arbeiteten und daher ein einwandfreie Bilanz nicht zuließen. Der besseren Übersicht wegen, soll dieser Punkt aber schon hier und nicht erst bei der Beschreibung der halbtechnischen Anlage erörtert werden.

Der durch die periodische Ofenentspannung, durch Undichten, sowie durch einen nicht völlig chlorwasserstofffreien Sumpf der HCl-Kolonne eintretende HCl-Verbrauch liegt bei 0,1 Gew.%, bezogen auf hergestelltes Isobutan. Undichten lassen sich des leichten HCl-Nachweises wegen sehr gut feststellen, so daß also größere Verluste hierdurch nicht eintreten werden.

5) Beschreibung der halbtechnischen Anlage in Me 52 und deren Fahrweise

Die in den kleinen Versuchsofen erzielten günstigen Ergebnisse, sowie die geplanten AT-Projekte, veranlaßten uns Mitte 1940, eine halbtechnische Anlage in Me 52 zu errichten.

In Bild 5 (siehe Seite 9) ist die in Me 52 erstellte halbtechnische Anlage in ihrem letzten Entwicklungsstadium aufgezeigt. Sie gestattete einen stündlichen Durchsatz von 100 - 120 l n-Butan (flüssig). Zeitweise wurden 200 - 240 l/h Butan durchgesetzt.



Die Anlage bestand im wesentlichen aus folgenden Hauptteilen:

- Der Absorber, in dem die gewünschte HCl-Konzentration im Ofeneingangsprodukt eingestellt wurde.
- Der Isomerisierofen,
- Die HCl-Kolonne zum Abtrennen des HCl aus dem Ofenprodukt, und
- 2 Kolonnen, in denen Propan und Isobutan vom nicht umgesetzten n-Butan abgetrennt wurden.

a) Der Absorber

Im sogenannten Absorber wird ein aus dem Kopf der HCl-Kolonne kommender gasförmiger HCl-Propan-Kreislauf in flüssigem n-Butan, dem Sumpf der Kolonne 2 entnommen, bei 13 Atm. gelöst. Druck und Temperatur im Absorber bestimmen, konstanter i-Butan- und Propangehalt vorausgesetzt, das HCl-Kohlenwasserstoff-Verhältnis, da die HCl-Löslichkeit im Butan dem Druck direkt und der Temperatur indirekt proportional ist. Man kann also durch Änderung des Absorberdruckes oder durch Änderung der Absorbentemperatur jeden gewünschten HCl-Gehalt im Eingangsbutan einstellen. Die Regelung des Absorberdruckes erfolgt durch Zugabe von HCl, die Regelung der Temperatur durch Kühlung mit Sole. Meist wurde bei 13 Atm. und 25° Absorbersumpftemperatur gearbeitet, was einem HCl-Gehalt im flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch von 10 - 13 % entspricht.

b) Der Isomerisierofen

Das den Absorber verlassende Gemisch mit der mittleren Zusammensetzung 80 Gew.% n-Butan, 5 Gew.% i-Butan, 5 Gew.% Propan und 10 Gew.% HCl wird

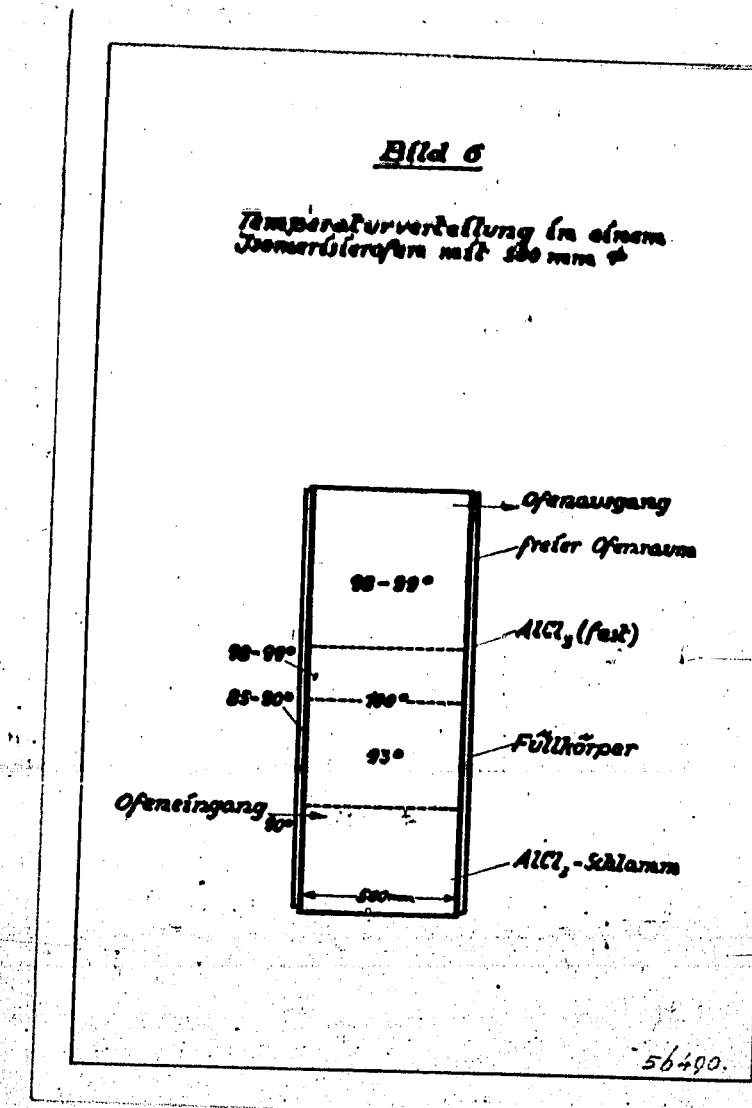
mittels einer Pumpe über einen Verdampfer in den Isomerisierofen eingespritzt und dabei auf den Ofendruck von 16 Atm. gebracht. Im Verdampfer wird das Gemisch vollständig verdampft und auf eine Temperatur von 90 - 95°, der Ofeneingangstemperatur gebracht. Der Ofen hat eine Länge von 5,5 m und einen Durchmesser von 25 cm; der gesamte Ofen ist zur besseren Wärmeisolation ummantelt. Der Ofenmantel wurde mit 85 - 90° heißem Wasser beschickt. Der Ofenraum ist eingeteilt

- 1.) in einen 1,5 m hohen Raum zur Aufnahme des $AlCl_3$ -Schlammes,
- 2.) in den 2 m hohen Füllkörperraum,
- 3.) in den 1 m hohen Kontaktraum zur Aufnahme des $AlCl_3$ und
- 4.) in den 1 m hohen über dem Kontaktraum liegenden sogenannten freien Raum.

Das während der Reaktion durch Bildung von organischen Molekülverbindungen flüssig werdende, aber noch aktive $AlCl_3$ fließt, wie in den Kleinversuchsofen, über die Füllkörper dem Einspritzprodukt entgegen und sammelt sich im Raum für den $AlCl_3$ -Schlamm. Der $AlCl_3$ -Schlamm kann, nun völlig inaktiv geworden, laufend abgezogen werden. Auch in der halbtechnischen Anlage wurden Versetzungen im Ofen selbst nie beobachtet. Da ein kontinuierliches Ersetzen des verbrauchten und abgezogenen $AlCl_3$ wegen der erheblichen technischen Schwierigkeiten eines notwendigen Schleusverfahrens nicht vorgesehen ist, ist nach einer bestimmten Zeit (ca. 18 - 24 Tage) kein festes $AlCl_3$ mehr vorhanden, welches Stadium am plötzlichen Absinken des Umsatzes zu erkennen ist. Der Ofen muß jetzt entspannt und neu mit $AlCl_3$ gefüllt werden.

Wie aus Abbildung 5 zu ersehen, wird unterhalb der Füllkörper, die von einem Rost getragen werden, eingespritzt. Die Hauptreaktion findet, wie durch Temperaturmessung festgestellt wurde, in der Grenzschicht zwischen Füllkörper- und $AlCl_3$ -Zone statt. Hier stellt sich durch die schwach exotherme Isomerisierungsreaktion (1,2 Cal/Mol) eine Temperatur von 100° ein, die oberhalb und unterhalb der Grenzschicht bis auf 95° abklingt. Wie schon erwähnt, sollen 100° wegen der einsetzenden Spaltreaktion nicht überschritten werden. Die Ofentemperatur läßt sich allgemein durch Änderung des Umsatzes regeln. Diese wird bewirkt

- 1.) durch Änderung der Eingangstemperatur,
- 2.) durch Änderung der Belastung und
- 3.) durch Änderung des i-Butangehaltes des Eingangsproduktes, da zwischen n-Butan und i-Butan ein reversibles Gleichgewicht besteht. Eine weitere Möglichkeit zur Regelung der Ofentemperatur hat man in der Änderung des Propangehaltes im Ofeneingangsprodukt. Hinsichtlich der geringen Wärmetönung der Isomerisierungsreaktion war zu erwarten, daß der Wärmehaushalt in Öfen mit größerem Durchmesser, also in technischen Aggregaten, ebenso leicht durch die oben aufgezählten Maßnahmen zu regeln und zu beherrschen ist. Trotzdem wurde zur letzten Klärung der Frage, ob wir Röhren- oder einfache Schachtöfen für die Produktionsanlagen wählen sollten, ein Versuchsofen mit 50 cm Durchmesser gebaut und an Stelle des Ofens mit 25 cm Durchmesser eine Zeit lang betrieben. Es stellte sich die aus Abbildung 6 (siehe Seite 11) ersichtliche mittlere Temperaturverteilung ein. Zwischen Ofeneingang und Höchsttemperaturzone in der Füllkörper- $AlCl_3$ -Grenzschicht wurde ein Temperaturunterschied von 10° gemessen. Die Kontakttemperatur in der Ofenmitte liegt um 1 - 2° höher als an der Wand, wenn der Ofenmantel mit 85 - 90° heißem Wasser beschickt wird. Da die vor- und nachgeschalteten Apparate eine volle Ausnutzung des Ofenraumes nicht gestatteten, wurde nur mit einer 20 cm hohen Kontaktschicht und einer 40 cm hohen Füllkörperschicht gearbeitet. Auch mußten, dem Durchmesser des Ofens entsprechend, zu geringe Belastungen gewählt werden. Alle anderen Bedingungen wurden weitgehend der Fahrweise im Ofen mit 25 cm Durchmesser angeglichen.



Bezüglich der Temperaturverteilung konnten wir jedoch feststellen, daß mit Erhöhung der Belastung von 120 l flüssig Butan + HCl pro Stunde auf 200 - 240 l, also mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Ofen eine bessere Temperaturverteilung eintrat. Die oben angeführten Temperaturdifferenzen wurden also kleiner. Da aber die in Abbildung 6 aufgezeigte Temperaturverteilung im praktischen Betrieb ohne Bedenken zulässig ist, kann jetzt der einwandfreie Schluß gezogen werden, daß für die Isomerisierung Schachtöfen beliebiger Durchmesser verwendet werden können. Dieses Urteil gilt aber nur für die Isomerisierung mit $AlCl_3$ als solchem. Über die Temperaturempfindlichkeit z.B. von $AlCl_3$ -Trägerkontakten, wie sie in der Literatur zahlreich beschrieben werden und die auch bei unseren Versuchsarbeiten eine zeitlang im Vordergrund standen, kann, da diese Kontakte nur in kleinen Versuchsofen geprüft wurden, nichts Sicheres ausgesagt werden.

Erhebliche Schwierigkeiten bereiteten uns, besonders im Hinblick auf die technische Durchführung der Isomerisierung, die häufigen Versetzungen der Ofenausgangsleitung und der nachgeschalteten Apparate durch wahrscheinlich sublimiertes und an kalten Stellen niedergeschlagenes $AlCl_3$. Ein Mitreißen von $AlCl_3$ ist bei der geringen Strömungsgeschwindigkeit der Ofengase von ca. 2 mm/sec. unwahrscheinlich. In den Produktweg eingeschaltete, gekühlte, engporige Filter oder Türme mit A-Kohle oder Bimsstein gefüllt oder sogar Wäschen mit hochsiedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder mit $AlCl_3$ -Schlamm aus der Isomerisierung, befriedigten nicht. Als einfachste und sicherste Lösung dieser Frage erwies sich endlich ein über dem $AlCl_3$ gelassener, genügend großer "freier Ofenraum". Wir wählten einen 1 m hohen freien Ofenraum, der vollauf genügte. Versetzungen wurden nicht mehr beobachtet. Wahrscheinlich reagiert das $AlCl_3$ -Sublimat, also gasförmiges $AlCl_3$, im freien

Ofenraum mit den Kohlenwasserstoffen und bildet flüssige $AlCl_3$ -Molekülverbindungen, die dann absinken.

Bezüglich der Belastung ergaben sich auch in der halbertechnischen Anlage keine neuen Gesichtspunkte. Wie schon ausgeführt, wollen wir die Belastung ausdrücken in Volumen eingespritzten flüssigen n-Butans/Volumen eingefülltes AlCl₃ pro Stunde. Eine Angabe, die bei den schon angeführten mittleren Konzentrationen der anderen Einspritzprodukte wahrscheinlich hinreichend genau für den eigentlichen Zweck der Planung von Isomerisieranlagen beliebiger Größe verwendet werden kann. Damit diese Belastungsangabe letzteres erfüllt, müssen in unserem Falle noch einige zusätzliche Feststellungen getroffen werden.

Vor allem aus Gründen des Kontaktverbrauches soll die Füllkörperhöhe 2 m und die frisch eingefüllte Aluminiumchloridschichthöhe 1 m betragen. Der freie Ofenraum soll mindestens 1 m hoch sein. Die Größe des Sammelraumes für Aluminiumchloridschlamm kann der jeweils anfallenden Menge an Aluminiumchloridschlamm sowie der Häufigkeit des Ablassens angepaßt werden.

Es wäre wünschenswert, wenn exaktere Beziehungen der aufgezählten Größen in der technischen sogenannten Isoanlage, die in Leuna im Rahmen des AT 244-Verfahrens errichtet wird und die, wie beschlossen, mehr den Charakter einer Versuchsanlage tragen soll, gefunden würde.

c) Die HCl-Kolonne

Die den Ofen verlassenden Gase werden, nachdem sie auf eine Temperatur von 60 - 65°, der Einspritztemperatur der sogenannten HCl-Kolonne, gebracht sind, wobei ein Teil flüssig wird, in die HCl-Kolonne eingespritzt. Die Kolonne arbeitete in der Versuchsanlage bei 14 At. Da ein möglichst HCl-freier Sumpf gefordert wird, muß möglichst in dem oberen Teil der Austauschsäule, die aus einer 3 m hohen mit Raschigringen gefüllten Säule bestand, eingespritzt werden. Bei einer Sumpftemperatur von 92 - 94°, einer Übergangstemperatur von 40 - 50°, einem Rücklaufverhältnis von 1 : 2, wurden folgende Durchschnittswerte erzielt:

	Sumpf	Kopf
	in Gew. %	in Gew. %
HCl-Gehalt	ca. 0,1	75 - 80
Propan-Gehalt	3	23 - 19
n- + i-Butangehalt	96,9	2 - 1

Das den Kondensator der HCl-Kolonne gasförmig verlassende HCl-Propan-Gemisch geht in den Absorber zurück. Durch Zugabe von Frisch-HCl aus einer HCl-Bombe kann der geringe HCl-Verlust - durch periodische Ofenentspannung, Undichten und nicht ganz chlorwasserstofffreiem Sumpf hervorgerufen - ersetzt werden.

Das im Kopfprodukt der HCl-Kolonne verbliebene Propan ergibt im kontinuierlichen Betrieb einen stationären Propanspiegel, der in erster Linie zur Rücklaufbildung und damit zum Betrieb der HCl-Kolonne notwendig ist. In der Isomerisierung neugebildetes Propan, sowie neugebildetes Isobutan, bleibt im Sumpf der HCl-Kolonne. Der Kolonnensumpf wird gekühlt und restlicher Chlorwasserstoff in einer Natronlaugewäsche, die als einfache Waschflasche ausgebildet ist, entfernt.

Im folgenden Teil der Anlage, die im wesentlichen aus einem Zwischenbehälter und aus zwei Destillationskolonnen besteht, wird Isobutan und Propan vom Normalbutan durch Destillation getrennt. Im Zwischenbehälter vereinigt sich das chlorwasserstofffreie Ofenprodukt, Frischbutan sowie das Destillat aus der Kolonne 2. In der Kolonne 2, die mit dem noch isobutanpropanhaltigen Sumpf der Kolonne 1 beschickt wird, wird auf reinen Sumpf

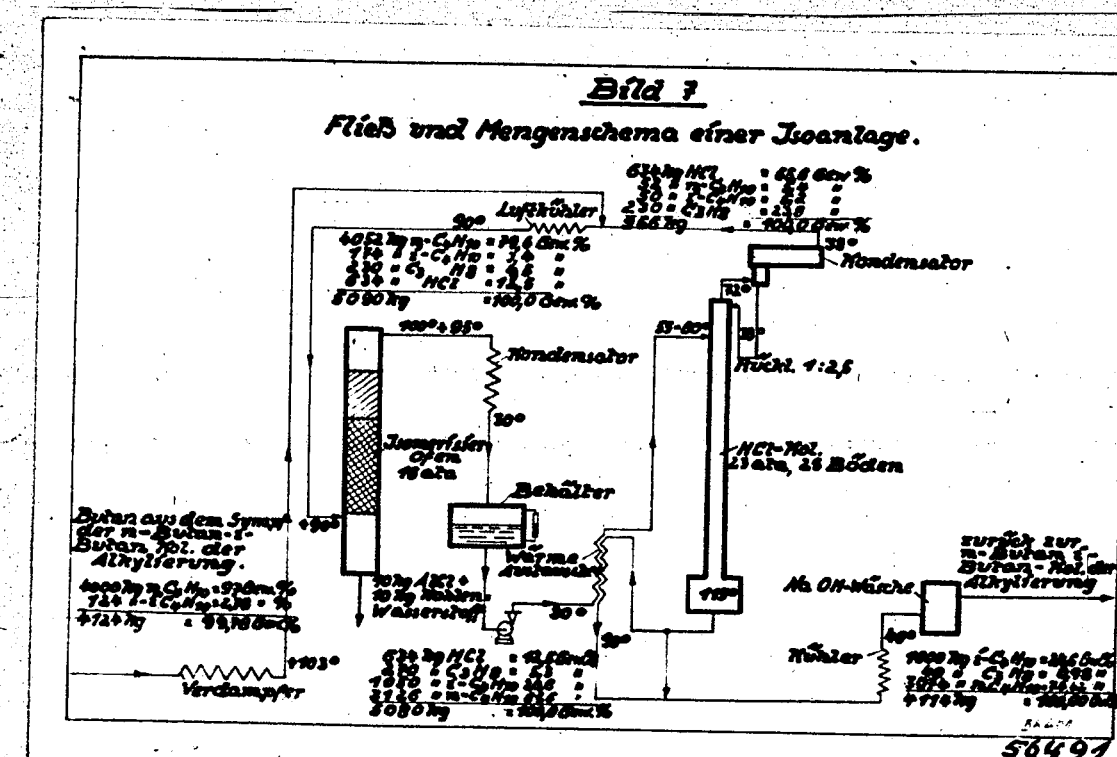
destilliert. Der unreine Kopf der Kolonne 2 geht, wie schon gesagt, in den Zwischenbehälter und damit in die Kolonne 1 zurück. Der Sumpf der Kolonne 2, also hochprozentiges Normalbutan, wird in den Absorber zurückgeführt. In der Kolonne 1 wird auf reinen Kopf destilliert. Hier wird das umgesetzte und das durch Frisch-Normalbutan mit eingeschleppte Isobutan und Propan abdestilliert.

d) Reinigung des Frischbutans

Um das Butan auf die erforderliche Reinheit zu bringen, mußte es vorher in einer Schwefelsäurewäsche weitgehend von Olefinen, in einer Laugewäsche von in der Schwefelsäurewäsche gebildetem SO_2 und in einer anschließenden Destillation - beide in der Abbildung 2 nicht angeführt - vor allem von in der Schwefelsäurewäsche gebildeten höheren Kohlenwasserstoffen befreit werden. Da alle Teile der Isomerisieranlage aus gewöhnlichem Eisen hergestellt waren, ist durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoff völlige Trockenheit zu fordern. Es ist jedoch bekannt, daß bei Vorliegen reiner Gasphase keine Korrosionen eintreten. Obige Forderung beschränkt sich also auf Apparateile, die in Flüssigphase betrieben werden. Dieses sind der Absorber und die HCl -Kolonne. Das Ofenausgangsgas ist durch das im Ofen anwesende Aluminiumchlorid völlig trocken, so daß in der HCl -Kolonne ebenfalls keine Korrosionen zu befürchten waren und auch nie beobachtet wurden. Allgemein wurden Korrosionen nur im Absorber festgestellt. Trotz des geringen Wassergehaltes von ca. 0,02 Gew. % Wasser wurde hier verschiedentlich Lochfraß beobachtet. Es soll an dieser Stelle schon darauf hingewiesen werden, daß dieser Umstand bei der Planung technischer Isomerisieranlagen durch Verlegen des Absorbers - dort Kondensator genannt - hinter den Isomerisierofen, also in den völlig wasserfreien Teil, gelöst wurde. Wasser gelangt durch die oben beschriebene Laugewäsche entsprechend dem H_2O -Partialdruck der verwendeten Natronlauge in die Isomerisierung. Wie wir feststellten, entweicht aber ein Teil des H_2O mit dem Destillat der Kolonne 1, wahrscheinlich durch Bildung eines Propan-Wasser- und eines i-Butan-Wasser-Azeotrops. Es konnte durchschnittlich von einem Wassergehalt von ca. 0,04 % im Kolonneneingang auf einen solchen von ungefähr 0,02 % im Kolonnensumpf getrocknet werden, so daß eine zusätzliche Trocknung unnötig war.

6) Fließ- und Mengenschema einer Iscanlage im Rahmen des AT 244-Verfahrens

Wie einleitend schon besprochen, stellt die Isomerisierung neben der Dehydrier- und der Alkylierstufe die dritte Verfahrensstufe des AT 244-Verfahrens dar. Sie erfüllt die Aufgabe, das für die Alkylierung notwendige i-Butan-n-Butan-Verhältnis von 1,15 : 1 herzustellen, um aus einer gegebenen Butanmenge die größtmögliche Menge an Alkylat herzustellen.



In Bild 7 ist das Fließ- und Mengenschema einer Isoanlage für die Herstellung von einer Tonne i-Butan aufgezeigt. Ein 97 %iges n-Butan mit 2,78 % i-Butan, 0,2 % Olefinen und 0,02 Gew.% H₂O aus dem Sumpf der n-Butan-i-Butan-Kolonne der Alkylierung (siehe Bericht Dr. Pohl II, Alkylierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen) kommend, wird in einem Verdampfer verdampft und gleichzeitig auf 102 - 103° vorgewärmt. Man vereinigt dieses Gas mit dem ebenfalls gasförmigen Kopfprodukt der HCl-Kolonne. Nachdem dieses Produkt mit der Zusammensetzung von ca. 79,6 Gew.% n-Butan, 3,4 Gew.% i-Butan, 4,5 Gew.% Propan und 12,5 Gew.% HCl (Olefin- und Wassergehalt jetzt nicht berücksichtigt) durch einen Luftkühler auf 90° der Ofeneingangstemperatur gebracht ist, wird es in parallel geschaltete Isomerisieröfen eingespritzt. Je nach der zu isomerisierenden Menge n-Butans werden Isomerisieröfen mit Durchmessern von 1 - 1,7 m verwendet. (Fahrweise der Isomerisieröfen siehe oben.) Das Ofenausgangsgas hat eine Zusammensetzung von 61,2 Gew.% n-Butan, 20,6 Gew.% i-Butan, 5,7 Gew.% Propan und 12,5 Gew.% HCl. Dies entspricht einem Umsatz von 23,2 % und einer i-Butan-Ausbeute von 95 %. Der Ausbeuteverlust von 5 % setzt sich zusammen aus 4 % Verluste durch Propanbildung und 1 % Verluste durch periodisches Ofenentspannen und Bildung von Aluminiumchloridschlamm. Hinter dem Ofen wird mit Kaltwasser bei ca. 30° und Ofendruck verflüssigt. Dieses kann, ohne Korrosion befürchten zu müssen, jetzt durchgeführt werden, da das Produkt vollkommen wasserfrei ist. Der Ofendruck wird durch die Kondensationstemperatur des Kondensators geregelt. Das verflüssigte Ofenausgangsprodukt wird aus einem Zwischenbehälter nach Wärmeaustausch mit dem Sumpf der HCl-Kolonne in diese eingespritzt. Sie arbeitet bei 23 at mit 25 Böden und einem Rücklaufverhältnis von 1 : 2,5. Die so aufgezeigte Apparateschaltung hat gegenüber der Fahrweise in der beschriebenen Versuchsanlage neben der Vermeidung von Korrosionen den Vorteil, daß der Kolonnendruck vom Ofendruck völlig unabhängig ist. Durch diese Maßnahme kann z.B. infolge des hohen Kolonnendrucks der Kondensator der HCl-Kolonne mit gewöhnlich temperiertem Wasser gekühlt werden. Das den Kondensator der HCl-Kolonne verlassende Gas hat die Zusammensetzung 65,6 Gew.% HCl, 5,4 Gew.% n-Butan, 5,2 Gew.% i-Butan und 23,8 Gew.% Propan. Der Kolonnensumpf besteht aus 24,6 Gew.% i-Butan, 74,72 Gew.% n-Butan und 0,98 Gew.% Propan. Letzterer wird durch einen Kühler sowie durch eine Laugewäsche zur Entfernung restlicher HCl-Spuren geleitet und kehrt dann in die n-Butan-i-Butan-Trennkolonne der Alkylierung zurück. i-Butan + Propan wird über die i-Butan-Propan-Trennkolonne der Alkylierung zugeführt, während n-Butan erneut aus dem Sumpf der n-Butan-i-Butan-Trennkolonne in die Isomerisierung zurückgeht.

Die größte Isoanlage wird in Böhlen für 15 000 jato i-Butan errichtet.

7) Die Patentlage

In Anbetracht der zahlreichen Literaturveröffentlichungen und ausländischen Patente über die n-Butan-Isomerisierung, war es nicht möglich, ein grundsätzliches Schutzrecht für die Isomerisierung zu erhalten. Da sich unsere Arbeitsweise grundsätzlich von den üblichen unterscheidet, wie der Anordnung des AlCl₃ auf einer Füllkörperschicht und der Verhinderung von Versetzungen in der Ofeneingangsleitung und der nachgeschalteten Apparate-teile mit sublimiertem AlCl₃, durch Belassung eines größeren freien Ofenraumes über dem Kontakt, reichten wir Anmeldungen über diese Durchführungsform der Isomerisierung ein. Diese beiden Anmeldungen laufen noch. Nach dem letzten Bescheid vom Reichspatentamt steht unserer Anmeldung über die Anordnung des AlCl₃ auf einer Füllkörperschicht eine Geheimanmeldung gegenüber. Es muß erst die Bekanntmachung dieser Anmeldung abgewartet werden, um sich dann mit den betreffenden Stellen auseinandersetzen zu können. Unsere 2. Anmeldung, die die Belassung eines freien Raumes über dem AlCl₃ zum Gegenstand hat, wurde erst kürzlich bei der Prüfungsstelle eingereicht.

C) Zusammenfassung

Wie gezeigt, benötigt man zur Herstellung der größtmöglichen Menge Alkylat - dies wird von den AT 244-Anlagen gefordert - eine n-Butanisomerisierung. Im Werk Leuna wurde neben der Hochdruckisomerisierung insbesondere die Isomerisierung mit AlCl₃ als Katalysator bis zur technischen Reife entwickelt, deren Reaktionsbedingungen, apparative Ausgestaltung und Betriebsweise, sowie deren Ergebnisse eingehend beschrieben und durch Bilder anschaulich gezeigt wurden.

Die Entwicklungsarbeiten zur Isomerisierung von n-Butan wurden im hiesigen Versuchslaboratorium unter Dir. Dr. Herold, Arbeitsgruppe Dr. Kaufmann, ausgeführt. Sie wurden Mitte 1939 von Herrn Dr. Zarrweck begonnen und ab Ende 1940 von den Verfassern des Berichtes zu Ende geführt.

Literaturverzeichnis

- 1.) J. Amer. Phys. Chem. Soc. 13, 149 (1880)
- 2.) Compt. Rend. 127, 590 (1898)
- 3.) Ber. 66 B, 1892 (1933); Chem. Abs. 28, 1025 (1934)
Brit. Chem. Abs. A 1934, 167
- 4.) J. Gen. Chem. (USSR) 5, 1790 - 7 (1935)
Brit. Chem. Abs. B 1936, 701
- 5.) J. Amer. Chem. Soc. 58, 1944 (1936)
- 6.) Ind. Eng. Chem. 28, 461 (1936); Ber. 68 B. 1 (1935); J. Amer. Chem. Soc. 57, 956 (1936); Bull. Soc. Chem. (4), 35, 931 (1924)
- 7.) Ind. Eng. Chem. (4), 35, 931 (1924)
- 8.) E.P. 526 215 (Holl. Prior.), A.P. 2 898 867, E.P. 509 540 (Holl. Prior.), E.P. 530 259 (Holl. Prior.)

Verteiler

Herr Dir. Dr. Bütefisch
" Dir. Dr. v. Staden
" Dr. Hanisch
" Dr. Weidmann
" Dr. Strätz
" A.W.P. 2 x
" HBS 3 x
" Dr. Ringer, Berlin
" Versuchslabor. 4 x

Kf

Pohl Martiny

HAUPTLABORATORIUM
Abtlg. Versuchslabor.
Ber.Nr. 349/42 a

001322

Leuna Werke, Juli 1942

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Dr. Kaufmann

Flugbenzin durch katalytisches Cracken

3979 - 30 / 4.02 - 100

Le

Inhaltsverzeichnis

<u>Einleitung</u>	Seite
	3
<u>Festbettverfahren</u>	3
Apparatur	3
Kontakte	4
"Produktverteilung"	5
Qualität des KK-Benzins	7
Kontaktregeneration	8
<u>Schleuskontakt-Verfahren</u>	8
<u>Staubkontaktverfahren in der Gasphase</u>	9
<u>Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase</u>	10
<u>Ausblick</u>	10

Einleitung

Der vorliegende Bericht soll einen zusammenfassenden Überblick über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete des katalytischen Krackens im Versuchslabor Leuna während der letzten 2 Jahre geben und stellt eine Ergänzung des Berichtes von Dr. Kaufmann und Dr. Woerner, "Über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen" (März 1939), auf den heutigen Stand dar.^{x)}

Zuvor soll kurz die Entwicklung des katalytischen Krackens in Amerika, wie sie uns bis jetzt bekannt geworden ist, skizziert werden.

In den USA wurde zunächst das Houdry-Verfahren, insbesondere zur Herstellung von Autobenzin aus Rohölen, entwickelt. Ein Arbeitscyclus von 30 - 36 Minuten teilt sich in eine Krack- und Kontaktregenerationsperiode von je 10 - 12 Minuten, dazwischen liegen zwei Spülperioden von je 5 - 6 Minuten. Ein technisches Charakteristikum ist die Art der Wärmeabfuhr bei der stark exothermen Kontaktwiederbelebung durch direkte Kühlung mit einer umlaufenden Salzsäuremelze. Bis 1941 waren ungefähr 15 Anlagen mit einem Jahresdurchsatz von rund 6 1/2 Mill. Tonnen Öl in Betrieb genommen worden.

Einen technisch anderen Weg geht die Standard Oil-Gruppe. Produktionsanlagen sind noch nicht in Betrieb, zumal ihre ursprünglichen Konstruktionen, die auf Festbettkontakt basierten, ad acta gelegt wurden. Wie 1942 bekannt wurde, planen sie jetzt technische Anlagen, die die Anwendung von staubförmigem Kontakt als Grundlage haben. Irgend welche Einzelheiten über die hierbei zugrunde liegende Arbeitsweise sind uns nicht bekannt geworden.

In Leuna wurden die Arbeiten über das KK-Verfahren 1938 aufgenommen, und kurz vor Kriegsbeginn wurde ein eingehender Erfahrungsaustausch mit der Standard Oil und Kellogg Co. gepflogen. Seit Kriegsausbruch ist die Zielsetzung unserer Arbeiten auf die Anwendung des katalytischen Krackens zur Herstellung von Flugbenzin abgestellt.

Bis heute wurden 4 verschiedene Ausführungsformen des katalytischen Krackens bearbeitet, die durch die Art der Katalysatoranwendung gekennzeichnet sind:

1. Festbettverfahren
2. Schleusverfahren
3. Staubkontaktverfahren in der Gasphase
4. " " " " Flüssigphase

Die vier Verfahren, von denen das erste einen diskontinuierlichen Prozeß darstellt, die anderen drei kontinuierlich durchgeführt werden, werden im folgenden näher beschrieben.

Festbettverfahren

Apparatur

Zur Durchführung der Versuche benutzten wir zunächst die in dem bereits zitierten Bericht ausführlich beschriebenen Apparaturen, die nur unwesentlich abgeändert bzw. verbessert zu werden brauchten. Darüber hinaus dienen unbeheizte Öfen von 10,50 und 100 l Kontakthalt zur weiteren Entwicklung der Arbeitsweise,

x) An der Durchführung der Arbeiten sind beteiligt:
Dr. Welz, Dr. Müller, Dr. Kosterhon (Kontaktherstellung), Dr. Hartmann,
Dr. Pöblich, Dr. Legutke

insbesondere zum Studium der wichtigen Kontaktwiederbelebung. Ein halbtechnisches 1 obm-Versuchsaggregat steht kurz vorm Anfahren.

Kontakte

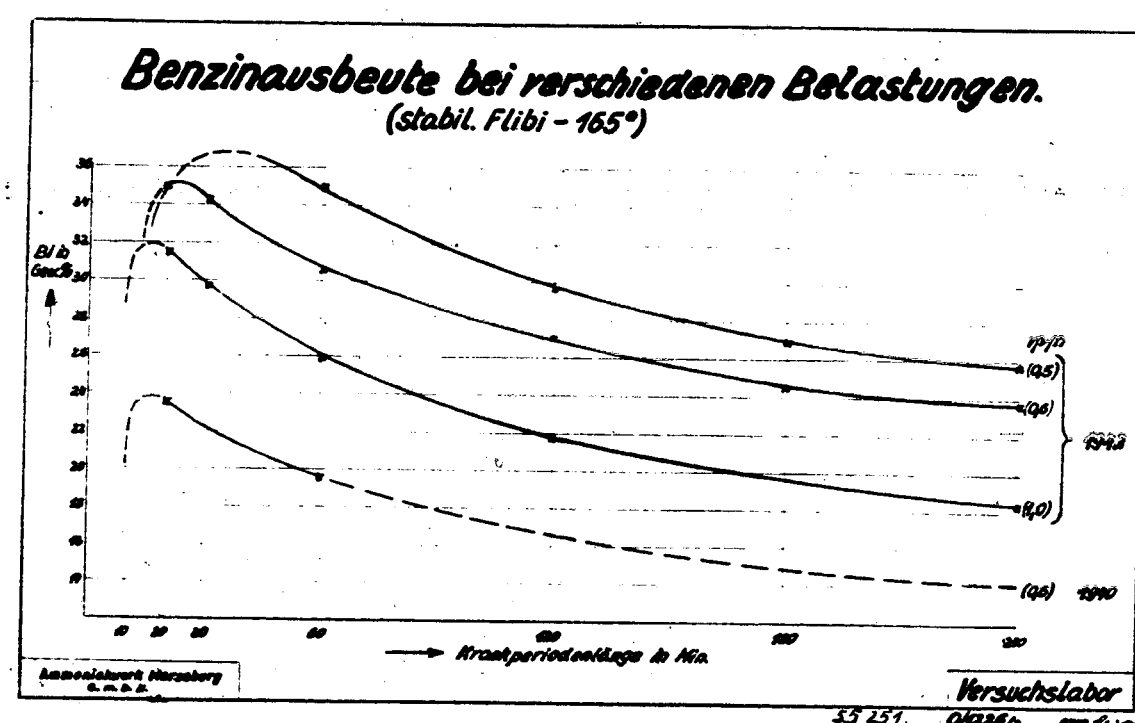
Das Festbett-Kracken ist bisher am eingehendsten bearbeitet worden. Das Ziel der Flugbenzinherstellung schloß eine Anwendung von natürlichen, aktivierten Erden und von synthetischen Kontakten auf Basis Magnesiumsilikat aus. Es erwiesen sich lediglich reine $Al_2O_3-SiO_2$ -Kontakte ohne Zusätze anderer Metalle oder deren Oxyde als geeignet.

Die sehr umfangreichen Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet sind zu einem gewissen Abschluß gekommen.

Der jetzt verwendete Krackkontakt liegt mit seinem Molverhältnis von $Al_2O_3 : SiO_2$ wie 1 : 9 außerhalb des von Houdry beanspruchten Bereiches und ist durch die Art seiner Herstellung besonders gekennzeichnet. Die Aktivität dieses Kontaktes konnte im Laufe des letzten Jahres ganz erheblich gesteigert werden. Im Gegensatz zu den natürlichen Erden sind die synthetischen Aluminiumsilikat-Kontakte empfindlich gegen Wasserdampf, worauf in dem eingangs erwähnten Bericht bereits hingewiesen wird und worauf hier im Zusammenhang mit der Regeneration noch näher eingegangen werden soll.

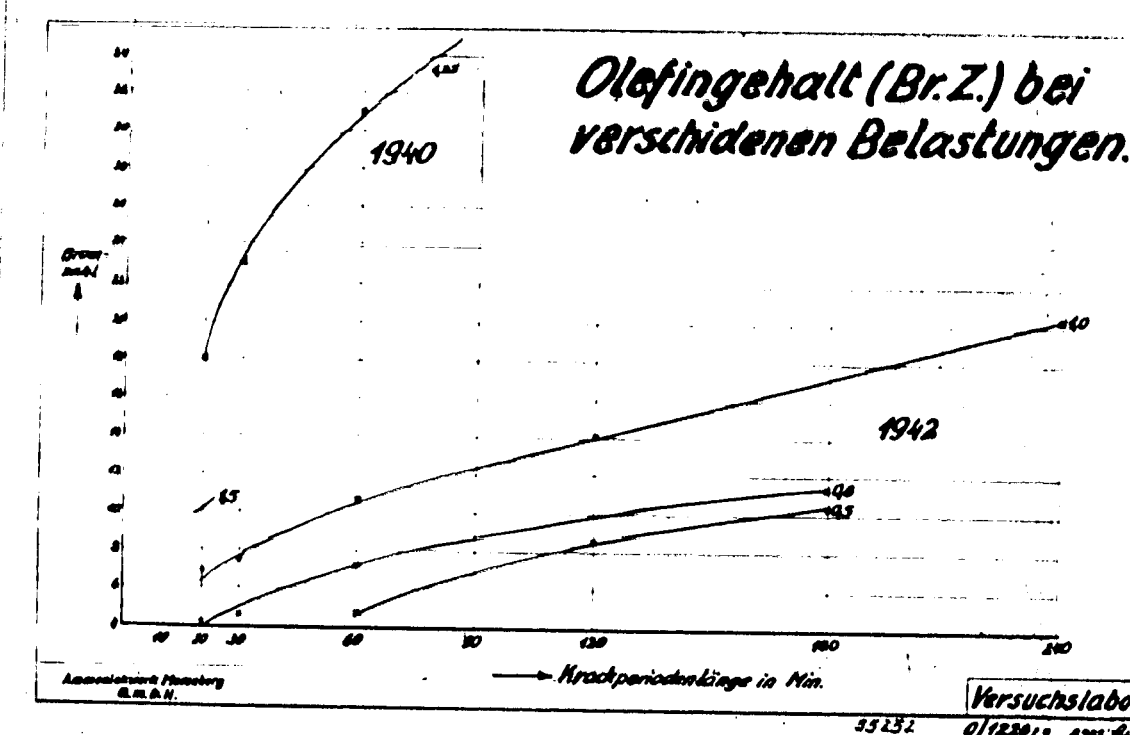
Den Fortschritt von 1940 auf den heutigen Stand durch die wesentliche Aktivitätssteigerung des Kontaktes zeigt Tafel 1.

Tafel 1



Fahrweisen von 1 - 3 Stunden jetzt gegenüber 20 - 30 Minuten früher ergeben immer noch höhere Benzinausbeuten als damals. Gleichzeitig mit der Steigerung der Aktivität ist eine Verbesserung der Qualität des entstandenen Benzins verbunden, was durch Tafel 2 veranschaulicht wird.

Tafel 2



Die Benzinqualität, die hier lediglich durch die Bromzahl, entsprechend dem vorhandenen Olefingehalt, ausgedrückt ist, wurde dadurch erheblich verbessert, daß die Bromzahl auf einen Bruchteil von früher herabgesetzt werden konnte.

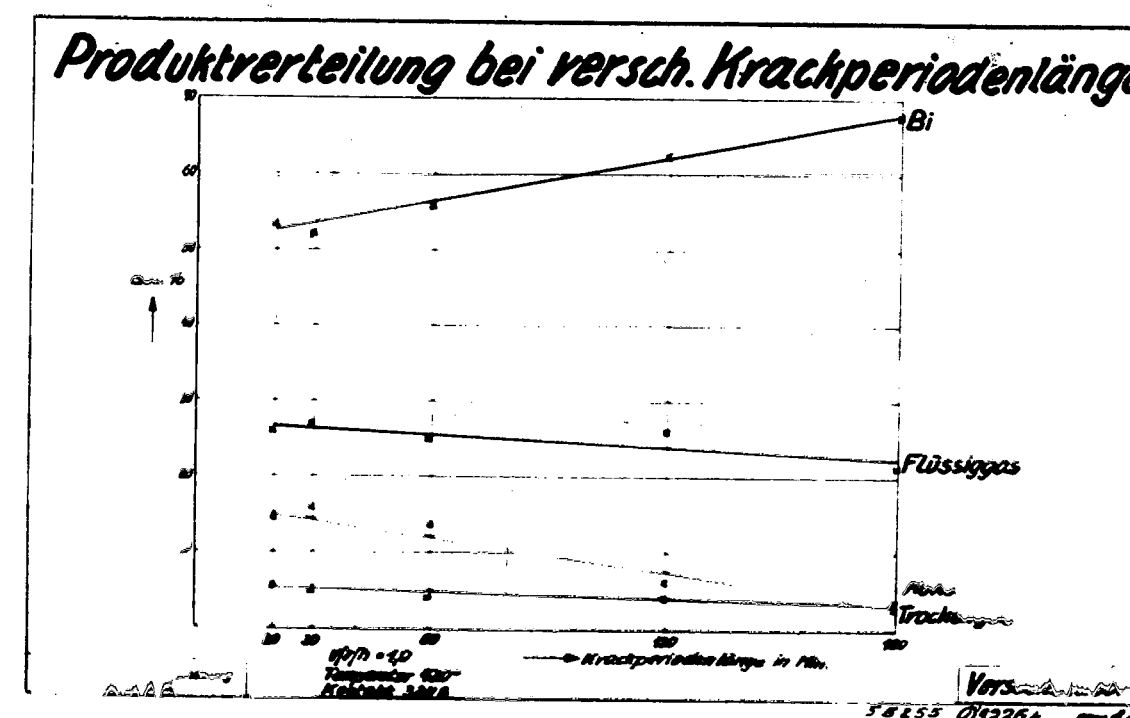
Die Kurven von Tafel 1 und 2 zeigen weiterhin deutlich den Einfluß der Periodenlänge und der Belastung sowohl auf Benzinbildung wie auf Qualität des Benzins: Verlängerung der Perioden und Erhöhung der Belastung wirken sich aus in Verminderung des Benzinumsatzes, Erhöhung des Olefingehaltes und selbstverständlich auf Art und Menge der übrigen entstehenden Reaktionsprodukte.

"Produktverteilung"

Die Crackreaktion ist schwach endotherm: etwa 20 - 30 Kalorien/kg Einsatzprodukt. Die niedrige Wärmetönung erlaubt eine leichte Durchführung in unbeheizten Ofeneinheiten. Maßgebend für die Art und Verteilung der insgesamt entstehenden Reaktionsprodukte ("Produktverteilung") ist die Wahl von Crackperiodenlänge (Tafel 3), Belastung (Tafel 4), Temperatur (Tafel 5) und Ausgangsöl.

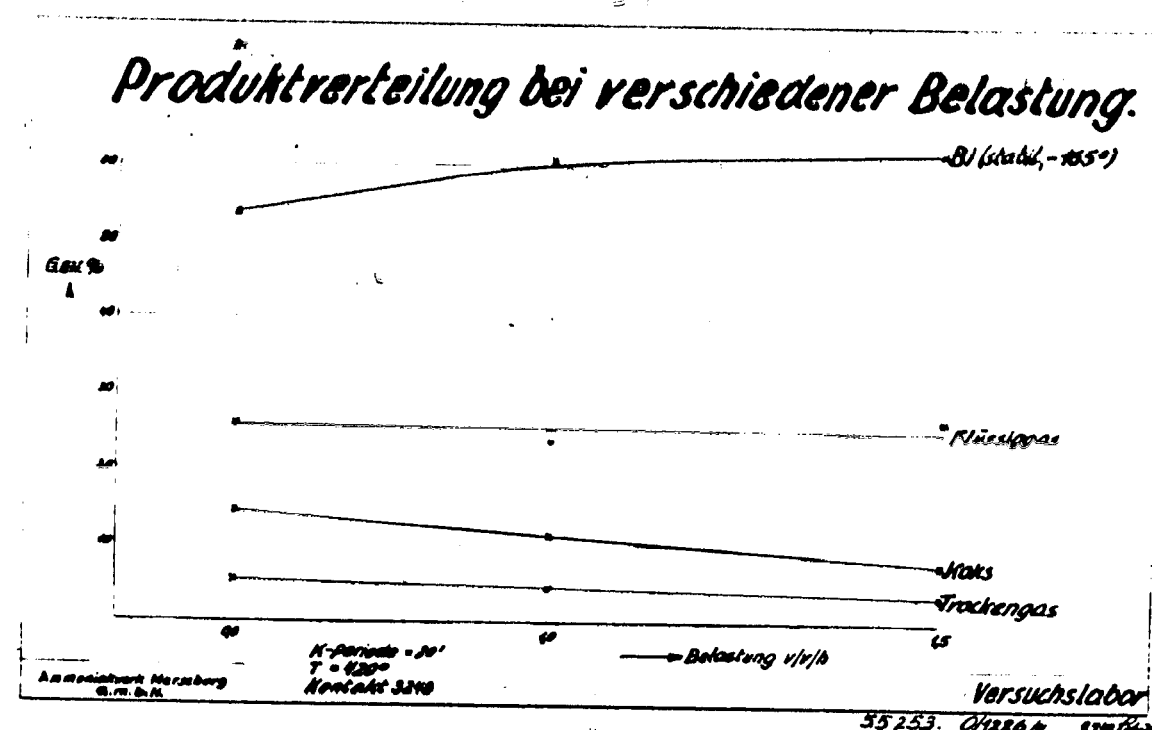
Die entstehenden Reaktionsprodukte, wie stabilisiertes Bi (bis 165°), Flüssiggas, Trockengas und Koks, sind in den folgenden Tafeln 3 - 5 gleich 100 gesetzt.

Tafel 3

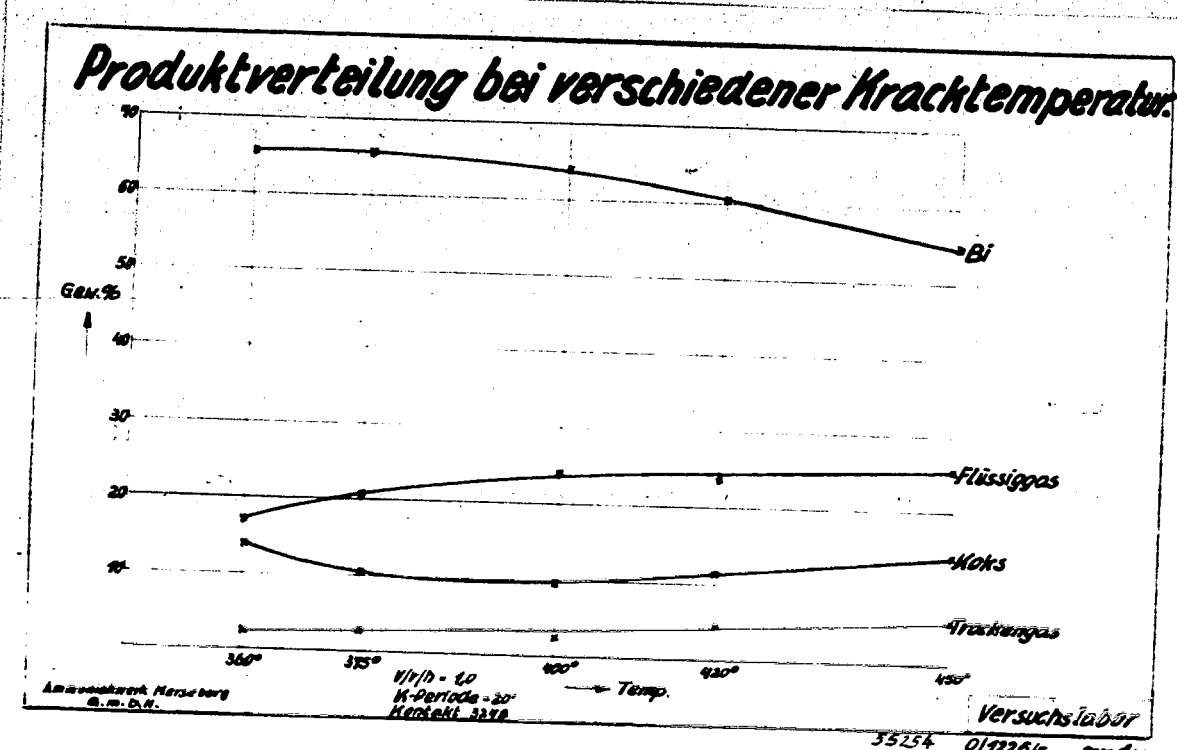


001327

Tafel 4



Tafel 5



Steigende Belastung und wachsende Kackperiodenlänge verbessern die Produktverteilung, während sie durch steigende Kacktemperatur verschlechtert wird. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß, wie Tafel 1 zeigt, der absolute Umsatz mit steigender Belastung und wachsender Kackperiodenlänge fällt, bei steigender Temperatur sich jedoch erhöht.

Das Durchschreiten eines Minimums der Kokskurve in Tafel 5 läßt sich dadurch erklären, daß bei zu niedriger Temperatur noch nicht verdampfte Ölanteile auf den Kontakt gelangen und so zu einer höheren Koksabscheidung führen. Zwischen 380 und 420°, der optimalen Spalttemperatur, durchläuft die Kurve ihren niedrigsten Stand.

Welche Kackbedingungen im einzelnen Falle gewählt werden, hängt außerdem noch von der Art des Ausgangsöles ab und muß durch Versuche bestimmt werden. Am besten lassen sich mehr naphthenische Öle spalten, rein paraffinische geben schlechte Benzinausbeuten mit ungünstiger Produktverteilung.

Zum Vergleich dienen ein HF-Benzin als Vertreter eines Hochleistungsbenzins und ein B₄-Flugbenzin. Die Aromatengehalte dieser 4 Benzine sind folgende:

Kurve 1	HF-Bi	Arom. Geh.	50 %
"	2 KK-Bi aus Steinkohle-Hydr.-Mittelöl	"	30 %
"	3 KK-Bi aus rum. Erdöl-Mittelöl	"	22 %
"	4 VT-702	"	~10 %

Die Kurven zeigen, daß der Aromatengehalt von ausschlaggebendem Einfluß auf die Lage der Klopfgrenzkurven ist, und daß man bei KK-Benzinen aus Steinkohlenhydr.-Mittelöl Qualität erreicht, die denen von HF-Benzinen nahe kommen. Trotzdem das KK-Benzin aus rum. Erdöl einen doppelt so hohen Aromatengehalt hat wie das B₄, ist die Lage der Kurve 3 doch nur um wenig mehr als 1 Atm. besser. Zahlreiche weitere überlademäßig geprüfte KK-Benzine der verschiedensten Herkunft haben uns zu der Ansicht gebracht, daß beim katalytischen Cracken für das im Verhältnis zu seinem gesättigten Charakter immerhin gute Klopfverhalten des Benzins im Überlademotor weniger eine etwa besonders starke Verzweigung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe, die zwar stattfindet, die Hauptsache bildet, als vielmehr die Menge der neugebildeten Aromaten. Hierfür ist die Art des Ausgangsproduktes von ausschlaggebender Bedeutung. Auch die Qualität des nicht aromatischen Anteiles des Crackbenzins ist weniger durch den Crackvorgang selbst als durch den chemischen Aufbau des Ausgangsöles bedingt.

Kontaktregeneration

Das wichtige Verhältnis von Reaktionszeit : Regenerations- einschließlich Spülzeit wird bestimmt durch die Höhe der Koksabscheidungen auf dem Kontakt (s.a. Tab., Blatt 6) und die für die Regeneration selbst gewählten Bedingungen. Die Verbrennungswärme des Kokes wird bei unserer Arbeitsweise allein durch das Regenerationsgas abgeführt. Hierzu sind Gasmengen von 3000 - 5000 l Gas/l Kontakt erforderlich. Die Höchsttemperatur des Kontaktes darf 550° nicht übersteigen, da sonst die Aktivität geschädigt wird. Konstruktiv führt die Anwendung so hoher Regenerationsgasmengen zu Mehrschichtenöfen. Die Kontaktschichten werden bei der Reaktion hintereinander und bei der Regeneration parallel geschaltet, um den Widerstand für das Gas zu erniedrigen. Nach Vorversuchen in einem 100 l Ofen liegt das Verhältnis von Reaktions- : Wiederbelebungszeit zwischen 1 : 1 bis 1 : 3, je nach den Fahrbedingungen, die ihrerseits nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu ermitteln sind.

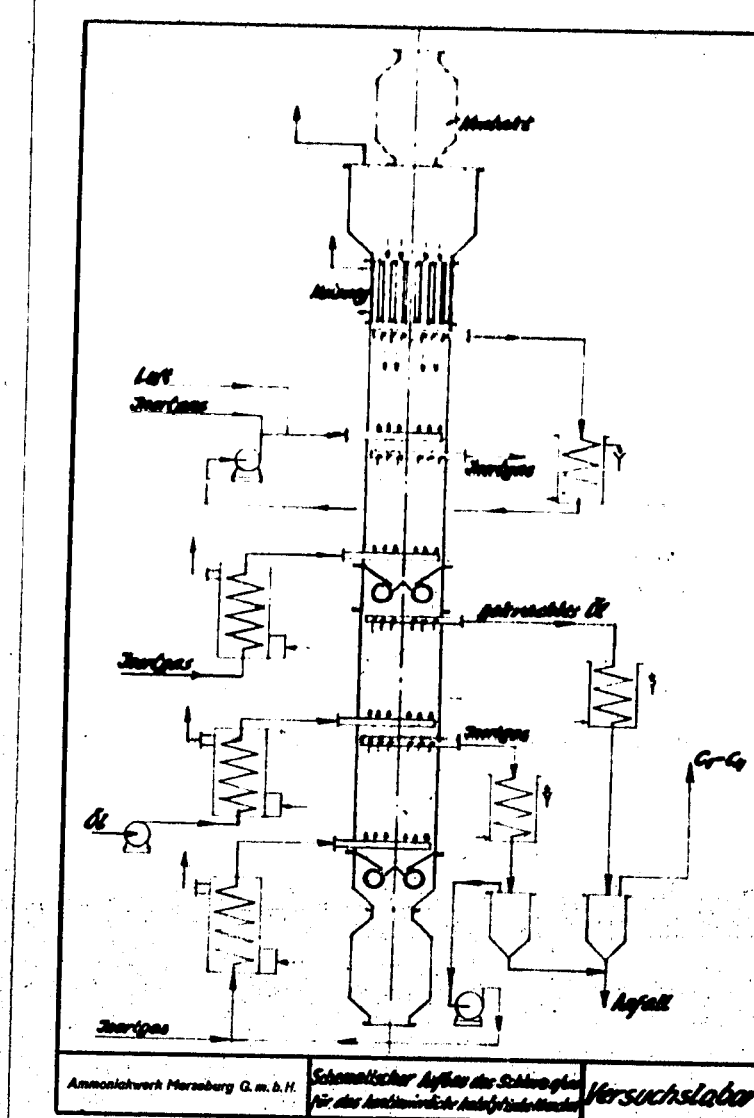
Ein wichtiger Gesichtspunkt für die Regeneration ergibt sich aus der Wasserdampfempfindlichkeit des Kontaktes. Nach der ungefähren Zusammensetzung C₁₂H₁ der koksartigen Abscheidungen entsteht bei der Regeneration Wasserdampf. Da andererseits die hohen Regenerationsgasmengen eine Regeneration im Kreislauf erfordern, kann ohne zwischengeschaltete Kondensation der Wassergehalt im Kreislaufgas bis rund 15 % ansteigen und die Aktivität des Kontaktes schädigen. Aus diesem Grunde ist eine Abscheidung des Wasserdampfes durch Kühlung erforderlich, was die Regeneration wirtschaftlich stark belastet.

Schleuskontakt-Verfahren

Wie bereits erwähnt, war es gelungen, die Aktivität des Katalysators wesentlich zu steigern. Durch eine besondere Maßnahme bei seiner Herstellung wurde vor über einem Jahr eine unerwartet hohe mechanische Festigkeit dieser Katalysatoren erreicht. Außerdem konnten die Erfahrungen in der Verformung zu Kugeln von dem T 52-Verfahren her auf diese Katalysatormasse angewendet und so kleine regelmäßige Kontaktkugeln von außergewöhnlicher Abriebfestigkeit erhalten werden. Diese beiden notwendigen Voraussetzungen gaben uns Veranlassung, das schon immer interessierende kontinuierliche Cracken mit wanderndem Kontakt ernstlich ins Auge zu fassen. Für Versuche

nach diesem Prinzip wurde ein halbertechnischer Ofen entwickelt, den die folgende Zeichnung zeigt.

Tafel 8



Die Kontaktkugeln durchlaufen nacheinander eine Regenerations-, Spül- und Reaktionszone. Der Regenerationszone ist ein Röhrenaufheizer vorgeschaltet, in dem der vom Ofenausgang kommende, inzwischen etwas abgekühlte Kontakt wieder auf Zündtemperatur aufgeheizt wird und in dem ein Teil der Verbrennung des Kokes mit Regenerationsgas stattfindet, das aus dem Kreislauf der eigentlichen Regeneration heraus nach oben geleitet wird. Da die wasserstoffhaltigen Anteile des Kokes zu allererst abbrennen, würde somit eine Schädigung des Kontaktes durch Wasserdampf auch bei heißem Kreislaufgebläse nicht stattfinden. Nach durchlaufener Spülzone werden die Kontaktkugeln durch eine Doppelschleuse in den Reaktionsonsteil gefördert. Nachdem sie diesen durchwandert haben, werden anhaftende Öl- und Benzinreste in einer Spülzone entfernt und der Kontakt durch eine zweite Doppelschleuse aus dem Ofen ausgetragen. Durch Einstellung bestimmter Drücke in den einzelnen Zonen wird verhindert, daß die verschiedenen Gasströme ineinander gefahren werden. Der Versuchsofen ist seit über vier Monaten in Betrieb. Während dieser Zeit haben sich Störungen an den Schleusen nicht gezeigt.

In zahlreichen Versuchen wurde bestimmt, daß der Kontaktabrieb nur 2 - 3 kg Kontakt/to erzeugten Benzins beträgt.

Bei ungefähr gleichen Benzinausbeuten und gleicher Benzinqualität wie beim Festbettverfahren zeigt auch diese Arbeitsweise genügende Anpassungsfähigkeit an die verschiedenen Ausgangsöle. Durch Veränderung der Dauer der Reaktionsperiode, d.h. hier durch schnelleres oder langsames Durchschleusen des Kontaktes, sowie durch verschieden hohe Belastung ist es möglich, die auf dem Kontakt abgeschiedene Koks menge ungefähr gleichhoch zu halten, sodaß bei einer bestehenden Anlage stets die gleichen Betriebsverhältnisse, namentlich hinsichtlich der Regeneration, aufrecht erhalten werden können. Das Schleusungsverfahren zeigt gegenüber dem Festbettverfahren den Vorteil der kontinuierlichen Fahrweise, sowie des Wegfallens sämtlicher heißen Umschaltventile und der zusätzlichen Apparatur zu deren automatischen Betätigung.

Staubkontaktverfahren in der Gasphase

In letzter Zeit wurden die Arbeiten zur Durchführung des katalytischen Crackens mit staubförmigem Kontakt in der Dampfphase wieder aufgenommen, nachdem es ge-

lungen war, die Arbeitsweise so zu gestalten, daß auch auf diesem Wege ein gutes Flugbenzin herstellbar ist, wenn eine genügend hohe Kontaktstaub-Konzentration im Reaktionsraum aufrecht erhalten wird. Der Anreiz zur intensiven Weiterbearbeitung des Staubverfahrens ist unbedingt gegeben durch die sicher erreichbare Vereinfachung einer technischen Anlage. In letzter Zeit angestellte Versuche geben recht günstige Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute, Qualität, Produkt-Verteilung und dgl. Jedoch sind wir apparativ noch zu weit entfernt von einer Übertragung in den großtechnischen Maßstab, so daß es verfrüht wäre, zur Zeit schon eingehende Angaben über diese Arbeitsweise zu machen.

Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase

Über dieses Verfahren liegt ein abgeschlossener Bericht von Dr. Kaufmann und Dr. Welz vor ^{x)}. Der Vollständigkeit halber sei hierzu nur zusammenfassend folgendes angeführt.

Bei diesem kontinuierlichen Verfahren wurde zum Aufheizen und als Reaktionsraum lediglich eine Druckschleife benutzt, deren Volumen infolge sehr hoher möglicher Durchsätze klein gehalten werden konnte. Das Öl wurde mit 3 - 10 % Kontakt angefeuchtet, bei etwa 450 - 500° und 40 - 100 Atm. Druck und einer Belastung von 20 - 30 kg pro Schlangenvol. und Stunde verarbeitet. Als Kontakt wurden damals natürliche Erden verwendet. Gegenüber dem rein thermischen Crackverfahren findet hier kaum eine höhere Aufspaltung statt, wohl aber demgegenüber eine wesentliche Qualitätsverbesserung des erhaltenen Spaltbenzins. Diese Arbeitsweise ist besonders geeignet für reine Paraffinmittelöle, z.B. Fischer-Kogasin. Gegenüber dem katalytischen Festbettcrack zeigt sich bei solchen Ausgangsprodukten eine sehr große Verbesserung der Produktverteilung. Als hochwertige Flugbenzine kommen auf diese Weise hergestellte Produkte allerdings nicht in Frage, und deshalb ist auch das Interesse für diese Arbeitsweise zur Zeit zurückgedrängt.

Ausblick

Nachdem bisher eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse über das katalytische Cracken gegeben wurde, sollen im folgenden einige Möglichkeiten aufgezeigt werden, die sich z.B. für eine Erdölaufarbeitung bei Anwendung des katalytischen Crackens ergeben, wenn es gilt, ein möglichst hochwertiges Flugbenzin zu erzeugen. Die in den nebenstehenden 4 Schematas gebrachten Zahlen erheben keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da sie zum Teil auf Schätzungen beruhen, zu denen jedoch umfangreiches Material aus zahlreichen Einzelversuchen herangezogen werden konnte.

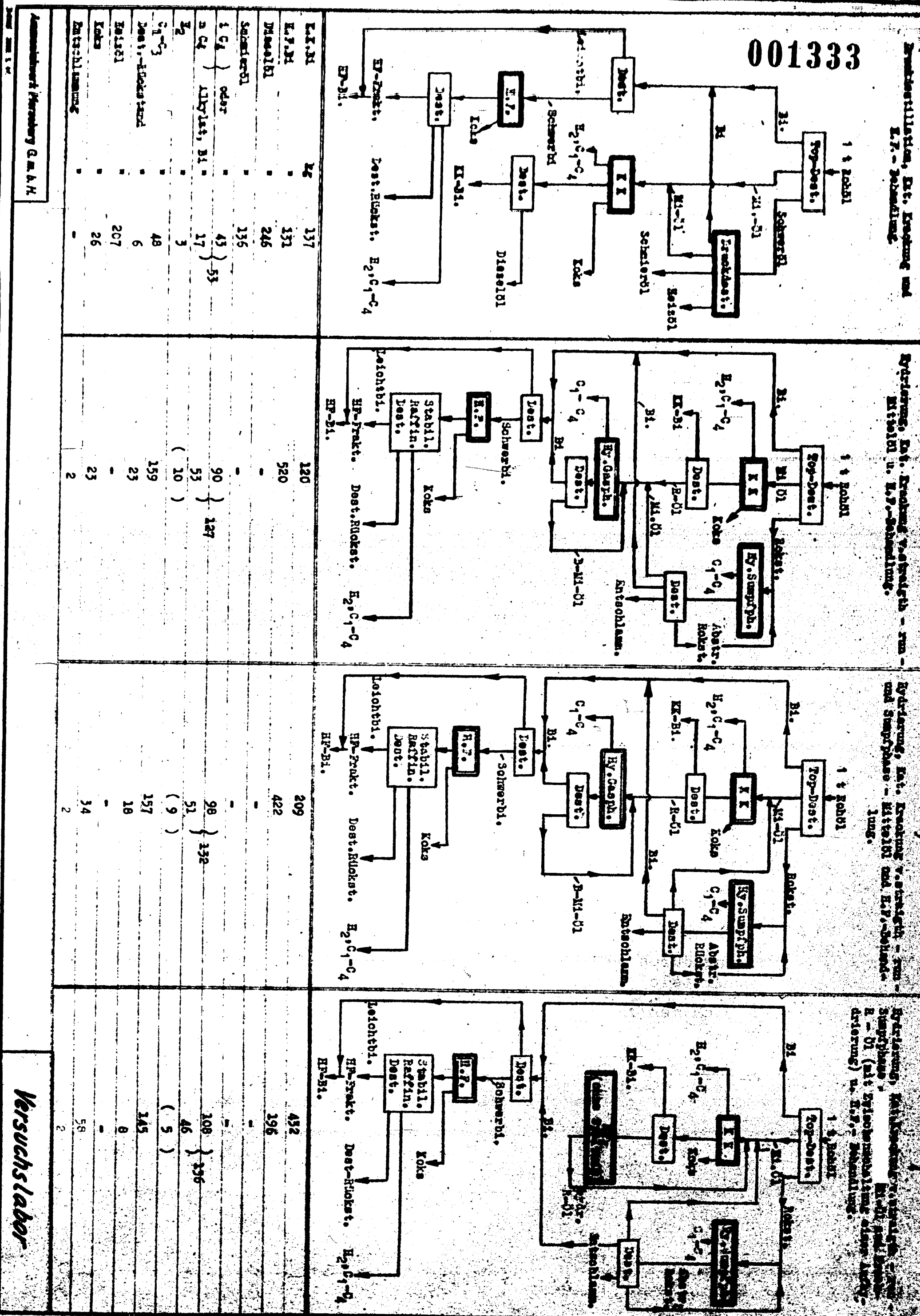
1. Rohölaufarbeitung durch Druckdestillation, katalytisches Cracken und HF-Behandlung. Neben Flugbenzin wird hierbei viel Dieselöl, Schmieröl und Heizöl erzeugt.
2. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run-Mittelöl und HF-Behandlung. Als Hauptprodukt entsteht HF-Benzin.
3. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run-, und Sumpffphase Mittelöl und HF-Behandlung.

Es wird wesentlich mehr katalytisches Crackbenzin bei noch reichlichen Mengen HF-Benzin erhalten.

4. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run-Sumpffphase-Mittelöl- und Crack-R-Öl (mit Zwischenschaltung einer Aufhydrierung) und HF-Behandlung.

Diese Fahrweise erzeugt die größte Menge katalytisches Crackbenzin.

^{x)} Dr. Kaufmann und Dr. Welz. Katalytisches Cracken mit staubförmigem Katalysator in flüssiger Phase (Juli 1939)



001335

Me 22 Ruf 8561

001334 - 11 -

Welche der 4 möglichen Kombinationen zur Anwendung kommen kann, hängt weitgehend von der gewünschten Menge und Art der Endprodukte und von wirtschaftlichen Erwägungen ab, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die Frage, welche der drei möglichen Arbeitsmethoden für das Kracken selbst zur Herstellung von Flugbenzin gewählt werden soll, - ob mit festangeordnetem, wanderndem oder staubförmigem Katalysator - müssen wir zur Zeit so beantworten: Für großtechnische Planungen haben wir für das Festbettverfahren genügende Unterlagen. Das uns vorteilhafter erscheinende Schleusverfahren konnten wir in der viel kürzeren Versuchszeit noch nicht bis zur Betriebsreife durchentwickeln. Wir glauben aber, daß wir in mehreren Monaten soweit sein werden, wenn wir in einem größeren Schleusofen-Aggregat (1 cbm-Krackraum) Versuche durchführen können. Die sehr aussichtsreiche Arbeitsweise mit staubförmigem Kontakt bedarf sicher noch längerer Zeit bis zur Durchentwicklung auf großtechnischen Stand.

Kaufmann.

Ø Herrn Dir. Dr. Bütetisch

" Dir. Dr. v. Staden

" Dir. Dr. Strombeck

" Dr. Langheinrich

" Dr. Ringer

Versuchslabor. 7 x

Reserve 3 x

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe No 219
B. Nr. 458/44a

001337

Leuna Werke, Juni 1944

Dr. Weise

Katalytisches Cracken reiner Kohlenwasserstoffe

3979-30/4.02-101

Va.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Einleitung, Problemstellung	3
A) Präparativer Teil (Herstellung der Ausgangsstoffe)	4
B) Analytischer Teil	6
1. Untersuchung der gasförmigen Spaltprodukte	6
2. Identifizierung der im Benzin-Siedebereich siedenden Kohlenwasserstoffe	7
3. Untersuchung der über dem Benzinsiedebereich siedenden Spaltprodukte und Koksbestimmung	9
C) Ausführung und Beschreibung der Versuche	10
I. Apparatur und Reaktionsbedingungen	10
II. Spaltversuche	10
a) Paraffine	10
b) Olefine	11
c) Aromaten	12
d) Naphthene	13
D) Diskussion der Versuchsergebnisse	15
E) Zusammenfassung	16
Tabellen (1 - 15)	
Destillationskurven der Crackbenzine (Bild 1 - 11)	

EinleitungProblemstellung

Die Herstellung von Benzin aus Mittelölen nach dem katalytischen Crackverfahren beruht bekanntlich auf einem recht komplexen Reaktionsmechanismus. Neben dem Bruch von C-C-Bindungen treten Dehydrierungen der im Ausgangsöl vorhandenen cyclischen Verbindungen zu Aromaten auf; ferner können primär gebildete Spaltstücke auf Olefine alkylierend wirken, oder aber die Olefine polymerisieren sich zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen. Schließlich ist neben der Isomerisierungs- noch die Cyclisierungsreaktion zu nennen. Welche von den angeführten Nebenreaktionen überwiegt, hängt bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen von der Zusammensetzung des Ausgangsöles ab. Die Mineral- und Syntheseöle stellen ein Gemisch unendlich vieler Kohlenwasserstoffe dar, sodaß auch bei vollständiger Erfassung der Crackprodukte eine Aussage über den Reaktionsmechanismus ausgeschlossen ist. Einen Einblick in den Reaktionsverlauf gewinnt man nur dann, wenn man von reinen Kohlenwasserstoffen ausgeht.

Der vorliegenden Arbeit liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Reihe reiner Kohlenwasserstoffe auf ihre Spaltbarkeit zu untersuchen und dadurch einen Beitrag zur Klärung des katalytischen Crackprozesses zu liefern. Bei der Auswahl der Crackbedingungen und des Katalysators sollen frühere Versuchsergebnisse der katalytischen Mittelölspaltung berücksichtigt werden. Es wird auf eine Fahrweise Wert gelegt, bei der die bisher günstigsten Crackergebnisse erzielt worden sind. Unter diesen optimalen Bedingungen sollen sämtliche Spaltversuche durchgeführt werden. Dadurch ist ein direkter Vergleich der Crackergebnisse möglich, und es lassen sich Rückschlüsse auf die Spaltbarkeit von Ölen machen, deren Zusammensetzung annähernd bekannt ist. Reaktionskinetische und thermodynamische Betrachtungen sollen weniger in den Vordergrund der Untersuchungen gestellt werden, sondern es interessiert hauptsächlich das Spaltverhalten reiner Kohlenwasserstoffe im Hinblick auf den technischen Prozeß mit dem besonderen Ziel, durch weitgehende Analyse der Reaktionsprodukte Aussagen über die Hauptspalttrichtung und über die dabei auftretenden Neben- und Sekundärreaktionen, wie Dehydrierung, Cyclisierung, Alkylierung und Polymerisation machen zu können.

Bei der Auswahl der Ausgangsstoffe werden solche Verbindungen ausgeschlossen, deren Herstellung mit allzu zeitraubenden präparativen Arbeiten verbunden ist. Da ca. 1 Liter Produkt zur Durchführung eines Versuches erforderlich ist, ist die Produktbeschaffung teilweise mit Schwierigkeiten verbunden. Es werden fast nur solche Stoffe untersucht, die im Mittelölsiedebereich liegen und Bestandteile der Mineral- oder Syntheseöle sein könnten und die als charakteristische Vertreter bestimmter Kohlenwasserstoffklassen anzusprechen sind. Liegen einmal die Versuchsergebnisse einer Reihe derartiger Verbindungen vor, lassen sich dann Schlüsse auf das Spaltverhalten ähnlich gebauter Verbindungen ziehen.

001340

A) Preparativer TeilHerstellung der Ausgangsstoffe

Ganz allgemein ist zu sagen, daß die rektifizierende Destillation der Ausgangsstoffe in 1 1/2 m hohen mit Füllkörpern versehenen Kolonnen unter Atmosphärendruck erfolgte. Über 210° siedende Stoffe wurden in Widmer- oder in 30 cm hohen Füllkörperkolonnen im Vakuum destilliert. Die in den Klammern stehenden analytischen Daten sind entnommen: Egloff (x) (Phys. Const. of Hydrocarbons), Ward (xx) (Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. Vol. 10, Nr. 10), Beilstein (xxx).

n-Dekan

Aus einer im Siedebereich des n-Dekans liegenden Kogasinfraction wurde eine 1-Grad-Fraction herausgeschnitten, welche folgende physikalische Konstanten aufwies:

$d_{20} = 0,732 (0,732)^x$ Sdp. = 173/174° (173°)^{xx}
A.P. = 77,5 $n_D^{20} = 1,4130 (1,4120)^x$

n-Heptadekan

Der Kohlenwasserstoff wurde durch fraktionierte Destillation aus technischem Cetan erhalten.

$d_{20} = (0,778) (0,778)^{xx}$ Sdp. = 300 - 310° (303°)^{xx}
A.P. = 99,0 $n_D^{20} = 1,4370 (1,4374)^{xx}$

iso-Dodekan

Aus dem bei der Herstellung von iso-Oktan durch Polymerisation von Butylen entstehenden höhersiedenden Rückstand wurde ein verzweigter Kohlenwasserstoff mit 12 Kohlenstoffatomen herausgeschnitten.

$d_{20} = 0,758$ Sdp. = 186 - 195°
A.P. = 82,3 $n_D^{20} = 1,4257$

n-Decen

Als Ausgangsprodukt diente ein im C₁₀-Bereich liegender Synol-Alkohol, der durch Dehydratisierung über Tonerde bei 300°C in das entsprechende Olefin übergeführt wurde. Die nachfolgende Rektifikation ergab einen in Bezug auf die Lage der Doppelbindung nicht ganz einheitlichen Kohlenwasserstoff mit folgenden Daten:

$d_{20} = 0,745 (0,743)^x$ Sdp. = 166 - 175°¹⁾ (171°)^x
Br.Z. = 115 (theor. 114) $n_D^{20} = 1,4260 (1,4217)^x$

1) Die Hauptmenge siedete bei 169 - 172°C.

n-Ceten

Die Herstellung erfolgte analog der des n-Decens aus Cetylalkohol.

$d_{20} = 0,784 (0,781)^{xx}$ Sdp. = 280 - 281° (274°)^{xx}
Br.Z. = 70,0 (theor. 71) $n_D^{20} = 1,4445 (1,4419)^{xx}$

001341

- 5 -

Xylol

Als Ausgangsmaterial diente der bei der Toluolherstellung anfallende höhersiedende Witolrückstand, aus dem eine zwischen 136 - 145° siedende Xylolfraction herausgeschnitten wurde. Dem Siedeverlauf zufolge dürfte ein Gemisch der 3 isomeren Xylolverbindungen vorliegen.

Durol

Es wurde das handelsübliche Produkt verwendet.

Smp. = 79° (79°)^{xxx} Sdp. = 194° (194°)^{xxx}

sec. Amylbenzol (β-Phenylpentan)

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem bei der Alkylierung von Benzol mit isobutyl-öl erhaltenen über 165° siedenden Rückstand durch fraktionierte Destillation isoliert.

$d_{20} = 0,865 (0,862)^{xx}$ Sdp. 191/193° (193°)^{xx}
 $n_D^{20} = 1,4910 (1,4906)^{xx}$

Diphenyl

Als Einspritzprodukt diente das übliche Handelsprodukt.

Smp. = 70° (70°)^{xxx} Sdp. = 254° (255°)^{xxx}

Diphenylmethan

Die Herstellung des Ausgangsstoffes erfolgte nach Friedel-Crafts aus Benzylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Das Molverhältnis Benzylchlorid zu wasserfreiem Aluminiumchlorid betrug 3 : 1). Das im Überschuß angewandte Benzol diente gleichzeitig als Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur lag zwischen + 5 und + 10°C. Die Ausbeute an Diphenylmethan betrug ca. 70 % der Theorie.

Smp. = 26° (26°)^{xxx} Sdp. = 260/262° (261°)^{xxx}

β-Methylnaphthalin

Das Handelsprodukt enthielt außer der isomeren β-Verbindung noch Verunreinigungen in Form von Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure und einer rektifizierenden Destillation über Natrium wurde es weitgehend gereinigt.

$d_{20} = 1,004 (1,0005)^{xxx}$ Sdp. = 240 - 243° (241°)^{xxx}

Tetralin

Nach der Rektifikation wies das Tetralin des Handels folgende physikalische Daten auf:

$d_{20} = 0,973 (0,971)^{xxx}$ Sdp. = 205 - 207° (206°)^{xxx}
 $n_D^{20} = 1,5438 (1,545/17,8°)^{xxx}$

iso-Amylcyclohexan

Das vorher erwähnte sec. Amylbenzol wurde über einen Nickel-Wolframsulfid-Kontakt (3076) bei einem Wasserstoffdruck von 200 atü und 300°C in die hydroaromatische Verbindung übergeführt. Nach der Rektifikation wies das aromatenfreie Produkt folgende physikalische Konstanten auf.

$d_{20} = 0,817$ Sdp. = 195 - 198°
 $n_D^{20} = 1,4500$

001342

Dicyclohexyl

Die Herstellung erfolgte durch Hydrierung von Diphenyl über Kontakt 58/2 (Wolfram-Nickelsulfid) bei 200 atü und 300°C. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Benzol und Cyclohexan. Der durch Destillation gereinigte Kohlenwasserstoff wurde zur Abtrennung geringer Mengen Aromaten mit conc. Schwefelsäure unter Eiskühlung ausgeschüttelt und redestilliert.

$d_{20} = 0,885 (0,885)^x$ Sdp. = 233 - 236° (234°)^x
 $A.P. = 46,3$ $n_{D20} = 1,4800 (1,4796)^x$

Dicyclohexylmethan

Als Ausgangsstoff diente das Diphenylmethan. Die Hydrierung und Reindarstellung erfolgte wie beim Dicyclohexyl.

$d_{20} = 0,876 (0,8766)^x$ Sdp. = 250 - 253° (251,5°)^x
 $A.P. = 66,6$ $n_{D20} = 1,4763 (1,4755)^x$

Dekalin

Es wurde das handelsübliche Produkt verwendet.

$d_{20} = 0,880 (0,877)^{xxx}$ Sdp. = 185 - 190° (187 - 188°)^{xxx}

B) Analytischer Teil

Eine Aussage über den Hauptreaktionsverlauf und die spezifische Wirkung des Kontaktes beim katalytischen Crackprozeß ist nur dann möglich, wenn auf eine weitgehende Identifizierung der Crackprodukte Wert gelegt wird. Würde man sich bei der Aufarbeitung der Spaltprodukte nur auf die sonst übliche Trennung in gasförmige Anteile, Benzin und nicht umgesetztes Mittelöl beschränken, und die flüssigen Aggregate durch Bestimmung der Kohlenwasserstoffklassen charakterisieren, dann wäre auf Grund dieser Ergebnisse ein tieferer Einblick in den Reaktionsmechanismus möglich. Diese Erkenntnis war auch bestimmend für die angewandten Untersuchungsmethoden, die zum Ziel hatten, nach Möglichkeit sämtliche Kohlenwasserstoffe zu erfassen. Bis zu welchem Grad diese Aufgabe gelöst werden kann, und welche Fehlerquellen die Analysemethoden einschließen, soll an späterer Stelle dargelegt werden.

1. Untersuchung der gasförmigen Spaltprodukte

Aus den bei Raumtemperatur gasförmigen Spaltprodukten werden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff die schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffe verflüssigt und vom unkondensierbaren Gas abgetrennt. Das aus Wasserstoff, Methan, Äthan und Inertgas bestehende Gemisch wird nach Drehschmidt analysiert. Die Bestimmung des Äthylens erfolgt durch Bromabsorption.

Das kondensierbare Crackgas und die bei der Stabilisation des flüssigen Anfalls anfallende Tiefkühlung werden vereinigt und durch Destillation an einer Leunakolonne in eine C2-, C3-, nC4- und iC4-Fraktion zerlegt, deren Olefinegehalt jeweils durch Bromabsorption bestimmt wird. Das Verhältnis von n-Butylen zu iso-Butylen kann hierbei nicht ermittelt werden. Der zum größten Teil aus Pentanen bestehende Destillationsrückstand wird mit der Benzinfraktion vereinigt.

001343

- 7 -

2. Identifizierung der im Benzin-Siedebereich siedenden Kohlenwasserstoffe

Es ist voraussuschieken, daß nach der Stabilisation des flüssigen Anfalls das Benzin an einer 1 1/2 m hohen Füllkörperkolonne bis zum Siedebeginn des Ausgangsstoffes herausgeschnitten wird. Im allgemeinen lassen sich in dieser Kolonne bei Destillation unter Normaldruck Übergangstemperaturen von nur ca. 200°C erreichen. Liegen die Siedepunkte der Ausgangsstoffe höher, dann muß die Fraktionierung des höhersiedenden Rückstandes in geeigneteren Kolonnen erfolgen.

Voraussetzung für die Erfassung der Kohlenwasserstoffe im Benzin ist eine weitgehende Fraktionierung in einer gut trennenden analytischen Kolonne. Es wird die von Jantzen entwickelte Spiralrohrkolonne (12 m Rohrlänge und 1 1/2 m Kolonnenhöhe) verwendet. Der Ansatz beträgt 300 - 400 cm³, die Destillatabnahme 3 - 4 cm³ pro Stunde bei einem Rücklauf von einem Tropfen pro Sekunde. Die Wahl der Schnittpunkte richtet sich nach den im Gemisch vorhandenen Kohlenwasserstoffen. Durchschnittlich werden bis 185°C 50 Fraktionen abgenommen. Da vor der Destillation von einer Abtrennung der Olefine und Aromaten abgesehen wird, enthalten die abgenommenen Fraktionen gewöhnlich noch Olefine und die höhersiedenden auch noch Aromaten. Eine Ausnahme bildet der Spaltversuch mit Dekalin, bei dem die Aromaten und Olefine durch eine SO₂-Extraktion entfernt werden. Bei den Spaltversuchen mit naphthenischen Kohlenwasserstoffen gestaltet sich die Auswertung der über 70°C siedenden Fraktionen insofern schwierig, als mit der Abwesenheit von Verbindungen sämtlicher 4 Kohlenwasserstoffklassen gerechnet werden mußte. Die Bestimmung des Verzweigungsgrades ist dann meistens nicht mehr möglich. Es soll nun im einzelnen auf die Identifizierung der Fraktionen eingegangen werden.

Olefinbestimmung

Da in den meisten Fällen mit der Anwesenheit von Olefinen zu rechnen ist, wird von jeder Fraktion die Bromzahl nach Winkler bestimmt und hieraus mit Hilfe des Molekulargewichtes der Prozentgehalt an Olefinen nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Gew. \% Olefine} = \frac{\text{Br.Z.} \times \text{Molgew.}}{160}$$

Identifizierung eines aus zwei Komponenten bestehenden Gemisches

Die Bestimmung des Reinheitsgrades einer Fraktion erfolgt durch den Siedepunkt und den Brechungsindex. Zeigt der letztere eine geringe Abweichung von dem Refraktionswert des zu erwartenden reinen Stoffes, ist mindestens mit der Anwesenheit einer zweiten Komponente zu rechnen. Liegt ein solches 2-Stoffgemisch vor, dann kann aus den Refraktionen der beiden zu erwartenden reinen Kohlenwasserstoffe und der experimentell bestimmten Refraktion des Gemisches mit Hilfe der Mischungsregel der Prozentgehalt ausgerechnet werden. Hierbei wird vorausgesetzt, daß sich die Refraktionen additiv verhalten. Diese Voraussetzung ist nur bei Gemischen von Paraffinen und Naphthenen streng erfüllt.

Beispiel: n_D^1 = Refraktion der Komponente 1
 n_D^2 = " " " " 2
 n_D Gemisch = Refraktion des Gemisches
 x = Prozentgehalt der Komponente 1
 $x \cdot n_D^1 + (100 - x) \cdot n_D^2 = 100 \cdot n_D$ Gemisch

Identifizierung eines aus 3 Komponenten bestehenden Gemisches

Sind neben dem Olefin noch 2 andere Kohlenwasserstoffe zu erwarten, dann wird zunächst aus der Bromzahl der Olefingehalt errechnet und die Refraktion des Gemisches bestimmt. Nach der Mischungsregel berechnet man unter Verwendung des bekannten Olefinwertes die Refraktion des olefinfreien Gemisches, woraus sich unter nochmaliger Anwendung der Mischungsregel der Prozentgehalt der reinen Komponenten ergibt.

Beispiel:

x	= % Olefine (aus der Bromzahl berechnet)
n_D Olefin	= Refraktion des reinen Olefins
n_D Gemisch	= " " olefinfreien Gemisches
n_D Fraktion	= " " der olefinhaltigen Fraktion

Die Refraktion des olefinfreien Gemisches ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$x \cdot n_D \text{ Olefin} + (100 - x) \cdot n_D \text{ Gemisch} = 100 \cdot n_D \text{ Fraktion}$$

Aus der Siedekurve ermittelt man unter Berücksichtigung der errechneten Refraktion die Komponenten des olefinfreien Gemisches und berechnet ihren Prozentgehalt wie folgt:

y	= Prozentgehalt der Komponente 1
n_{D1}	= Refraktion der reinen Komponente 1
n_{D2}	= " " " " " 2

$$y \cdot n_{D1} + (100 - y) \cdot n_{D2} = 100 \cdot n_D \text{ Gemisch}$$

Hierbei ist zu entscheiden, ob das olefinfreie Gemisch nur aus Paraffinen oder aus einem Paraffin-Naphthen-Gemisch bzw. Paraffin-Aromaten-Gemisch besteht. Bis zum Siedebeginn des Methylcyclopentans wird die Identifizierung der Fraktionen dadurch erleichtert, daß bis auf eventuell vorhandenes Cyclopentan nur mit der Anwesenheit von Paraffinen und Olefinen zu rechnen ist. Hohe Brechungsindizes weisen auf die Anwesenheit von Naphthenen oder Aromaten hin. Enthält das Paraffin-Olefin-Gemisch entweder nur Naphthene oder nur Aromaten, wird bei der Auswertung nach vorherstehendem Beispiel verfahren. In solchen Fällen, wo eine Entscheidung über die Anwesenheit von Naphthenen bzw. Aromaten zweifelhaft erscheint, wird das Gemisch mit 98 %iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und häufig werden auch die Aromaten nach der Ultraviolett-Absorptions-Methode bestimmt und zwar besonders dann, wenn es sich um geringe Prozentsätze handelt. Diese Werte stimmen gut mit denen aus den Brechungsindizes errechneten überein.

Identifizierung eines aus vier und mehr Komponenten bestehenden Gemisches

Mit steigendem Siedepunkt und der dadurch bedingten Zunahme des Isomerisierungsgrades wird auch die Bestimmung der in den einzelnen Fraktionen vorhandenen Kohlenwasserstoffe schwieriger. Bei den über 100° siedenden Gemischen ist meistens die Angabe des Verzweigungsgrades ausgeschlossen und zwar besonders dann, wenn es sich um die gleichzeitige Anwesenheit von Vertretern sämtlicher vier Kohlenwasserstoffklassen handelt. Mit dieser Möglichkeit ist jedoch nur dann zu rechnen, wenn Crackbenzine aus naphthenischen Kohlenwasserstoffen vorliegen. Bei der Spaltung von Olefinen, Paraffinen und Aromaten werden

Naphthene in nennenswerten Mengen nicht gebildet. In welcher Weise ein aus mehreren Kohlenwasserstoffen zusammengesetztes Gemisch identifiziert wird, soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Nach der Berechnung des Olefingehaltes aus der Bromzahl und Bestimmung der Aromaten mit Hilfe der Ultraviolettabsorption wird unter zweimaliger Anwendung der Mischungsregel der Brechungsindex des olefin- und aromatenfreien Gemisches ausgerechnet. Aus dem ermittelten Wert ergibt sich die Zusammensetzung des Gemisches. In Zweifelsfällen wird ein Teil der Fraktion mit 98 %iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und vom Raffinat der Brechungsindex experimentell bestimmt.

Es sei darauf hingewiesen, daß gelegentlich für die Auswertung kleiner Zwischenfraktionen nur die Bromzahl und Refraktion zugrunde gelegt wurde, da infolge Proportionsmangel weitere Analysen nicht möglich waren. In diesem Fall ist die Bestimmung geringer Paraffinmengen neben Naphthenen und umgekehrt nur annäherungsweise möglich. Da die in Frage kommenden Fraktionen nur etwa 0,5 % vom Gesamtanteils ausmachen, ist der durchgemachte Fehler sehr gering. Er fällt umso weniger ins Gewicht, wenn man berücksichtigt, daß die Werte auf Einspritzung bezogen werden.

3. Untersuchung der über dem Benzinsiedebereich siedenden Spaltprodukte

Zur fraktionierten Destillation der bis ca. 200° siedenden Anteile wird die 1 1/2 m-Kolonne verwendet. Die Wahl der Schnittpunkte richtet sich nach den zu erwartenden Kohlenwasserstoffen. Treten keine ausgeprägten Haltepunkte auf, werden gewöhnlich 10°-Fraktionen abgenommen, von denen die Dichte, Refraktion, Anilinpunkt, Bromzahl und die mit 98 %iger H₂SO₄ bei 0°C absorbierbaren Anteile bestimmt werden. Wenn es sich als notwendig herausstellt, wird auch noch von dem olefin- und aromatenfreien Restbenzin der Brechungsindex bestimmt. Aus den vorliegenden analytischen Daten kann die Zusammensetzung der Fraktionen ermittelt werden. Daß hierbei zum größten Teil nur eine Trennung nach Kohlenwasserstoffklassen möglich ist, braucht nicht näher betont zu werden. Die Fraktionierung der höhersiedenden Anteile erfolgt unter den gleichen Gesichtspunkten in Widmer- oder Füllkörperkolonnen im Vakuum. Die Identifizierung geschieht im allgemeinen nach dem oben beschriebenen Verfahren. Bei den hochsiedenden Fraktionen gelingt oftmals eine Trennung in flüssige und feste Bestandteile. Durch Umkristallisation werden reine Verbindungen isoliert, deren Identifizierung durch den Schmelzpunkt erfolgt. Mitunter werden auch aromatische Kohlenwasserstoffe aus dem flüssigen Gemisch in Form ihrer Pikrinsäureverbindungen abgeschieden und nach dem Umkristallisieren durch den Schmelzpunkt identifiziert.

Koksbestimmung

Der auf dem Kontakt abgeschiedene Koks wird bei der Regeneration mit Luft zu Kohlenensäure und Wasser verbrannt. Die vollständige Oxydation zu CO₂ wird dadurch erreicht, daß das Gasgemisch über erhitztes Kupferoxyd geleitet wird. Der CO₂-Gehalt ergibt sich aus dem Verbrauch einer eingestellten Barytwasserlösung. Die Koksmenge läßt sich dann leicht berechnen. Der geringe Wasserstoffgehalt des Kokes findet hierbei keine Berücksichtigung.

C) Ausführung und Beschreibung der Versuche

I. Apparatur und Reaktionsbedingungen

Zur Durchführung der Versuche wird ein elektrisch beheizter Ofen mit 1,7 l Kontaktinhalt verwendet. Eine Zahnradschleife fördert das Produkt aus einem graduieren Vorratsgefäß über eine Heizschlange in den Ofen. Kohlenwasserstoffe, die infolge ihres hohen Schmelzpunktes bei Raumtemperatur fest sind, werden aus mit Wasserdampf beheizten Vorratsgefäßen eingespritzt. Die auf 0° heruntergekühlten flüssigen Krackprodukte werden in einem Rundkolben gesammelt. Die gasförmigen Anteile (H_2 , $C_1 - C_5$) strömen über eine Fangflasche in einen Gasometer. Durch fraktionierte Kondensation werden sie in Trockengas, welches Wasserstoff, Methan und wenig Äthan enthält, und in kondensierbares Gas ($C_2 - C_5$) zerlegt. Nach jeder Krackperiode erfolgt vor der Regeneration eine längere Spülung (60 Min.) mit Stickstoff. Das Spülgas durchströmt zur Abscheidung mitgeführter Kohlenwasserstoffe 2 tiefgekühlte Vorlagen und einen Kohleturm. Die Wiederbelebung des Kontaktes geschieht durch allmählichen Luftzusatz zum Inertgas, wobei die Temperatur 550° nicht übersteigen darf.

Die Krackbedingungen werden aus den in der Einleitung bereits erwähnten Gründen bei allen Versuchen konstant gehalten. Die Temperatur beträgt 420°C, die Belastung 0,6 v/v/h und die Dauer der Krackperiode 60'. Als Kontakt wird ein synthetischer Krackkontakt (Nr. 3248) verwendet, dessen Aktivität laufend überprüft wird.

II. Spaltversuche

a) Paraffine

n-Dekan

Der Kohlenwasserstoff zeigt unter den normalen Krackbedingungen nur eine geringe Zerfallsneigung. Trotz Verkürzung der Krackperiodenlänge auf 30' beträgt die Gesamtaufspaltung nur 26 % der eingespritzten Menge. Die Hälfte der Krackprodukte ist gasförmig. Bemerkenswert ist die bevorzugte i-Butanbildung und der starke Isomerisierungsgrad der Spaltprodukte. Neben der eigentlichen Spaltreaktion und der dadurch bedingten Olefinbildung von 3,5 % (bez. auf Einspritzung) tritt auch eine geringe Aromatisierung ein. Die Aromatenbildung nimmt in der Reihenfolge Benzol - Toluol - Xylol zu. Naphthene sind in nennenswerten Mengen nicht nachweisbar. Neben der Aufspaltung des Dekans zu Kohlenwasserstoffen mit kleinerer Kohlenstoffzahl entstehen auch durch Alkylierungs- oder Polymerisationsreaktionen Paraffine mit größerer Kettenlänge. Die auf dem Kontakt abgeschiedene Koks menge bewegt sich in Übereinstimmung mit dem geringen Spaltungsgrad in mäßigen Grenzen (Tabelle 1, Bild 1).

n-Heptadekan

Der Kohlenwasserstoff ist etwa doppelt so gut spaltbar wie das n-Dekan. Dieses experimentell gefundene Ergebnis zeigt deutlich, daß bei Paraffinen mit zunehmender Kettenlänge die thermische Beständigkeit der Verbindung abnimmt; die Abnahme der thermischen Beständigkeit ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der "Freien Energie."¹⁾

1) Über die Temperaturabhängigkeit der "Freien Energie" einiger Kohlenwasserstoffe M. Marder, Motorkraftstoffe Bd. I, S. 239

Unter den Spaltprodukten sind nur die unterhalb des Ausgangsstoffes siedenden Kohlenwasserstoffe zu verstehen. Die aus primär gebildeten Spaltstücken entstandenen höhersiedenden Produkte sind hierbei nicht berücksichtigt. Der Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe an der Gesamtaufspaltung tritt beim Heptadekan im Vergleich zum Dekan etwas zurück, da infolge der größeren Kettenlänge die Tendenz zur Bildung flüssiger Spaltprodukte ausgeprägter ist. Mit der größeren Aufspaltung nimmt auch die Olefin- und Aromatenbildung zu. Unter den Spaltstücken überwiegen in Analogie zur Dekanspaltung die verzweigten Kohlenwasserstoffe. Der Anteil der verzweigten Paraffine an den Gesamtparaffinen beträgt ca. 80 %. Naphthenische Kohlenwasserstoffe werden in nennenswerten Mengen nicht gebildet. Infolge der größeren Aufspaltung ist die Koksbildung auch stärker als beim n-Dekan. Die mit der Molekülgröße abnehmende thermische Stabilität der Paraffine konnte auch Egloff¹⁾ nachweisen, der die Spaltbarkeit von n-Oktan und Cetan über Krackkontakten untersuchte. Infolge der anders gewählten Krackbedingungen lag bei Egloff die absolute Ausbeute an Spaltprodukten tiefer, jedoch kam auch hier deutlich zum Ausdruck, daß mit wachsender Kettenlänge die thermische Stabilität der Paraffine abnimmt. Die Ergebnisse der Heptadekanspaltung sind in der Tabelle 2 zusammengestellt (Bild 2).

iso-Dodekan

Der Kohlenwasserstoff liegt in seiner Spaltbarkeit nur wenig unter dem Heptadekan, dagegen neigt er viel leichter zum Zerfall als das n-Dekan. Die relativ starke Zerfallsneigung des iso-Dodekans ist sicherlich in dem hohen Verzweigungsgrad der Verbindung zu suchen. Unter den Spaltprodukten übertrifft die Butanfraktion mit 17,3 % (bez. auf Einspr.) die übrigen Fraktionen bei weitem. Diese bevorzugte Spalttrichtung findet ihre Erklärung in der Konstitution des Ausgangsstoffes (Tabelle 3, Bild 3).

b) Olefine

Decen

Der Kohlenwasserstoff ist im Vergleich zum n-Dekan unter den gleichen Krackbedingungen thermisch viel unbeständiger. Hinsichtlich seiner Spaltbarkeit übertrifft er das Paraffin gleicher Kettenlänge bei weitem. Mit einer 80 %igen Ausbeute an tiefersiedenden Spaltprodukten ist er etwa 3 x so gut spaltbar wie das entsprechende Paraffin. Dieses experimentell gefundene Ergebnis stimmt auch mit den von Francis²⁾ ermittelten Werten für die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenergie überein, wonach bei tieferen Temperaturen (katalytische Kracktemperaturen) die Olefine die größere freie Energie und damit die geringere thermische Beständigkeit aufweisen.

Auch Egloff¹⁾ konnte am Beispiel des Oktens zeigen, daß das Olefin leichter spaltet als das Paraffin gleicher Kettenlänge. Berücksichtigt man die Tatsache, daß von dem eingesetzten Decen keine nennenswerten Mengen zurückerhalten wurden, dann erscheint die Aufspaltung noch größer. Denn die hochsiedenden Krackprodukte dürften zum Teil aus primär gebildeten Spaltstücken entstanden sein. Die bevorzugte Bildung von C_4 -, C_5 und C_6 -Kohlenwasserstoffen weist darauf hin, daß die Hauptsplattung in der Mitte des Moleküls erfolgt ist. Bemerkenswert ist der starke Olefingehalt der Spaltprodukte und die ziemlich beträchtliche Bildung an höhersiedenden Polymerisationsprodukten. Die überwiegende Bildung verzweigter

1) J. Amer. Chem. Soc. 61 3571 (1939)

2) l. c. Seite 10

Kohlenwasserstoffe läßt auch hier wieder die starke isomerisierende Wirkung des Kontaktes erkennen. Im Vergleich zur Dekanspaltung ist die Aromaten- und Koksbildung größer (Tabelle 4), Bild 4).

Ceten

Das Ceten übertrifft hinsichtlich seines Spaltungsgrades das Heptadekan bei weitem und spaltet noch etwas besser als das Decen. Es wird praktisch vollkommen umgesetzt und unterscheidet sich hinsichtlich der gebildeten Reaktionsprodukte und der Produktverteilung vom Decen nicht sehr wesentlich (Tabelle 5, Bild 5). Auch Egloff¹⁾ konnte die bessere Spaltbarkeit des Cetens gegenüber Ceten nachweisen.

c) Aromaten

iso-Amylbenzol

Wie zu erwarten, tritt beim iso-Amylbenzol im wesentlichen eine Abspaltung der paraffinischen Seitenkette ein. Die Hauptspaltstücke sind demnach Benzol (31,5 % bez. auf Einspr.) und Pentane (21,7 % einschl. Pentene). Unter den gasförmigen Anteilen überwiegt das i-Butan. Die Toluol- und Xylol- bzw. Äthylbenzolbildung tritt hinter der Benzolbildung sehr stark zurück. Nicht umgesetzt oder isomerisiert werden ca. 9 %. Die Ausbeute an höhersiedenden Produkten, welche vorwiegend aus alkylierten Naphthalinen bestehen, beträgt etwa 12 %. Die Bildung der alkylsubstituierten Naphthaline dürfte unter Ringschluß über das Tetrahydronaphthalin und anschließender Dehydrierung erfolgt sein. Die geringen Paraffinmengen im C₆- bis C₉-Bereich weisen darauf hin, daß neben der Spaltreaktion auch eine sehr geringfügige Polymerisation kleinerer Spaltstücke zu paraffinischen Kohlenwasserstoffen erfolgt. (Tabelle 6, Bild 6)

α-Methylnaphthalin

Das Methylnaphthalin bildet nur sehr wenig tiefer siedende Spaltprodukte; der größte Teil bleibt unverändert oder wird zur β-Verbindung isomerisiert. Bemerkenswert ist die Bildung von 15 % höhersiedenden Aromaten, welche zum Teil aus Dimethylnaphthalinen und 8,8'-Dinaphtyl bestehen. Wahrscheinlich lagert sich zunächst das α-Methylnaphthalin in die thermisch stabilere β-Verbindung um und erleidet dann eine Entmethylierung. Die beiden Naphthalinreste vereinigen sich dann, während die abgespaltenen Methylgruppen alkylierend wirken. Es ist anzunehmen, daß die für den Spaltungsgrad ziemlich beträchtliche Koksbildung auf Polymerisations- bzw. Kondensationsreaktionen des Naphthalinrestes zurückzuführen ist. Einen Hinweis auf diese Annahme gibt der Siedeverlauf des hochsiedenden Rückstandes, der ein Siedende von >400° aufweist. (Tabelle 7)

Diphenyl

Der Kohlenwasserstoff erleidet unter Krackbedingungen keinerlei Zerfall.

Diphenylmethan

Wie zu erwarten, ist das Diphenylmethan gegenüber dem Diphenyl thermisch viel unbeständiger, es wird nahezu vollkommen aufgespalten. Der Bruch tritt hauptsächlich an der Methylenbrücke auf. Aus den großen Benzolmengen könnte man schließen, daß vorwiegend eine Abspaltung der beiden Phenylgruppen erfolgt, wobei die Methylenbrücke den zur Benzolbildung notwendigen Wasserstoff liefert und ihrerseits zu Kohlenstoff dehydriert wird. Auch die hohe Koksbildung (11 % der Einspr.) läßt diese Reaktionsrichtung durchaus wahrscheinlich

¹⁾ l. c. Seite 11 1)

erscheinen. Die ziemlich beträchtlichen Toluolmengen (ca. 3 % bez. auf Einspr.) deuten darauf hin, daß neben dieser bereits erwähnten Spalttrichtung auch ein Zerfall des Moleküls in Benzol und Toluol eintritt. Als Nebenreaktionen sind Alkylierungs- und Polymerisationsvorgänge zu nennen. Hierfür sprechen die alkylierten Benzol- und Naphthalinderivate. Die Entstehung der geringen Anthracenmengen dürfte so zu erklären sein, daß zwei Benzylreste zu 9-10-Dehydroanthracen kondensiert und anschließend dehydriert werden (Tabelle 8).

Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol)

Das Durol erleidet im wesentlichen eine Disproportionierung zu Trimethylbenzol und Penta- bzw. Hexamethylbenzol. Etwa 50 % der eingespritzten Menge bleiben unverändert oder werden isomerisiert. Die Koksbildung beträgt 3 %; gasförmige Kohlenwasserstoffe werden nur in Spuren gebildet (Tabelle 9).

Xylol

Die beim Durol beobachtete Disproportionierung tritt auch beim Xylol ein. Hier entstehen neben nicht umgesetztem Ausgangsstoff vorwiegend Toluol und Trimethylbenzol. Die gebildete Benzolmenge einschließlich der gasförmigen Spaltprodukte beläuft sich auf ca. 3 % (bez. auf Einspr.). Die geringe Bildung von höhersiedenden Aromaten dürfte so zu erklären sein, daß ein Teil des primär entstandenen Trimethylbenzols nochmals disproportioniert. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß abgespaltene Methylgruppen auf die Benzolringe alkylierend wirken und dadurch zur Bildung höhersiedender Aromaten beitragen. Zu erwähnen sind noch die Spuren an Olefinen und Paraffinen, die während des Reaktionsverlaufes gebildet werden (Tabelle 10).

Tetralin

Das Tetralin steht in Bezug auf seine Spaltbarkeit zwischen dem α-Methylnaphthalin und dem Dekalin. Einen Angriffspunkt für die Spaltreaktion bietet hauptsächlich der aufhydrierte Ring. Der eigentliche Krackvorgang wird von einer Dehydrierungsreaktion übertroffen, durch welche mindestens 27 % des Ausgangsstoffes in Naphthalin übergeführt werden. Das Dehydriergleichgewicht des Systems Naphthalin - Tetrahydronaphthalin liegt unter den Reaktionsbedingungen wahrscheinlich stark auf der Seite des Naphthalins. Die Krackreaktion scheint im wesentlichen so zu verlaufen, daß aus dem hydrierten Ringsystem kurzkettige Bruchstücke herausgespalten werden; die in ziemlichen Mengen nachgewiesenen monocyclischen Aromaten, unter denen das Benzol bei weitem überwiegt, bestätigen diese Annahme. Die ziemlich beträchtlichen Mengen an höheralkylierten Benzolen (im Siedebereich von 180 - 190°) weisen darauf hin, daß der hydroaromatische Ring in starkem Maße nur an einer einzigen Stelle aufgesprengt wird. Unter den Spaltstücken finden sich neben ganz geringen Olefinmengen (ca. 0,5 % bez. auf Einspr.) auch naphthenische Kohlenwasserstoffe und zwar vorwiegend Methylcyclopentan mit 1,4 % der Einspritzung. Der Anteil der Paraffine erstreckt sich im wesentlichen auf die gasförmigen Produkte (Tabelle 11, Bild 7).

d) Naphthene

iso-Amylcyclohexan

Der hydroaromatische Kohlenwasserstoff ist gegenüber dem Paraffin gleicher Kohlenstoffzahl leichter spaltbar. Nur 17 % des eingesetzten Produktes bleiben bis auf eine geringfügige Isomerisierung unverändert, etwa 65 % werden in tiefer siedende Kohlenwasserstoffe aufgespalten, der Rest ist höhersiedend. Die beträchtliche Butan- und Pentanbildung weist darauf hin, daß in bevorzugtem Maße die Spaltreaktion an der Seitenkette eintritt; der naphthenische 6-Ring wird größtenteils zu Methyl- bzw. Dimethylcyclopentan isomerisiert oder dehydriert. Die nachgewiesenen Mengen an Paraffinen und Olefinen mit 6 und mehr Kohlenstoffatomen sprechen dafür, daß - wenn auch nur in untergeordnetem Maße - eine Sprengung des Ringes erfolgt ist. Während beim aromatischen Kohlenwasserstoff gleicher Konstitution im wesentlichen eine Abspaltung der gesamten paraffinischen Seitenkette erfolgt, wobei der aromatische Ring erhalten bleibt, tritt beim iso-Amylcyclohexan die Pentanbildung zugunsten der Butanbildung

zurück. Beim iso-Amylbenzol bietet das die Seitenkette tragende quaternäre Kohlenstoffatom einen bevorzugten Angriffspunkt für die Spaltreaktion; das energetisch ausgeglichene Naphthen ist zur Pentanoildung nicht so prädestiniert. Erwähnenswert ist schließlich noch die geringe Koks- und Olefinbildung (Tabelle 12, Bild 8).

Dicyclohexyl

Im Vergleich zum Diphenyl, welches sich durch seine hohe thermische Beständigkeit auszeichnet, neigt das Naphthen gleicher Konstitution sehr leicht zum Zerfall. Der Ausgangsstoff wird praktisch vollkommen umgesetzt. Die Hauptspaltung tritt an der Verknüpfungsstelle der beiden Ringe ein, wobei gleichzeitig in ziemlich beträchtlichem Umfang eine Ringsprengung eintritt. Die gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe und die monocyclischen Naphthene sind ein Beweis für diesen Reaktionsverlauf. Ebenso wie beim iso-Amylcyclohexan erleiden die 6-Ring-Naphthene eine starke Isomerisierung zu den entsprechenden 5-Ring-Naphthenen. Hinsichtlich der Vergasung ist zu sagen, daß sie geringer ist als bei dem Naphthen mit Seitenkette. Zieht man das etwa ebenso gut spaltbare Ceten zum Vergleich heran, so liegt bei dem Olefin die Gasbildung doppelt so hoch wie beim Dicyclohexyl. Die Produktverteilung ist beim bicyclischen Naphthen in Bezug auf Benzinbildung eine besonders günstige. Zu erwähnen ist noch die starke Aromatisierung, welche in dem bicyclischen 6-Ring-System des Ausgangsstoffes begründet ist (Tabelle 13, Bild 9).

Dicyclohexylmethan

In Bezug auf Spaltbarkeit und Produktverteilung unterscheidet sich der Kohlenwasserstoff vom Dicyclohexyl nur unwesentlich. Die Methylenbrücke beeinflusst die Hauptspalttrichtung nur wenig. Zu erwähnen ist vielleicht noch die stärkere Bildung an Dimethylcyclopentan, welche auf das die beiden Ringe verbindende Kohlenstoffatom zurückzuführen ist. Es ist anzunehmen, daß sich primär unter Abspaltung eines Cyclohexanringes Methylcyclohexan bildet, welches anschließend isomerisiert wird. Infolge des rein naphthenischen Charakters des Dicyclohexyls ist die Aromatenbildung etwas höher als beim Dicyclohexylmethan. (Tabelle 14, Bild 10)

Dekalin

Die Krackergebnisse bestätigen erneut die gute Spaltbarkeit der Naphthene. Die Verbindung ist thermisch etwas stabiler als die bereits untersuchten bicyclischen Naphthene, denn 24 % (bez. auf Einspr.) werden nach dem Krackprozeß unverändert zurückerhalten. Der Grund für die größere Beständigkeit ist in der unterschiedlichen Art der Ringverknüpfung zu suchen. Der Spaltvorgang besteht hauptsächlich in einer Sprengung des Ringsystems unter Abspaltung von i-Butan. Der unversehrt gebliebene naphthenische 6-Ring erleidet gleichzeitig eine Isomerisierung oder wird dehydriert. Desgleichen findet auch eine geringe Dehydrierung des Dekalins zu Naphthalin statt. (Tabelle 15, Bild 11)

D) Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Untersuchungen haben ergeben, daß der Spaltungsgrad und die jeweils entstehenden Krackprodukte stark von der Konstitution des Ausgangsstoffes abhängen. Die Olefine sind thermisch am unbeständigsten und somit am leichtesten spaltbar, während sich die Aromaten durch eine verhältnismäßig große thermische Beständigkeit auszeichnen. Von dem eingesetzten Decen und Ceten konnten keine nennenswerten Mengen unverändert zurückerhalten werden. Die olefinischen Kohlenwasserstoffe werden praktisch völlig umgesetzt, wobei zum allergrößten Teil tiefer siedende Spaltprodukte gebildet werden.

Die Paraffine sind schwerer spaltbar als die Olefine, mit zunehmender Kettenlänge nimmt die thermische Beständigkeit ab. Die verzweigten Paraffine neigen leichter zum Zerfall als die geradkettigen mit gleicher Kohlenstoffzahl.

Gut spaltbar sind die naphthenischen Kohlenwasserstoffe. Die bicyclischen Naphthene werden zum größten Teil aufgespalten, während sich die monocyclischen 6-Ringe zu den entsprechenden 5-Ringnaphthenen isomerisieren. Gleichzeitig tritt auch eine Ringsprengung ein. Der Spaltungsgrad wird bei bicyclischen Naphthenen durch die Art der Ringverknüpfung beeinflusst. So spaltet das Dicyclohexyl praktisch vollständig, während das Dekalin nur zu 75 % umgesetzt wird.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen schlecht spaltbar. Methylsubstituierte Verbindungen neigen leicht zu Polymerisationsreaktionen, wobei die primär abgespaltenen Methylgruppen alkylierend wirken. Sehr häufig tritt auch eine starke Disproportionierung ein. So entstehen z. B. aus Duro (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) hauptsächlich Tri- und Pentamethylbenzol. Die Gasbildung ist beim Spalten methylsubstituierter Aromaten nur unwesentlich, dagegen ist der Anteil an höhersiedenden Polymerisationsprodukten ziemlich beträchtlich. Wird aber der aromatische Charakter eines Kohlenwasserstoffes durch die Einführung einer paraffinischen Seitenkette gestört, verliert die Verbindung zum Teil ihre thermische Beständigkeit und neigt leichter zum Zerfall. So erweist sich das iso-Amylbenzol als äußerst leicht spaltbar, da die Verknüpfung der Seitenkette mit dem aromatischen Kern nur eine sehr lockere ist. Auch beim Tetralin ist die Tendenz zum Zerfall viel ausgeprägter als beim α -Methylnaphthalin. Besonders stark ist der Unterschied in der Spaltbarkeit zwischen dem Diphenyl und dem Diphenylmethan. Das Diphenyl ist thermisch äußerst beständig, während schon durch die Anwesenheit einer Methylenbrücke eine praktisch vollständige Aufspaltung erreicht wird. Hinsichtlich der "Produktverteilung" ist zu sagen, daß die olefinischen Kohlenwasserstoffe eine hohe Gasbildung aufweisen; die leicht spaltbaren naphthenischen Verbindungen zeichnen sich dagegen durch eine mäßige Vergasung aus. Eine Erklärung für die Tatsache ist in der Beständigkeit des Ringes gegen eine direkte Aufspaltung zu suchen. Infolgedessen wird die Bildung kurzkettiger Spaltstücke nicht so begünstigt.

Betrachtet man den Aromatengehalt der einzelnen Krackbenzine, dann ergibt sich, daß die naphthenischen Kohlenwasserstoffe etwa doppelt so viel Aromaten im Benzinsiedebereich bilden wie die paraffinischen und olefinischen. Bei den letzteren erfolgt die Aromatenbildung nur durch Cyclisierungsreaktionen, welche energetisch nicht so begünstigt werden wie die Dehydrierung der Hydroaromaten, die unter den gewählten Versuchsbedingungen ziemlich leicht verläuft. Die leicht spaltbaren aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das iso-Amylbenzol, liefern ebenfalls aromatenreiche Benzine infolge der schon erwähnten thermischen Beständigkeit des Benzolringes.

Der Olefingehalt der Krackbenzine hängt ebenfalls stark von der Konstitution des eingesetzten Kohlenwasserstoffs ab; er nimmt in folgender Reihenfolge zu: Aromaten, Naphthene, Paraffine, Olefine. Die Aromaten ergeben den geringsten Olefingehalt im Benzin, wobei vorausgesetzt wird, daß der zu spaltende Kohlenwasserstoff keine längeren paraffinischen Seitenketten enthält. Besonders groß

001352

Ist der Gehalt des Krackbensins an ungesättigten Verbindungen, wenn man ein reines Olefin krackt. Naphthene sind nur dann im Krackbenzin anzutreffen, wenn der zu spaltende Kohlenwasserstoff bereits naphthenischen Charakter besitzt. Eine nennenswerte Neubildung an Naphthenen tritt nicht ein.

Zur Koksabscheidung ist zu sagen, daß mit zunehmender Spaltbarkeit auch die Koksabildung ansteigt. Etwas höhere Koksanteile geben die Olefine, während die Naphthene eine verhältnismäßig geringe Koksabildung aufweisen. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen hängt sie stark von der Konstitution ab. So ergibt das Diphenylmethan ca. 10 % Koks (bez. auf Einspr.) auf dem Kontakt, während z. B. das iso-Amylbenzol und Xylol nur etwa 2 % bilden. Da die Aromaten sehr leicht zu Polymerisationsreaktionen neigen, entstehen besonders bei bicyclischen Verbindungen wie am Beispiel des α -Methylnaphthalins ersichtlich ist - aus mehreren Benzolringen bestehende Ringsysteme, die infolge ihrer hohen Siedepunkte bei Kracktemperatur in flüssiger Phase vorliegen und vom Kontakt absorbiert werden. Sie werden dann bei der Regeneration als Koks bestimmt.

Der hohe Anteil der Krackprodukte an verzweigten Kohlenwasserstoffen läßt die starke isomerisierende Wirkung des Kontaktes erkennen. Unter den verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen nehmen die monomethylverzweigten Verbindungen einen bevorzugten Platz ein. Besonders bemerkenswert ist die hohe iso-Butanbildung. Der Anteil des i-Butans am Gesamtbutan beträgt nach den vorliegenden Versuchsergebnissen ca. 80 %. Zu etwa dem gleichen Ergebnis kommt J. R. Bates¹⁾ bei der Untersuchung über die Zusammensetzung katalytischer Krackbenzine bei einer Reaktionstemperatur von 427°C. Er findet für den i-Butangehalt 85 %. Die von Rossini²⁾ aus der Freien Energie berechneten Werte ergeben, daß im Gleichgewicht bei 427°C nur 38 % i-Butan vorhanden sind. Setzt man voraus, daß die von Rossini angegebenen Werte stimmen, dann könnte man die starke Abweichung vom theoretischen Gleichgewicht wohl so erklären, daß der Spaltung eine Isomerisierung vorausgeht, sodaß hauptsächlich i-Butan abgespalten wird. Das Verhältnis i-Pentan zu Gesamtpentan beträgt aufgrund der vorliegenden Versuchsdaten durchschnittlich 0,9. Diese Zahl deckt sich mit den Angaben von J. R. Bates; der theoretische Wert liegt nach Rossini bei 0,7. Auch die Tatsache, daß von den gesamten Hexanen das 2-Methylpentan in bevorzugtem Maße gebildet wird, stimmt mit den Ergebnissen der oben genannten Autoren überein. Das 2,2-Dimethylbutan ist nur selten in nennenswerten Mengen im Krackbenzin zu finden. Theoretischen Gleichgewichtsberechnungen zufolge müßte der Anteil an der gesamten Hexanfraktion 20 Mol% betragen. In den katalytischen Krackbenzinen überwiegen die verzweigten Verbindungen, im thermischen Krackbenzin nehmen die geradkettigen einen bevorzugten Platz ein.

B) Zusammenfassung

Folgende Kohlenwasserstoffe wurden hergestellt und über dem Kontakt 3248 einer katalytischen Spaltung unterworfen:

- 17 -

- 1) Composition of Catalytically Cracked Gasolines J. R. Bates, F. W. Rose Jr. Ind. Eng. Chem. Vol. 34, Nr. 2
- 2) Rossini, Am.Chem.Soc. 62, 2250 (1940)
Rossini, Research Natl.Bur. Standards, 27, 529 (1941)

001353

- 17 -

n-Dekan	n-Decen	Xylol	iso-Amylcyclohexan
n-Heptadekan	n-Ceten	Durol	Dicyclohexyl
i-Dodekan		iso-Amylbenzol	Dicyclohexylmethan
		Diphenyl	Dekalin
		Diphenylmethan	
		α -Methylnaphthalin	
		Tetralin	

Die Krackprodukte der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden weitgehend analysiert, sodaß nahezu sämtliche bei der Spaltung gebildeten Kohlenwasserstoffe möglichst einzeln und quantitativ erfaßt wurden. Aus den zahlreichen Einzeldaten (Tabellen, Kurven) wurde jeweils ein Bild von dem Reaktionsmechanismus gegeben. Die Spaltergebnisse der gewählten Ausgangsstoffe wurden einigemäßig miteinander verglichen. Auf diese Weise konnten neue Erkenntnisse über den Verlauf der Aufspaltung beim Prozeß des katalytischen Krackens sowie insbesondere über den Einfluß der Ausgangsprodukte gewonnen werden.

Hf

Weise

g Herrn Dir. Dr. Bütetisch
" Dir. Dr. Herold
HBS 3 x
AWP 2 x
Herrn Dr. Kaufmann
" Dr. Welz
" Dr. Hartmann
" Dr. Weise

001354

Tabelle 1

n-Dekan

Krackprodukte in Gew. % (bez. auf Einspr.)						
Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine
gasförmig : 13,2	H ₂	0,1	Wasserstoff			0,1
	C ₁	0,1	Methan			0,1
	C ₂	0,3	Äthan und Äthylen	0,1		0,2
	C ₃	4,3	3,3 Propan 1,0 Propylen	1,0		3,3
	C ₄	8,4	2,3 n-Butan 5,3 i-Butan 0,8 Butylene	0,8		7,6
Benzin < 173° : 13,1	C ₅	5,3	0,5 n-Pentan 4,2 i-Pentan 0,6 Pentene	0,6		4,7
	C ₆	4,0	0,4 n-Hexan (Spuren Methylcyclopentan) 1,8 2-Methylpentan 0,9 3-Methylpentan 0,1 Dimethylbutane 0,7 Hexene (vorwiegend Methylpentene) 0,1 Benzol	0,7	0,1	3,2
	C ₇	1,2	0,6 Heptane <0,1 Heptene 0,5 Toluol	<0,1	0,5	0,6
	C ₈	1,0	0,1 Oktane + ca. 10 % Oktene Xylole, Äthylbenzol (vorwiegend Xylole)		0,9	0,1
	C ₉	0,6	0,2 Nonane 0,1 Nonene 0,3 Alkylierte Benzole < 173°	0,1	0,3	0,2
	C ₁₀	1,0	0,9 Methylnonane <0,1 Decene	<0,1		0,9
173 - 174°	C ₁₀	67,5	n-Dekan			67,5
174 - 280°		3,9	vorwiegend Paraffine		1,4	2,5
> 280°		0,6	Aromaten + Paraffine		0,3	0,3
		1,7	Koks			
		100,0		3,5	3,5	91,3

001355

Tabelle 2

n-Heptadekan

Krackprodukte in Gew.-% (Einspr. = 100)					
Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten
gasförmig : 80,5	H ₂	< 0,1	Wasserstoff		0,1
	CH ₄	0,3	Methan		0,3
	C ₂	0,5	Ethan + 20 % Ethylen	0,1	0,4
	C ₃	5,4	2,9 Propan 2,5 Propylen	2,5	2,9
	C ₄	14,2	1,9 n-Butan 8,9 i-Butan 3,4 Butylene	3,4	10,8
Benzin < 185° = 26,2	C ₅	10,3	1,4 n-Pentan 5,5 i-Pentan 3,4 Pentene	3,4	6,9
	C ₆	6,5	1,4 n-Hexan (wenig Methylcyclopentan) 2,6 2-Methylpentan 0,8 3-Methylpentan 0,2 Dimethylbutane 1,5 Hexene	1,5	5,0
	C ₇	3,3	0,2 n-Heptan 1,4 Monomethylhexane 0,5 i-Heptane 0,9 Heptene (vorwiegend Monomethylhexene) 0,3 Toluol (wenig Benzol)	0,9	0,3
	C ₈	2,6	1,1 Oktane (vorwiegend verzweigt) 0,4 Oktene " 1,1 Xylole, wenig Ethylbenzol	0,4	1,1
	C ₉	2,6	0,5 Nonane (vorwiegend verzweigt) 0,2 Nonene " 1,9 Trimethylbenzole, Propylbenzole, Ethyl-Toluole	0,2	1,9
	C ₁₀ /C ₁₁	0,9	0,2 Paraffine 0,4 Olefine	0,4	0,5
	185 - 300°	9,7	vorwiegend Paraffine	0,4	2,6
	300 - 310° C ₁₇	33,0	Heptadekan		33,0
	> 310°	4,2	Polymerisationsprodukte		
		6,4	Koks		
		100,0		13,2	5,9
				70,3	

001356

Tabelle 3

iso-Dodekan

Krackprodukte in Gew. % (Einspr. = 100)						
Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine
gasförmig : 22,6	H ₂	< 0,1	Wasserstoff			< 0,1
	CH ₄	< 0,1	Methan			< 0,1
	C ₂	0,5	Äthan + Spuren Äthylen			0,5
	C ₃	4,6	Propan Propylen	2,6		2,0
172 - 185° Brennöl 185° - 26,1	C ₄	17,3	1-Butan 2-Butan Butylene	4,2		13,1
	C ₅	6,9	1-Pentan 2-Pentan Pentene	1,4		5,5
	C ₆	4,5	1-Hexan 2-Methylpentan 3-Methylpentan Hexene Benzol in Spuren	1,0	Spuren	3,5
	C ₇	2,7	1-Heptan 2-Methylheptan Heptene (vorwiegend verzweigt) Toluol	0,6	0,8	1,3
	C ₈	3,0	1-Octan 2-Octan Xylole, wenig Äthylbenzol	0,4	1,1	1,5
	C ₉ /C ₁₀	2,3	Nonane/Decane } vorwiegend } verzweigt Trimethylbenzole, Äthyltoluole, wenig Propylbenzol	0,1	1,6	0,6
	172 - 185°	6,7	vorwiegend Paraffine	0,1	1,6	5,0
	185 - 196°	38,5	iso-Dodekan			38,5
	196 - 230°	5,8	vorwiegend Paraffine	< 0,1	1,5	4,2
	230 - 330°	2,4	Aromaten + Paraffine	< 0,1	1,2	1,1
		4,6	Koks			
		100,0		10,6	7,8	77,0

001357

Tabelle 4

n-Peosen

Krackprodukte in Gew.-% (Einspr. = 100)						
Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Org- fine	Aro- maten	Par- affine
Gasförmig : 20,1	H ₂	0,1	Wasserstoff			0,1
	C ₁	0,3	Methan			0,3
	C ₂	0,6	Äthan + Äthylen	0,1		0,5
	C ₃	6,5	Propan Propylen	4,4		2,1
	C ₄	20,6	n-Butan i-Butan Butylene	9,9		10,7
↑ Benzin < 166° : 40,1 ↓ 09/10	C ₅	19,2	n-Pentan i-Pentan Pentene	8,9		10,3
	C ₆	15,4	n-Hexan (Spuren Methylcyclopentan) 2-Methylpentan 3-Methylpentan Dimethylbutane Hexene Benzol	6,8	0,2	8,4
	C ₇	4,4	n-Heptan iso-Heptane (ca. 70 % Monomethyl- hexane) Heptene (vorwiegend Monomethyl- hexene) Toluol	1,9	0,4	2,1
	C ₈	2,6	Oktane (vorwiegend verzweigt) Oktene Xylole (ca. 5 % Äthylbenzol)	0,5	1,3	0,8
	09/10	6,5	Nonane/Decane Propylbenzole, Äthyltoluole, Trimethylbenzole	1,4	1,0	4,1
	166 - 175°	3,1	vorwiegend Paraffine	0,1	0,8	2,2
	175 - 200°	9,5	Paraffine mehrfach alkylierte Benzole	0,3	3,4	5,8
	200 - 330°	5,9	vorwiegend Aromaten	0,1	3,8	2,8
		5,3	Koks			
		100,0		34,4	10,7	49,6

001358

Tabelle 5

n-Caten

Krackprodukte in Gew.% (Einspr. = 100)						
Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine
gasförmig : 28,0	H ₂	< 0,1	Wasserstoff			< 0,1
	C ₁	0,7	Methan			0,7
	C ₂	1,1	0,7 0,4 Äthan Äthylen	0,4		0,7
	C ₃	6,9	1,7 5,2 Propan Propylen	5,2		1,7
	C ₄	19,2	2,5 5,9 10,8 n-Butan i-Butan Butylene	10,8		8,4
Benzin < 185° : 51,4	C ₅	15,4	1,3 7,2 6,9 n-Pentan i-Pentan Pentene	6,9		8,5
	C ₆	12,1	1,1 4,2 2,0 3-Methylpentan 2-Methylpentan Dimethylbutane Hexene	4,4		7,7
	C ₇	7,2	1,2 3,1 2,3 0,6 n-Heptan 2(3)-Methylhexane Heptene (vorwiegend Monomethylhexene) Toluol	2,3	0,6	4,3
	C ₈	6,5	2,7 1,2 2,6 Oktane (vorwiegend verzweigt) Oktane " Xylole, wenig Äthylbenzol	1,2	2,6	2,7
	C ₉	5,4	2,3 0,6 2,5 Nonane (vorwiegend verzweigt) Nonene " Propylbenzole, Trimethylbenzole, Äthyltoluole	0,6	2,5	2,3
	C ₁₀	2,5	2,3 0,2 Dekane (vorwiegend verzweigt) Decene	0,2		2,3
165 - 185°	2,3		Aromaten, Paraffine	0,1	1,7	0,5
185 - 270°	9,5		Aromaten, Paraffine	0,2	4,0	5,3
270 - 288°	4,9		vorwiegend Paraffine		0,9	4,0
> 288°	1,8		Paraffine + Aromaten	0,2	0,9	0,7
	4,4		Koks			
	100,0			32,5	13,2	49,9

001359

Tabelle 6

iso-Amylbenzol

Krackprodukte in Gew. % (Einspritzung = 100)						
Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine
gasförmig : 7,6	H ₂	0,1	Wasserstoff			0,1
	C ₁	0,3	Methan			0,3
	C ₂	0,4	Äthan + wenig Äthylen	<0,1		0,3
	C ₃	1,8	Propan Propylen	0,6		1,2
	C ₄	5,0	n-Butan i-Butan Butylene	0,7		4,3
Benzin < 191° : 69,9	C ₅	21,7	n-Pentan i-Pentan Pentene	5,3		16,4
	C ₆	32,9	2(3)-Methylpentane Dimethylbutane n-Hexan Hexene Benzol	0,3	31,5	1,1
	C ₇	3,4	Heptane Heptene Toluol	0,2	2,4	0,8
	C ₈	4,0	Oktane (vorwiegend verzweigt) Xylole + Äthylbenzol Oktene in Spuren		3,4	0,6
	C _{9/10}	7,9	Nonane + Dekane (mehrfach alkylierte Benzole von 145 - 191° (Olefine in Spuren		7,6	0,3
	191 - 200°	8,3	iso-Amylbenzole		8,3	
	200 - 240°	4,6	vorwiegend Aromaten		4,6	
	240 - 260°	2,5	ca. 80 % 8-Methylnaphthalin		2,5	
	260 - 360°	3,6	z. T. mehrfach alkylierte Naphthaline		3,6	
	> 360°	1,3	Aromaten (kondensierte Ringsysteme)		1,3	
		2,2	Koks			
		100,0		7,8	65,2	25,4

001360

Tabelle 7

α-Methylnaphthalin

Krackprodukte in Gew.% (Einspritzung = 100)				
H ₂ C ₁ - C ₅	< 240° (Aromaten)	Methyl- naphthalin	Höherste- dende Poly- merisations- produkte ⁺	Koks
0,6	3,3	76,4	15,0	4,7

⁺) Die Fraktion enthält Dimethylnaphthalin und
8,8'-Dinaphthyl

Tabelle 8

Diphenylmethan

Krackprodukte in Gew.% (Einspritzung = 100)								
< 80° (C ₁ - C ₆)	Benzol	Toluol	Xylol, Äthyl- benzol	140 - 200° vorwiegend Aromaten	200 - 250° (β-Methyl- naphthalin)	Diphenyl- methan	> 270° (Anthra- cen)	Koks
1,6	51,0	19,7	3,7	4,8	5,1	2,2	1,3	10,6

Tabelle 9

Durol

Krackprodukte in Gew.% (Einspr. = 100)							
H ₂ C ₁ - C ₄	Toluol + Xylol (vorwiegend Xylol)	Trimethyl- benzole ca. 90 % Pseudocumol	Durol + i-Durol	Prehe- nitrol	Penta- methyl- benzol	Hexa- methyl- benzol	Koks
ca. 0,1	3,0	21,8	50,2	3,6	12,8	3,4	3,1

Tabelle 10

Xylol

Krackprodukte in Gew.% (Einspr. = 100)						
H ₂ C ₁ - C ₅	Benzol	Toluol	Xylol	Trimethyl- benzole	> 175°	Koks
1,8	1,3	8,5	69,5	14,3	2,5	2,1

001361

Tabelle 11

Tetralin

Krackprodukte in Gew. % (Einspr. = 100)

Temperaturbereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine	Naph- thene
H ₂	10,1		Wasserstoff			0,1	
C ₁ /C ₂	0,5		Methan + Äthan			0,5	
C ₃	1,0	0,9 0,1	Propan Propylen	0,1		0,9	
C ₄	2,9	1,1 1,5 0,3	n-Butan i-Butan Butylene	0,3		2,6	
C ₅	0,6	0,4 0,1 ca. 0,1	Pentane (vorwiegend verzweigt) Pentene Cyclopentan	0,1		0,4	0,1
C ₆	8,2	0,4 1,4 0,4 6,0	(Methylpentane Dimethylbutane u. Hexene in Spuren Methylcyclopentan Cyclohexan Benzol	Spuren	6,0	0,4	1,8
C ₇	2,6	0,3 0,4 1,9	Heptane, sehr wenig Heptene (Dimethylcyclopentane wenig Methylcyclohexan Toluol	Spuren	1,9	0,3	0,4
C ₈	3,2	0,2 0,3 2,7	Oktane + Spuren Oktene (alkylierte 5- u. 6-Ring-Naphthene (100 - 144°) Äthylbenzol, Xylole	Spuren	2,7	0,2	0,3
C ₉	0,6	0,2 0,4	(Naphthene (144 - 160°) u. Spuren (Olefine + Paraffine Aromaten (144 - 160°)	Spuren	0,4	Spuren	0,2
160 - 180°	2,2		Aromaten + Naphthene Paraffine u. Olefine in Spuren	Spuren	1,5	Spuren	0,7
180 - 190°	17,9		Alkylierte Benzole (Diäthylben- zole, Dimethyläthylbenzole)		17,9		
190 - 200°	1,6		vermutlich Tetramethylbenzol		1,6		
200 - 210°	18,3		vorwiegend Tetralin (durch Naphthalin verunreinigt)		18,3		
	26,7		Naphthalin		26,7		
> 210°	12,3		Naphthalin, Naphthalinhomologe, höhersiedende Aromaten		12,3		
	1,3		Koks				
	100,0			ca. 0,5	89,3	5,4	3,5

001362

Tabelle 12

iso-Amylcyclohexan

Kraackprodukte in Gew.% (Einspr. = 100)						
Stoffbereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Arb- maten	Par- affine
H ₂	<0,1		Wasserstoff			0,1
C ₁	0,2		Methan			0,2
C ₂	0,5	0,2 0,3	Äthan Äthylen	0,3		0,2
C ₃	3,6	2,6 1,0	Propan Propylen	1,0		2,6
C ₄	13,4	1,4 11,2 0,8	n-Butan i-Butan Butylen	0,8		12,6
C ₅	9,8	1,1 8,0 0,7	n-Pentan i-Pentan Pentene	0,7		9,1
C ₆	8,0	0,1 1,6 0,6 0,5 0,4 4,0 0,3 0,5	n-Hexan 2-Methylpentan 3-Methylpentan Dimethylbutane Hexene (vorwiegend verzweigt) Methylcyclopentan Cyclohexan Benzol	0,4	0,5	2,8 4,3
C ₇	11,5	0,8 0,5 5,8 3,0 1,4	Heptane Heptene Dimethylcyclopentane (Gemisch von Dimethylcyclopentan; Methylcyclohexan und Äthylcyclo- pentan) Toluol	0,5	1,4	0,8 8,8
C ₈	6,7	0,6 0,7 1,7 3,7	Oktaen Oktaen (alkylierte 5- u. 6-Ring-Naphthene (110 - 140°) Xylole (m + p), Äthylbenzol	0,7	3,7	0,6 1,7
C ₉	2,6	0,1 0,2 2,3	Nonene Trimethylcyclohexane (Propylbenzole, Äthyltoluole, Trimethylbenzole)	0,1	2,3	0,2
170 - 195°	8,0	0,1 5,5 2,4	Olefine Naphthene Aromaten	0,1	2,4	5,5
195 - 198°	17,3		iso-Amylcyclohexan			17,3
198 - 220°	11,8		vorwiegend Naphthene		2,6	9,2
220 - 300°	3,3		vorwiegend Aromaten (alkylierte Naphthaline)		2,6	0,7
>300°	1,1		Aromaten		1,1	
	2,1		Koke			
	100,0			4,6	16,6	29,0 47,7

001363

Tabelle 13

Dicycloheptyl

Krackprodukte in Gew.-% (Einpr. = 100)

Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine	Naph- thene
gasförmig : 14,6	H ₂	0,1	Wasserstoff			0,1	
	C ₁	0,2	Methan			0,2	
	C ₂	0,5	Äthan, Äthylen in Spuren	<0,1		0,4	
	C ₃	3,4	Propan Propylen	0,7		2,7	
	C ₄	10,4	n-Butan i-Butan Butylene	0,5		9,9	
Benzin < 185° : 57,7	C ₅	6,7	n-Pentan i-Pentan Pentene Cyclopentan	0,1		5,6	1,0
	C ₆	16,9	n-Hexan Methylpentane (vorwieg. 2-M.) Dimethylbutane Hexene Methylcyclopentan Cyclohexan Benzol	0,2	1,0	3,6	12,1
	C ₇	10,9	Heptane Heptene Dimethylcyclopentane (Gemisch von 1,2-Dimethylcyclo- pentan + Äthylcyclopentan + Methylcyclohexan Toluol	0,4	2,1	0,8	7,6
	C ₈	12,9	Oktane Oktene (alkylierte 5- u. 6-Ringnaphthene (110 - 140°) Xylole, vorwieg. (m + p), Äthylbenzol	0,3	6,6	0,7	5,3
	C _{9/10}	10,3	Olefine + Paraffine (1 : 1) Naphthene (140 - 165°) Naphthene (165 - 185°) (Aromaten (145 - 170°), vorwie- gend Äthyltoluole Aromaten 170 - 185°	0,2	8,2	0,2	1,7
	185 - 230°	10,4	vorwiegend Aromaten	0,2	8,0		2,2
	230 - 240°	6,4	Aromaten + Naphthene		3,2		3,2
	240 - 260°	3,0	vorwiegend Aromaten		2,3		0,7
	260 - 330°	6,1	vorwiegend Aromaten	0,2	4,6		1,3
	> 330°	1,0	Aromaten		1,0		
		0,8	Koks				
		100,0		2,9	37,0	24,2	35,1

Tabella 14

001364

Dicyclohexylmethan

Krackprodukte in Gew. % (Einspr. = 100)							
Temperaturbereich			Kohlenwasserstoffe	Olefine	Aromaten	Paraffine	Naphthene
Gasförmig: 14,0	H ₂		Wasserstoff			0,1	
	C ₁	0,1	Methan			0,1	
	C ₂	0,9	0,3 Äthan 0,6 Äthylen	0,6		0,3	
	C ₃	3,7	2,9 Propan 0,8 Propylen	0,8		2,9	
	C ₄	9,2	1,7 n-Butan 6,9 i-Butan 0,6 Butylen	0,6		8,6	
	C ₅	6,2	5,1 i-Pentan + n-Pentan in Spuren 0,3 Pentene 0,8 Cyclopentan	0,3		5,1	0,8
	C ₆	16,0	0,2 n-Hexan 2,2 2-Methylpentan 0,6 3-Methylpentan 0,8 Dimethylbutane 0,1 Hexene 11,1 Methylcyclopentan 0,8 Cyclohexan 0,2 Benzol	0,1	0,2	3,8	11,9
	C ₇	16,9	1,1 Heptane (vorwiegend 1-fach verzweigt) 0,3 Heptene (vorwiegend verzweigt) 7,9 Dimethylcyclopentane (Gemisch von 1,2-Dimethylcyclopentan + Äthylcyclopentan + Methylcyclohexan) 1,4 Toluol	0,3	1,4	1,1	14,1
	C ₈	10,1	0,2 Oktane (vorwiegend verzweigt) 0,3 Oktene " " (alkylierte u. 6-Ring-Naphthene (vorwiegend Trimethylcyclopentane u. Dimethylcyclohexane) 0,8 Äthylbenzol 3,5 Xylole (ca. 80 % m + p)	0,3	4,3	0,2	5,3
	C _{9/10}	11,4	ca. 0,1 Paraffine + Olefine 2,2 Naphthene (140 - 170°) 4,7 (Gemisch von Propylbenzol, Äthyltoluol u. Trimethylbenzol) 3,2 Naphthene 1,2 Aromaten } 170 - 185°	<0,1	5,9	Spuren	5,4
185 - 235°	9,8		Gemisch von Aromaten, Paraffinen und Naphthenen	Spuren	3,1	5,0	1,7
235 - 250°	7,4		Naphthene + Aromaten		2,6		4,8
250 - 275°	2,2		vorwiegend Aromaten		1,8		0,4
> 275°	4,0		Aromaten		4,0		
	2,0		Koks				
	100,0			3,1	23,3	27,2	44,4

Benzin < 185° : 60,6

001365

Tabelle 15

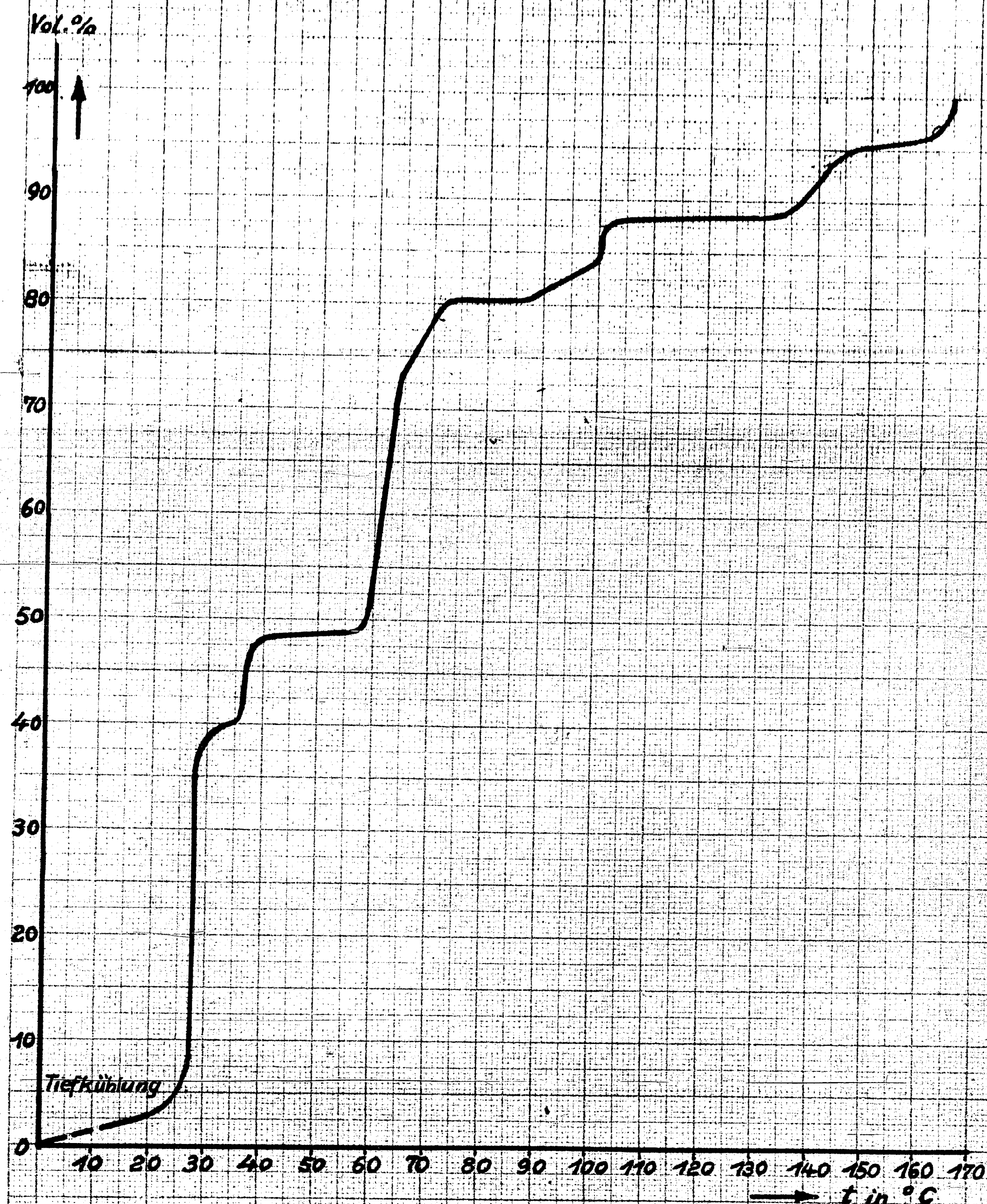
Dekalin

Krackprodukte in Gew. % (Einspr. = 100)

Temperaturbereich			Kohlenwasserstoff	Paraffine Olefine	Aro- maten	Naph- thene
gasförmig : 16,5	H ₂ , C ₁ , C ₂	1,0	Wasserstoff, Methan, Äthan, Äthylen	1,0		
	C ₃	2,5	Propan, Propylen	2,5		
	C ₄	13,0	n-Butan + Butylene i-Butan + Butylene	13,0		
	C ₅	6,1	Pentane + Pentene	6,1		
Benzin 185° : 40,7	C ₆	11,7	2,2 Hexane (vorwiegend 2-Methylpentan) 8,4 Methylcyclopentan 0,6 Cyclohexan 0,5 Benzol	2,2	0,5	9,0
	C ₇	6,9	0,4 Heptane 2,7 Dimethylcyclopentane (Gemisch von Dimethylcyclopentan (Methylcyclohexan, Äthylcyclo- pentan 2,6 Toluol	0,4	2,6	3,9
	C _{8/9}	10,3	4,9 Naphthene (110 - 160°) 3,0 Xylole (ca. 90 % m + p), wenig Äthylbenzol 2,4 Aromaten (145 - 165°)		5,4	4,9
		0,6	0,6 Olefine (C ₆ - C ₁₀)	0,6		
	165 - 185°	5,1	vorwiegend Naphthene		1,9	3,2
	185 - 190°	24,3	Dekalin			24,3
	190 - 230°	13,3	Aromaten		13,3	
		1,3	Naphthalin		1,3	
	> 230°	2,5	Aromaten		2,5	
		1,4	Koks			
		100,0		25,8	27,5	45,3

001366 Bild 1

n-Dekan-Spaltung. Benzin bis 165°C in Vol. %



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Lehrfu-Werke (Karl Merseburg)

Techn. Vers. 4 (210x297 mm)

011447/1

8.6.44 Braunschweig

001367

Bild 2

Heptadekan-Spaltung.

Benzin bis 165° C in Vol %



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leute-Weike (Kreis Merseburg)

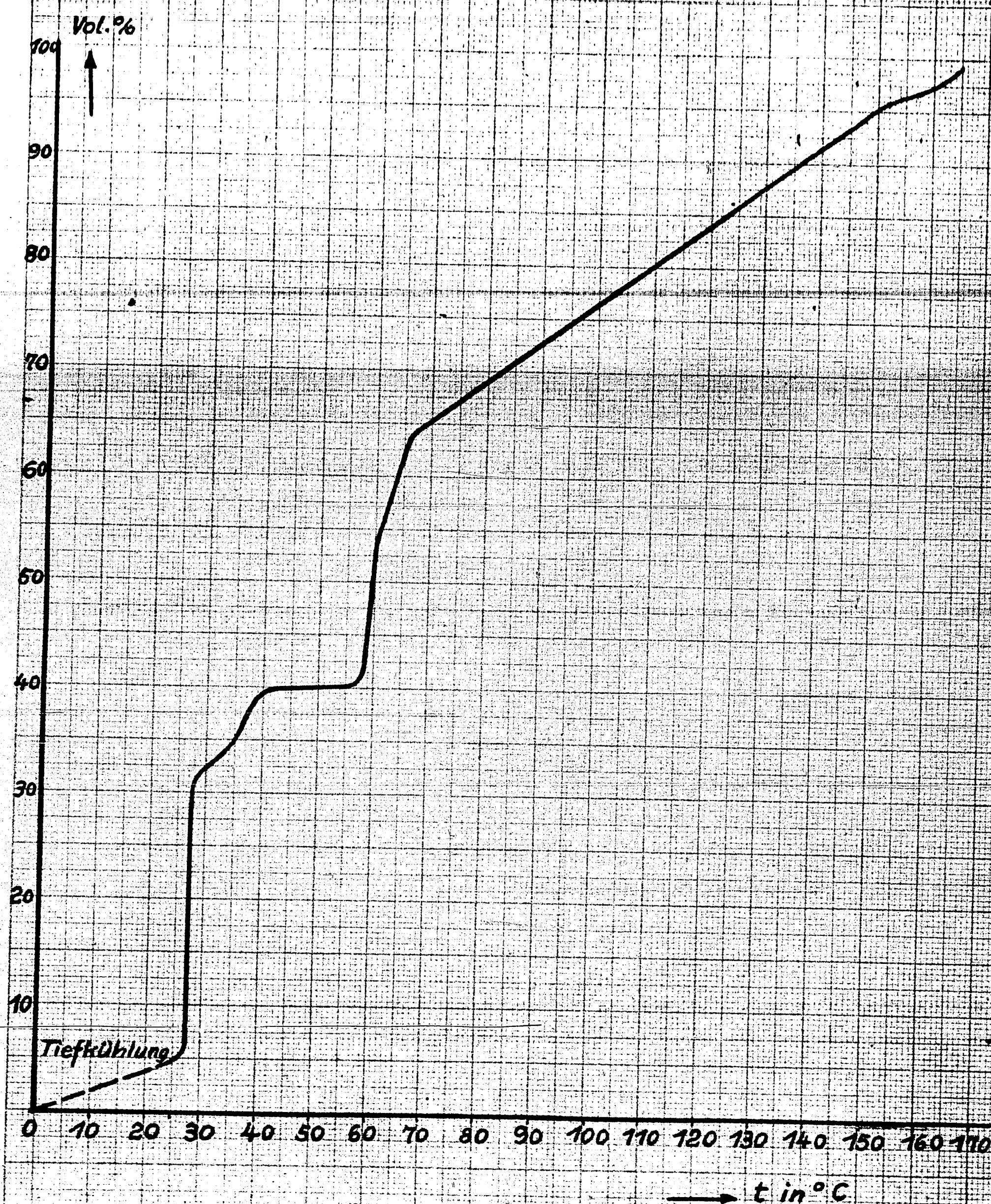
01447/2

i-Dodekan-Spaltung.

Benzin bis 165 °C in Vol. %

Bild 3

001368



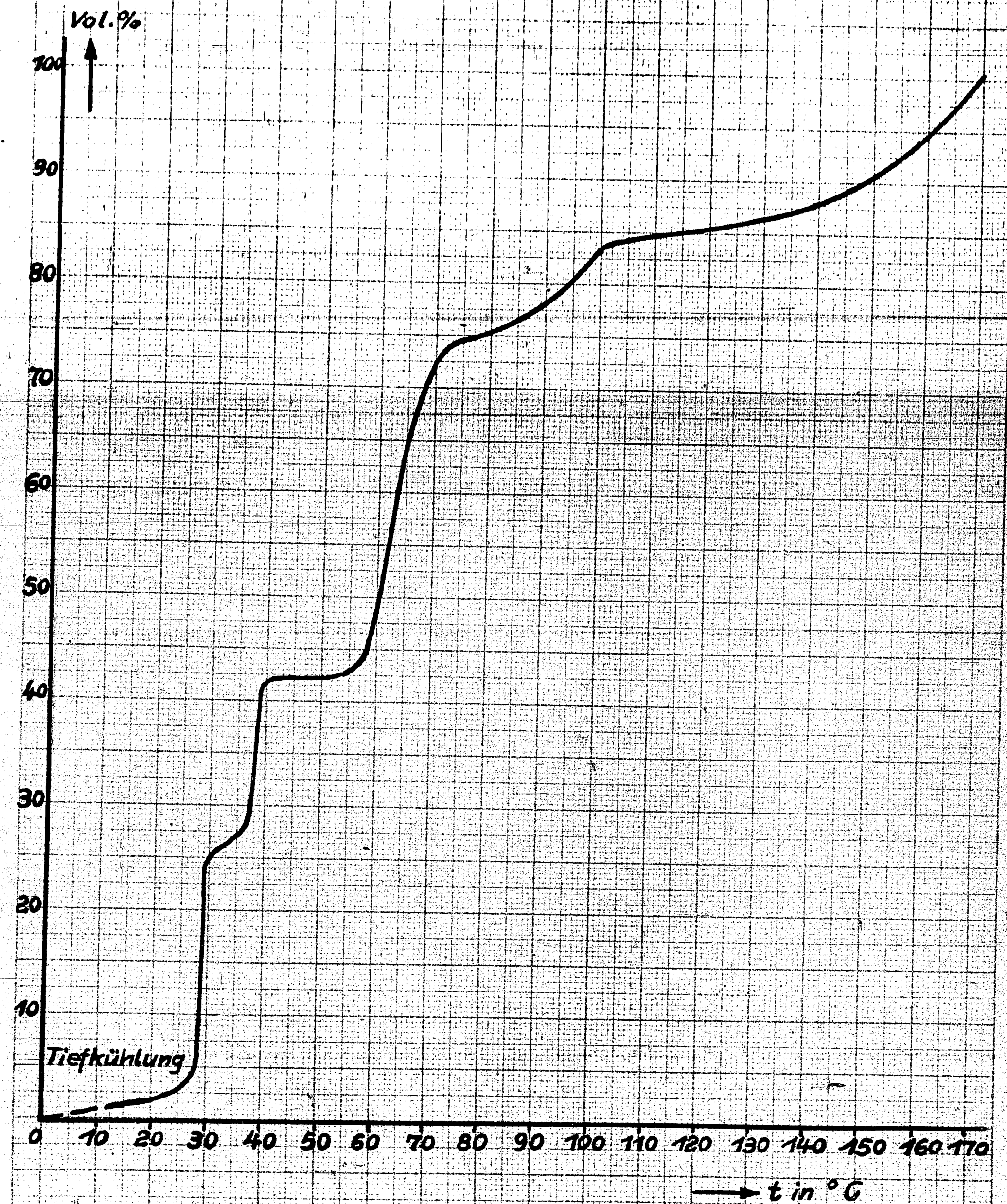
Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leyka-Werke (Karl-Marx-Stadt)

0/1447/3

n-Decen-Spaltung.
Benzin bis 165°C in Vol. %

Bild 4

001369



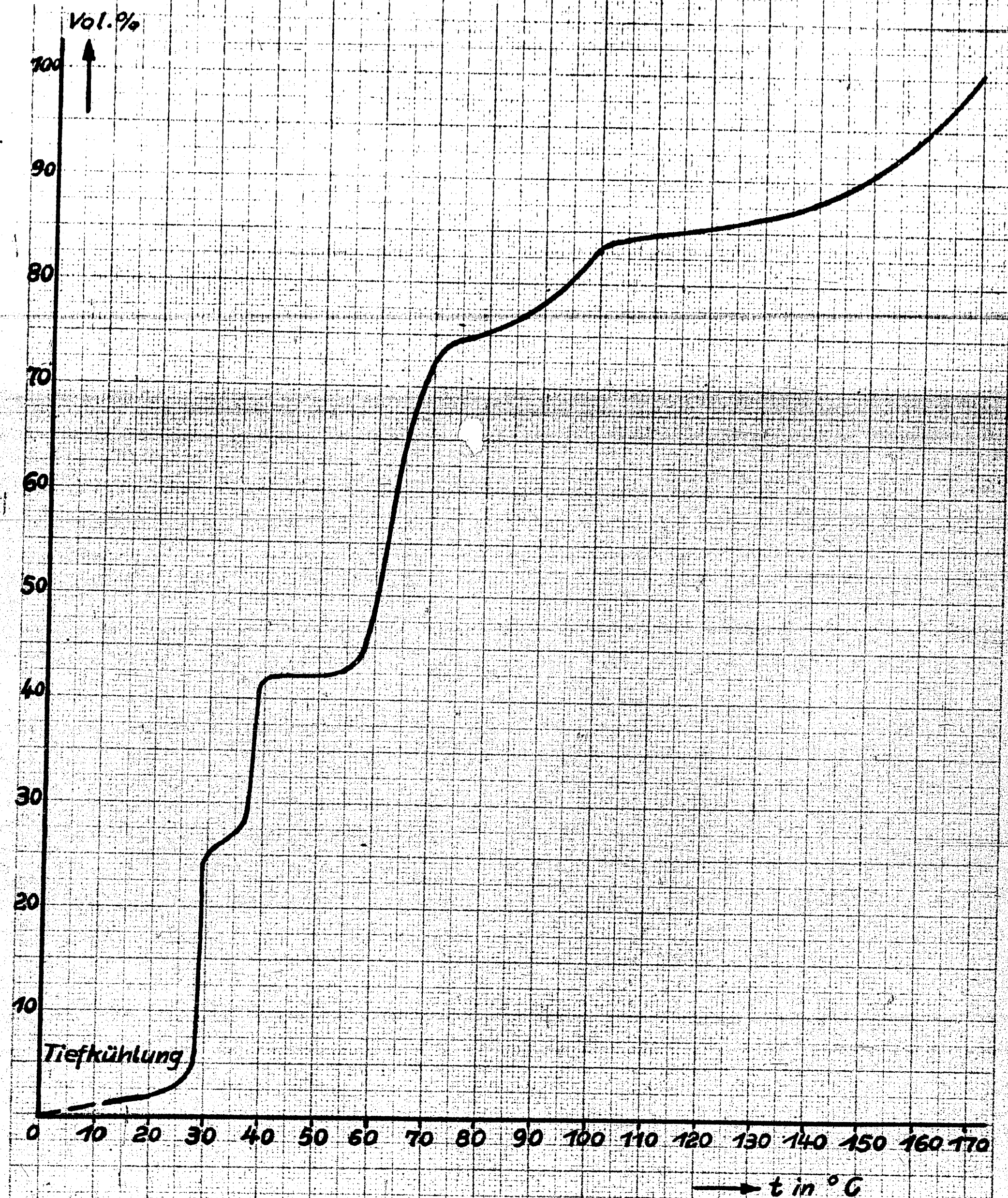
Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (KvA Merseburg)

01447/4

n-Decen - Spaltung.
Benzin bis -165°C in Vol. %

Bild 4

001369



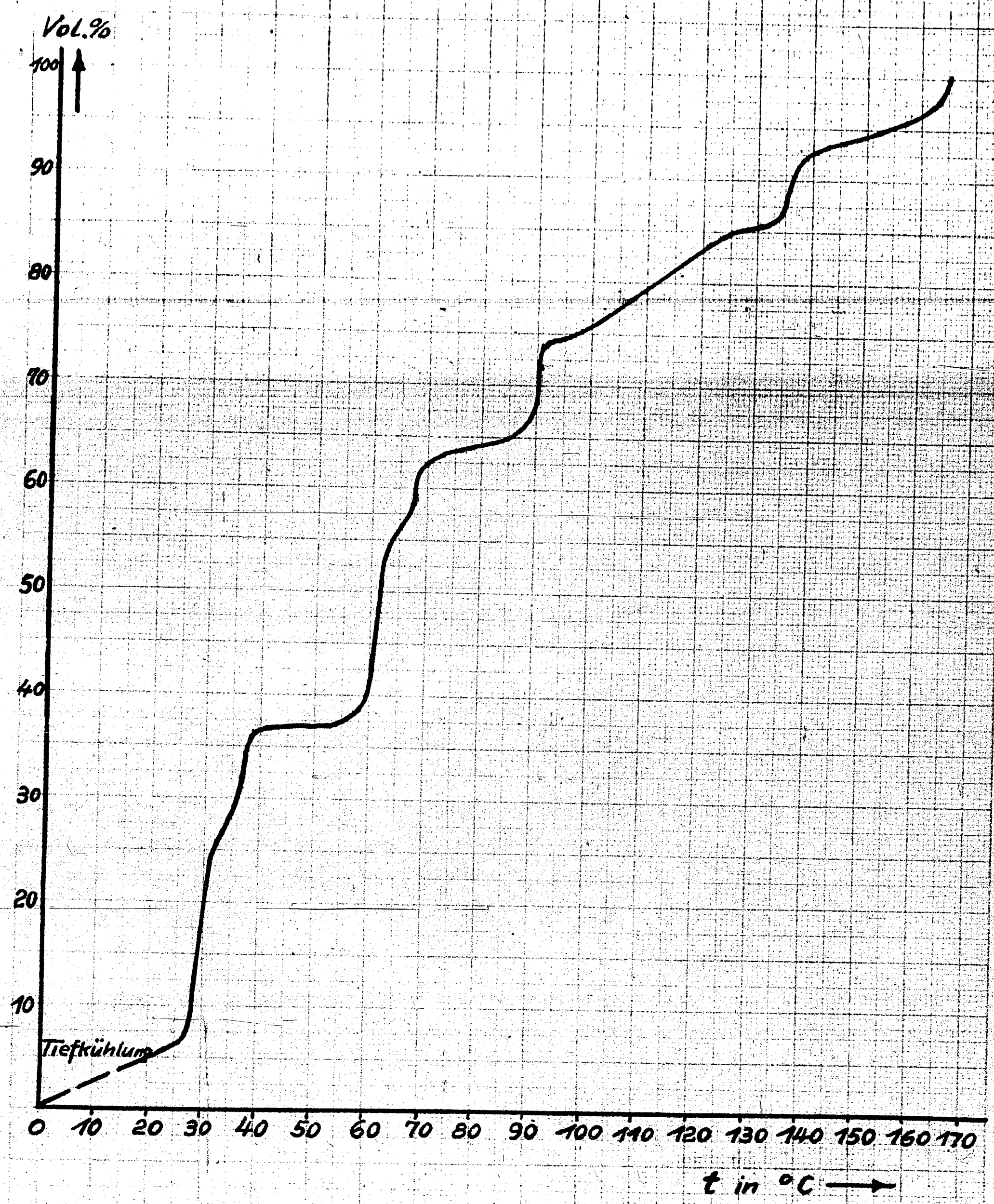
Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (KVA Merseburg)

01/1447/4

001370

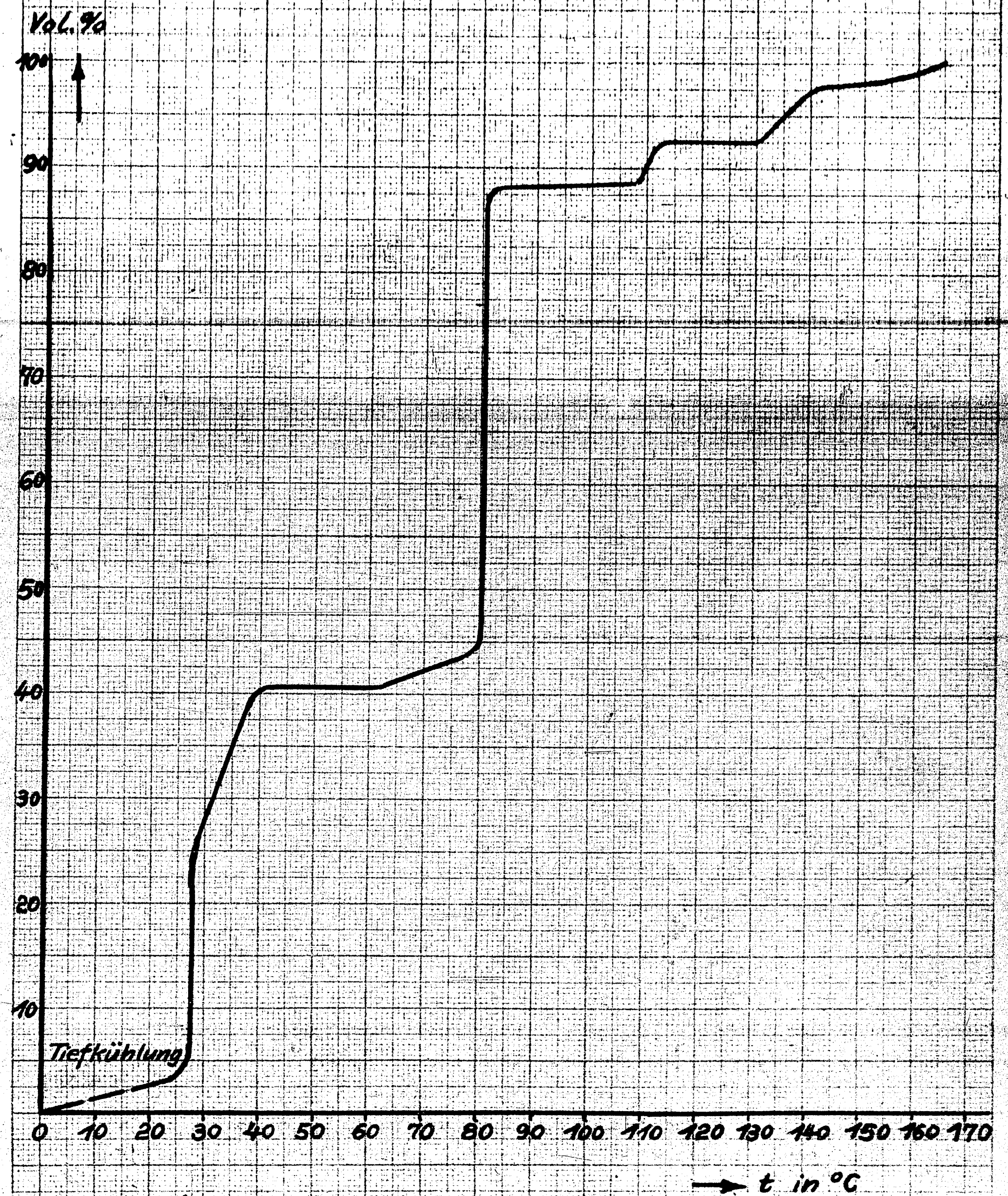
Bild 5

n-Ceten-Spaltung.
Benzin bis 165°C in Vol.-%



0/1447/5

001371 Bild 6
iso-Amylbenzol-Spaltung.
 Benzin bis 165°C in Vol. %

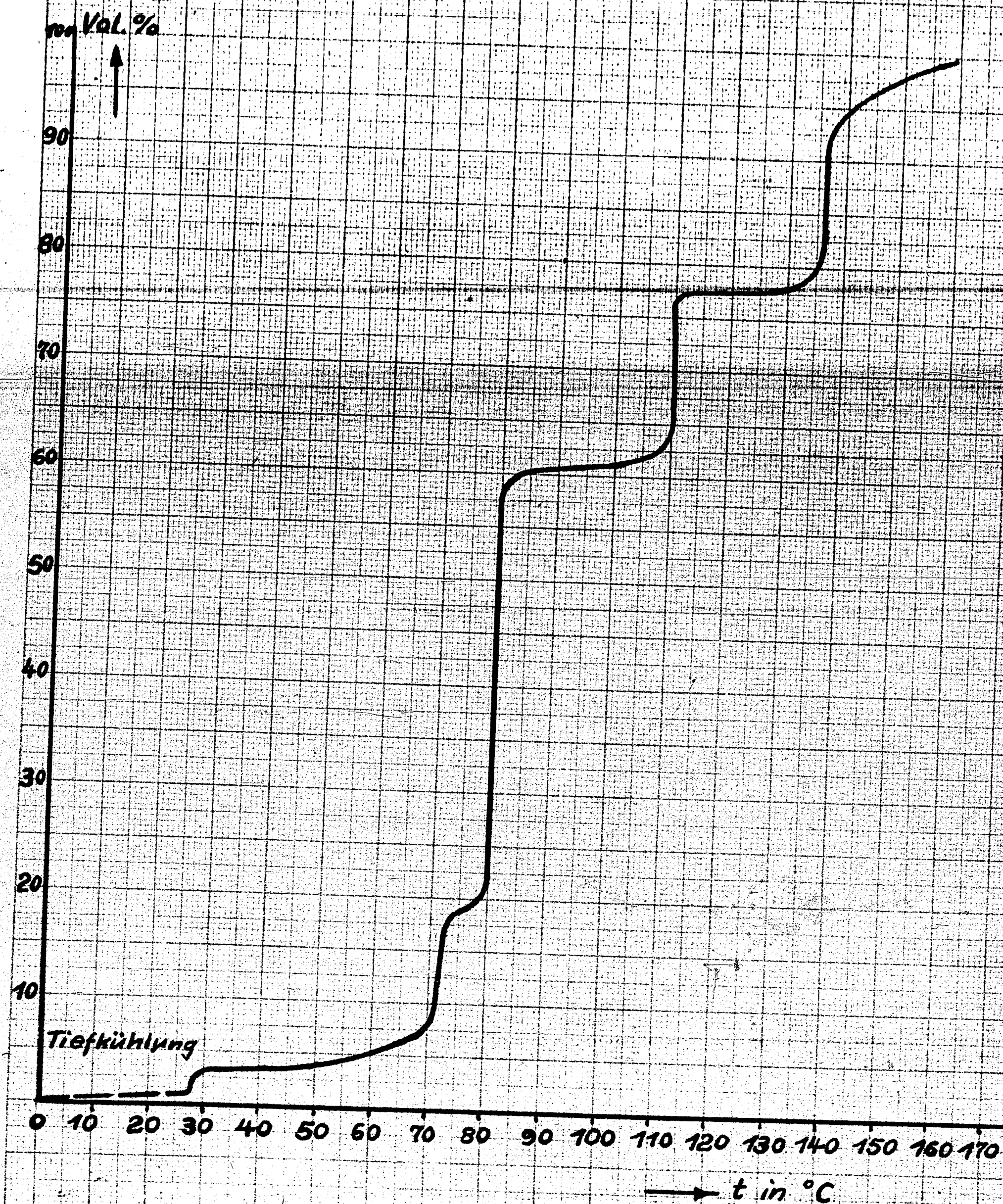


Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

0/1447/6

001372 Bild 7

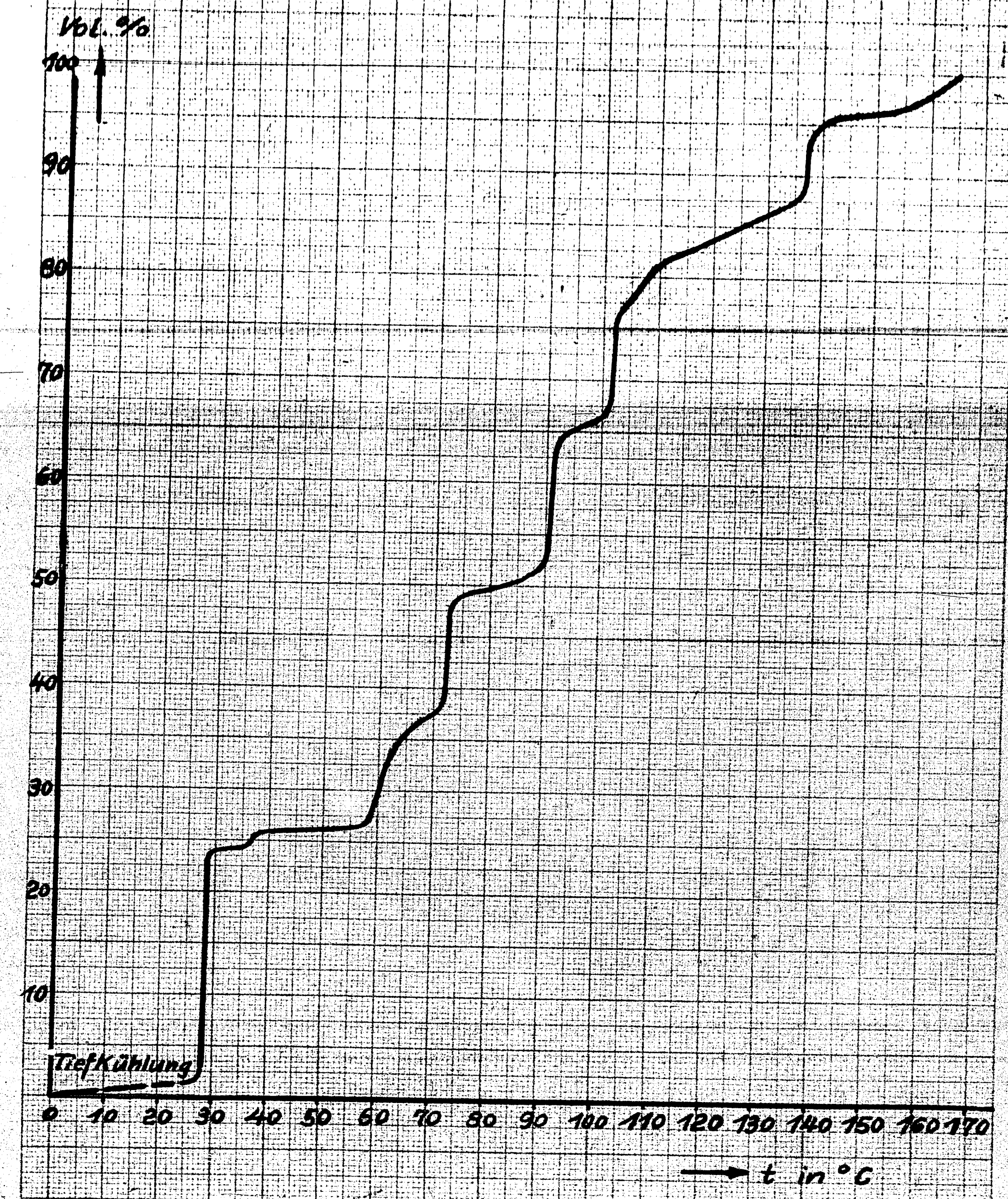
Tetralin-Spaltung Benzin bis 160 °C in Vol. %



Ammiakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Löhne-Werke (Kriegsmaschinenfabrik)

0144717

001373 Bild B
iso-Amylcyclohexan-Spaltung
 Benzin bis 165° in Vol. %



Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna-Werke (Merseburg)

011447/B

001374 Bild 9

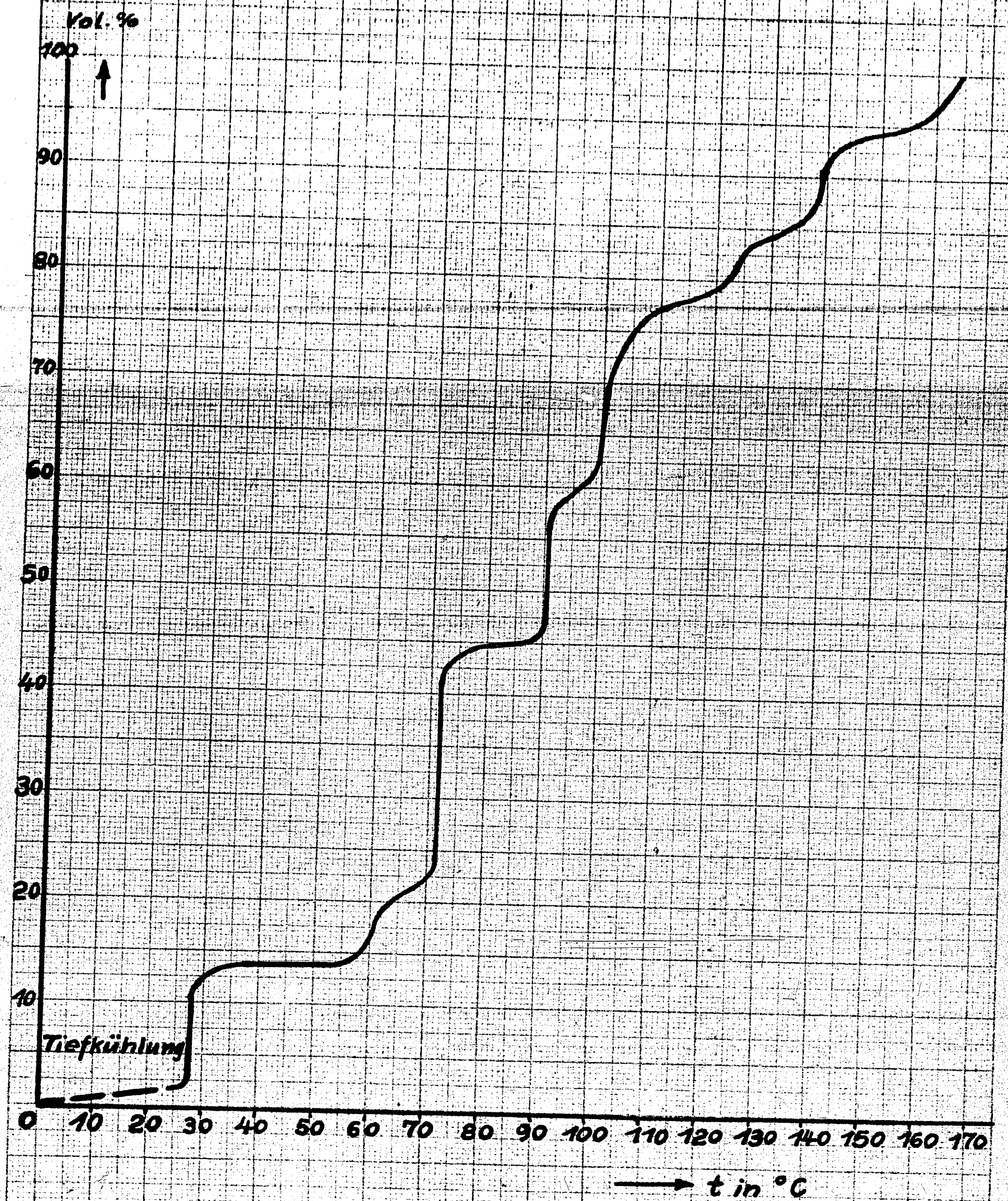
Dicyclohexyl-Spaltung. Benzin bis 165°C in Vol. %



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

011447/9

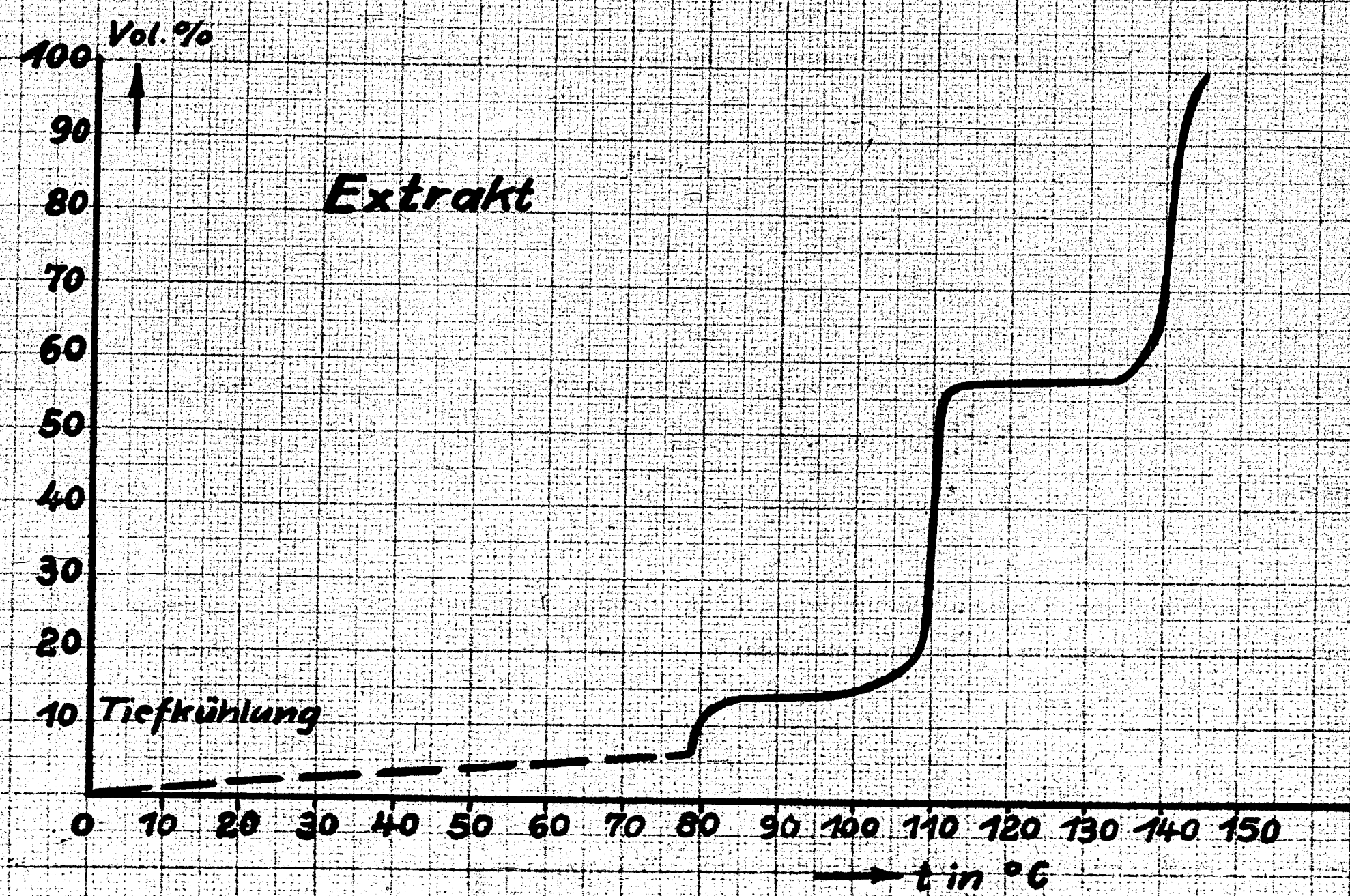
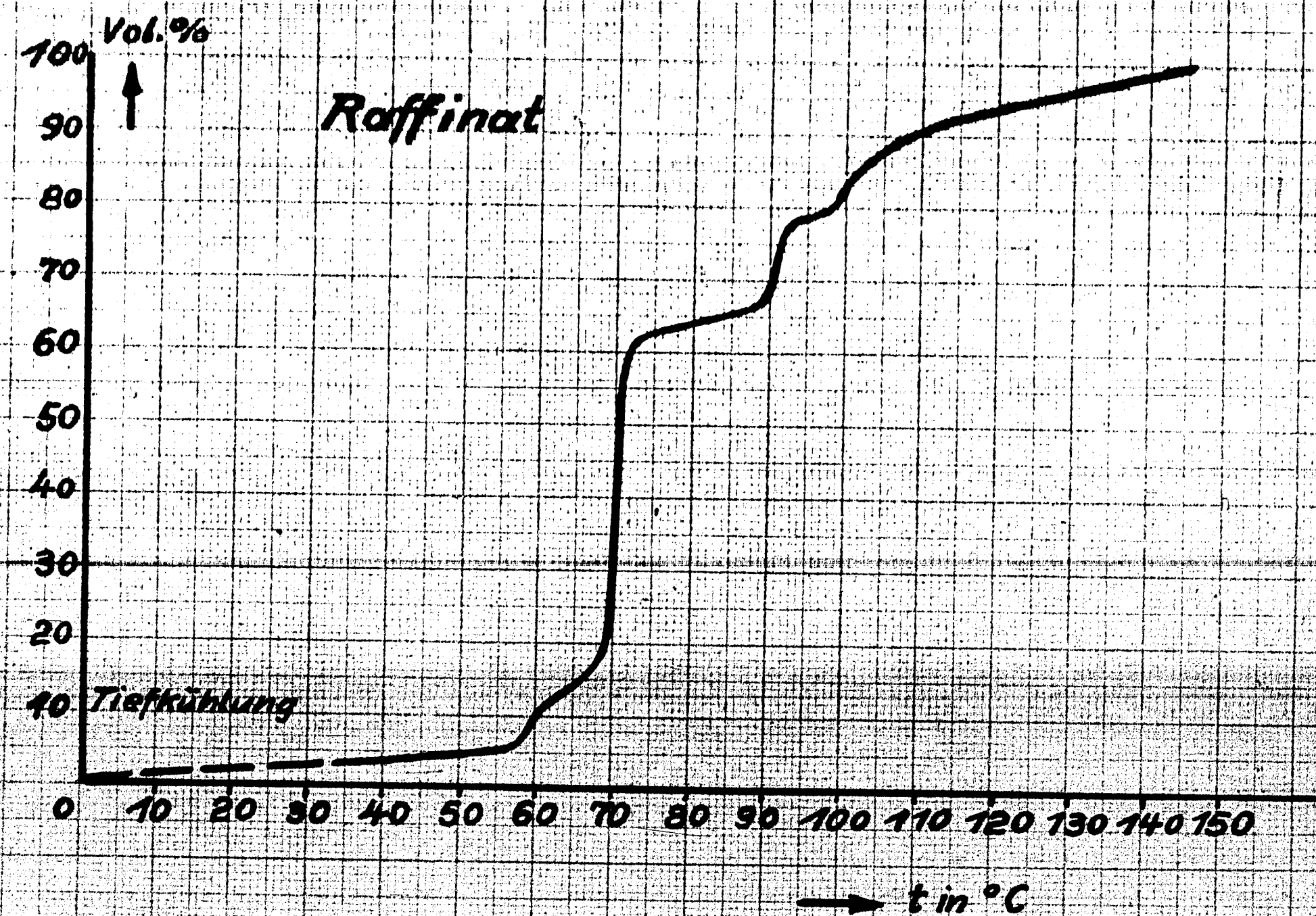
001375 Bild 10
Dicyclohexylmethan-Spaltung.
 Benzin bis 165 °C in Vol. %



Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

0/1447/10

Dekalin-Spaltung. 001376 Bild 11
Benzin bis 145°C in Vol. %



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

01447/11

9.6.44 (Braune)

001378

3979-30/4.02-102

April 1940 Dr. Ko./Ba.

Quantitative Bestimmung niedrigsiedender Phenole
in Phenolölen durch Feinfraktionierung.

Die einmalige fraktionierende Destillation von Phenolgemischen in laborüblichen Kolonnen führt nicht zur einwandfreien Trennung von Carbonsäure und den Kresolen. Die Überwachung des Trenneffektes - etwa durch die Bestimmung der Erstarrungspunkte vieler Destillat-ausschnitte - wird die schon im Verlauf der Siedekurve festgestellte "Verwischung" bestätigen.

Durch diese Untersuchung sollte festgestellt werden, ob und inwie- weit mit einer Feinfraktionierkolonne laboratoriumsmässig die nied- rigliegenden Phenole voneinander getrennt und damit quantitativ bestimmt werden können.

Apparatur:

Glockenbodenkolonne nach J.H. Bruun und Mitarbeiter ¹⁾ mit 30 Glock- kenböden auf etwa 2,5 m Länge, unterteilt in 2 Schüssen mit Schliff- verbindung. Material: Quarz; Anfertigung: Glasbläserei Me.

Regulierung des Rücklaufverhältnisses am Dephlegmator durch sinnge- mässe Einstellung zweier 2-Weghähne für Rücklauf und Destillatab- nahme. Die Kolonne wurde in wärmeisolierte Blechkästen eingebaut, die durch Glasfenster offenes Blickfeld nach vorn hatten. Durch regelbare elektrische Widerstandsheizung (Drahtspiralen an den Innenwänden der Blechkästen) in 2 Stromkreisen konnten die Wärme- verluste durch Abstrahlung gedeckt und der Temperaturverlauf zwi- schen Sumpf und Dephlegmator richtig eingestellt werden. Die Schwier- rigkeit der Dichtung der Schliff-Flächen, die dauernd Temperaturen um 200° ausgesetzt sind, wurde befriedigend gelöst durch die Be- nutzung von Picein oder Picein-Graphitgemisch als Schmiermittel.

Arbeitsweise:

Alle Destillationen wurden diskontinuierlich durchgeführt. Da die arbeitende Kolonne etwa 100-150 cm³ Flüssigkeit benötigt, verlangt die Destillation bei Aufrechterhaltung eines genügenden Sumpfstan- des mindestens 500 cm³, zweckmässig 1000 cm³ oder mehr Beschickung. In Fällen, wo nur weniger Flüssigkeit zur Verfügung steht, die möglichst vollständig destilliert werden soll, muss mit Hilfsflüs- sigkeiten gearbeitet werden, deren Siedekurven sich nicht mit denen der zu destillierenden Flüssigkeiten überschneiden.

Modelldestillationen:

a) mit leichtersiedenden Flüssigkeiten.

Binäre Flüssigkeitsgemische; Destillatabnahme in 10 cm³ Fraktio- nen und Untersuchung der einzelnen Fraktionen (spez. Gew. u. n_D^{20})

Versuch 1: Aceton-Benzol 50:50 Vol.%; 1000 cm³; (Abb. 1)
Destillat 0,5 cm³/min.; Rücklaufverhältnis ca. 20:1

¹⁾ Ind. and Eng. Chem. 8 (1936), 224, 9 (1937), 192.

Versuch 2: n-Heptan-Toluol 33,3:66,7 Vol.%; 1200 cm³ (Abb.2)
Destillat 0,5 cm/min.; Rücklaufverhältnis ca.20:1

Versuch 3: Benzol-Äthylchlorid 41,7:58,3 Vol.%; 1200 cm³ (Abb.3)
Destillat 0,5 cm/min.; Rücklaufverhältnis ca.20:1

Versuch 4: Benzol-Äthylchlorid 66:34 Vol.%; 1000 cm³ (Abb.4)
Destillat 1,0 cm/min.; Rücklaufverhältnis ca.10-15:1

Die Betrachtung der Siedekurven (Abb.1-4) wie die Überwachung der spez. Dichte und n_D^{20} der Einzelfractionen zeigen, dass die Trennung binärer Flüssigkeitsgemische, deren Komponenten Siedepunktunterschiede von mehr als 10°C aufweisen, ohne weiteres, bei nur 3°C Siedepunktunterschied jedoch nur sehr unvollkommen gelingt. Die Destillationsgeschwindigkeit ist von grosser Bedeutung.

b) mit Gemischen reiner Phenole.

Aus den Erkenntnissen der Modelldestillationen 1-4 heraus wurde nur mit Destillationsgeschwindigkeiten von 0,5 cm/min. oder weniger gearbeitet. Für die Überwachung des Trenneffektes konnte die Bestimmung der Erstarrungspunkte als wertvolles Hilfsmittel herangezogen werden.

Ausgangsstoffe:

Die einzelnen Phenole wurden durch mehrmalige Kristallisation und Destillation so lange gereinigt, bis eine weitere Erhöhung der Erstarrungstemperatur (im geschlossenen Gefäss durchgeführt) nicht mehr eintrat. Die auf diese Weise erhaltenen Ausgangsstoffe der Modelldestillationen enthielten sicher weniger als 1-2 % Verunreinigungen.

Carbolsäure "zur Analyse"	Siedepunkt 181,0°C, Erstarr.P. 40,2°C
o-Kresol "100 %" nachgereinigt	" 190,0°C, " 30,4°C
p-Kresol "100 %" "	" 200,0°C, " 33,6°C
m-Kresol "100 %" "	" 200,5°C, " 10,8°C

Um für die quantitative Beurteilung des Trenneffektes Carbolsäure und die Kresole restlos abdestillieren zu können, wurde in allen Fällen eine einwandfrei ausgeschnittene Phenolfraction des Siedebereichs 230-260° als Hilfsflüssigkeit zugegeben (meist 400-500 g). Der Trenneffekt der Destillation sollte überwacht werden durch Bestimmung der Erstarrungspunkte vieler Einzelfractionen (je 10 cm³). Soweit noch nicht bekannt, wurden die Erstarrungskurven der binären Systeme

o-Kresol-p-Kresol) Abbildg. 16
o-Kresol-m-Kresol) "
p-Kresol-m-Kresol) Abbildg. 17

mit den obengenannten analysereinen Produkten ermittelt. Die Erstarrungskurve von p-m-Kresolmischungen zeigt im Bereiche eines m-Kresolgehaltes von etwa 20-40 Gew. % ein Schmelzpunktmaximum, was auf die Existenz einer Verbindung hindeutet. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung eines an sich kaum vorhandenen Unterschiedes im Siedepunkt 2) können durch Feinfraktionierung und Überwachung

2) laut Literatur: p-Kresol = 201,8, 202, 200,5°C
m-Kresol = 202,8, 202, 201,0°C

der Erstarrungspunkte bestenfalls Aussagen über Anwesenheit und Menge von p+m-Kresol, nicht aber über die Mengen der Einzelindividuen erwartet werden. Zur Bestimmung des m-Kresols wurde die bekannte Nitriermethode ³⁾ herangezogen, die eine gravimetrische Bestimmung des m-Kresols in Gegenwart der anderen Kresole in Form der schwerlöslichen Trinitroverbindung erlaubt.

Kontrollanalysen zeigen die Brauchbarkeit der Nitriermethode.

Tabelle 1.

Gew. %	angewandt				gefunden
	Phenol	o-Kresol	p-Kresol	m-Kresol	ni-Kresol
-	-	-	80,0	20,0	19,1
10,0	-	20,0	50,2	19,8	20,8
-	-	-	50,0	50,0	49,2
10,2	-	20,0	49,8	20,0	20,9
-	-	-	69,7	30,3	30,1

Von den laut Siedetemperatur als p- und m-Kresolfraction anzusprechenden Destillaten wurden daher jeweils Durchschnittsproben der m-Kresolbestimmung durch Nitrierung zugeführt; der nach Abzug des so ermittelten m-Kresols verbleibende Rest wurde als p-Kresol betrachtet.

Die Siedekurven (Abbildungen 5-11) sind klar genug, um quantitativ ausgewertet zu werden. Im Siedebereich der Carbonsäure und des o-Kresols kann zwischen Siedetemperatur und Erstarrungspunkt ein eindeutiger Gang dahingehend festgestellt werden, dass das bei richtiger und konstanter Übergangstemperatur destillierende Phenol auch den richtigen Erstarrungspunkt aufweist. In entsprechender Weise bringen die Erstarrungspunkte im Gebiet der Carbonsäure-o-Kresol-zwischenfraktion zum Ausdruck, wie die leichtersiedende Carbonsäure allmählich durch das schwerersiedende o-Kresol verdrängt wird (Durchlaufen eines Erstarrungspunktsminimum).

Dieser Vorgang wiederholt sich im Gebiet des p- und m-Kresolübergangs aus den weiter oben geschilderten Gründen nicht mehr; nach beendetem Kresolübergang sinkt die Erstarrungstemperatur ab, um nicht wieder anzusteigen.

Da bei den verhältnismässig geringen Siedeunterschieden der Phenole das Auftreten von Zwischenfraktionen nicht zu vermeiden ist, ist es vorteilhaft, möglichst grosse Phenolmengen zu destillieren; dadurch wird die für die quantitative Auswertung nötige Schnittlegung erleichtert. Sie wird mit genügender Genauigkeit - unter Berücksichtigung der Erstarrungspunkte - normalerweise in der Mitte zwischen den Siedetemperaturen der fraglichen Komponenten erfolgen. In Fällen, wo die Siedekurve allein keinen bündigen Schluss auf die Reinheit des Destillates zulässt, können die Erstarrungspunkte als wertvolles Hilfsmittel herangezogen werden. Da die ersten Destillatanteile noch Wasser enthalten, bleiben diese bei der Auswertung ausser Acht.

086100

001381

Die auf diese Weise durchgeführte Auswertung der Modelldestillationen
führte zu den in den Tab. 2 und 3 niedergelegten Ergebnissen. Ta-
belle 2 enthält die Ergebnisse in g, Tabelle 3 in Gewichtsprozenten
vom angewandten Gesamtphenol einschliesslich hochsiedender Kompo-
nente ausgedrückt.

Die Ergebnisse lassen eine befriedigende Übereinstimmung mit den
theoretischen Werten erkennen. Unter den beschriebenen Versuchsbe-
dingungen lassen sich die einzelnen Phenole in Gewichts-% von Ge-
samtphenoleinsatz (einschl. hochsiedenden Phenol) ausdrücken mit
einer Genauigkeit von etwa 12 Gew.-% (absolut) bestimmen. Bei ei-
nem Gehalt von 50 g oder weniger ist die Siedekurve im 1-2-Phenol-
bereich verwaschen.

001381

Ergebnisse der Feinfraktionierung von bekannten Phenolgemischen.

Tabelle 2 (nach Gewicht ausgewertet)

Versuch Nr.	Phenol		o-Kresol		p-Kresol		m-Kresol		Bemerkungen
	angew. g.	Gew. % d. Theorie	angew. g.	Gew. % d. Theorie	angew. g.	Gew. % d. Theorie	angew. g.	Gew. % d. Theorie	
5 (Abbildg. 5)	324	303,1	93,6	92,3	210	197,5	-	-	Destill. Verl. ca. 5%
6 (Abbildg. 6)	250	217,0	92,3	-	-	-	-	213,4	Destill. Verl. 10%
7 (Abbildg. 7)	200	208,4	104,2	106,2	150	159,0	-	150	99,3
8 (Abbildg. 8)	150	169,4	112,6	103,0	150	154,9	150		keine m-Kresolbestimmung d. Nitrierung
9 (Abbildg. 9)	200	200,8	100,4	100,0	150	150,1	100	114,9	m-Kresolbestimmung d. Nitrierung
10 (Abbildg. 10)	100	101,1	101,1	98,7	200	197,3	200	185,5	dgl.
11 (Abbildg. 11)	250	238,9	95,4	78,6	50	34,3	150	158,0	"
								285,1 p+m-Kresol	92,0
								200	183,9
								100	88,0
								150	149,8
									99,9

Tabelle 3 (in Gew. % v. Gesamtphenoleinsatz ausgewertet)

Versuch Nr.	Phenol		o-Kresol		p-Kresol		m-Kresol		Phenol 210-260° Gew. % v. Ges. Phenol gefunden
	Gew. % angew.	Gew. % v. Gesamtphenol gefunden	Gew. % angew.	Gew. % v. Gesamtphenol gefunden	Gew. % angew.	Gew. % v. Gesamtphenol gefunden	Gew. % angew.	Gew. % v. Gesamtphenol gefunden	
5 (Abbildg. 5)	31,0	29,1	20,2	18,5	-	-	-	-	48,8
6 (Abbildg. 6)	24,2	20,9	-	-	-	-	24,2	21,2	51,6
7 (Abbildg. 7)	20,0	20,8	15,0	15,9	-	30,0	15,0	14,9	50,0
8 (Abbildg. 8)	15,0	16,9	15,0	15,5	15,0	15,0	15,0	15,0	40,0
9 (Abbildg. 9)	19,0	19,1	14,3	14,3	9,5	10,9	19,0	17,5	38,2
10 (Abbildg. 10)	10,0	10,1	20,0	19,7	20,0	18,6	10,0	8,8	40,0
11 (Abbildg. 11)	25,0	23,9	5,0	3,4	15,0	15,8	15,0	15,0	40,0

001382

Analyse unbekannter Phenolgemische.

Nach den Ergebnissen der Modellversuche konnte eine Analyse unbekannter Phenolgemische durch Feinfraktionierung als hinreichend zuverlässig angesehen werden.

Soweit die untersuchten Phenole aus Ölen oder Teeren erst durch erschöpfendes Extrahieren mit Natronlauge abgetrennt werden mussten, wurden die Phenolatlauge klargedampft und dann mit Mineralsäure versetzt. Durch erschöpfendes Extrahieren der in der wässrigen Schicht verbliebenen Restphenole mit Äther und gemeinsame Weiterverarbeitung mit dem als Öl abgeschiedenen Phenolanteil wurden alle sauren Bestandteile der Analyse zugeführt. Durch diese Art der Phenolabscheidung musste mit einer möglichen Verunreinigung durch mitabgeschiedene Fettsäuren gerechnet werden. Solche Bestandteile scheint insbesondere der Brüxer Schwelteer zu enthalten.

Die Abbildungen 12-14 lassen mit gleicher Deutlichkeit wie die Modellversuche (Abb. 5-11) die den einzelnen Phenolen zuzuordnenden Siedebereiche erkennen. Die quantitative Bestimmung der Einzelphenole durch Auswertung der Siedekurve dürfte daher wie bei den Modellversuchen mit nicht mehr als 2 Gew. % (absolut) Fehler behaftet sein (Tabelle 4).

Zur Destillation der Phenole aus Brüxer Schwelteerdestillat (Abb. 15) ist noch folgendes zu sagen:

Der unklare Verlauf der Siedekurve, die mangelhafte Reinheit der Carbonsäurefraktionen und sonstige Befunde (Farbe, Geruch) sprechen für starke Verunreinigungen dieser Phenolöle durch andere saure Verbindungen. Zum Unterschied von den anderen untersuchten Phenolölen zeigt die Siedekurve des Brüxer Phenols einen deutlichen Haltepunkt bei ca. 196° und etwa 202-204°, was auf das Vorhandensein von o-Äthylphenol bzw. 1,3,2-Xylenol (2-oxy, 1,3-Dimethylbenzol) schliessen lässt. Die Bestimmung des p-Kresols kann daher in diesem Falle nur ungenau sein.

888100

Ergebnisse der Feinfraktionierung unbekannter Phenolgemische.

Tabelle 4

Versuch	Produktherkunft u. Bezeichnung	Ausbeute bezogen auf	Phenol Gew. %	o-Kresol Gew. %	p-Kresol Gew. %	m-Kresol Gew. %	Xylencol (-230°) Gew. %	hoh. Phenole Gew. %	Verl. Gew. %
12 (Abb. 12)	Gesamtphenole aus A-Mittel- öl Me 888 1462 g	Gesamt-A Mittelöl Gesamt-Phenole	1,90 10,5	10,51 2,8	1,79 9,9	1,32 7,3	3,83 21,2	5,62 47,6	
13 (Abb. 13)	S-Öl Me 103a, nach Umlösen in NaOH klargedamft 1050 g	Rohprodukt klargedamftes Prod.	52,6 53,9	5,6 5,7	7,5 7,7	9,6 9,8	18,6 19,1		3,2
14 (Abb. 14)	M-Öl aus Tank Me 810 c 1160 g	wasserhaltiges Phenol wasserfreies Phenol	34,4 42,8	4,2 5,3	11,5 14,3	15,0 18,7	14,4 18,0		0,9
15 (Abb. 15)	Gesamtphenole aus Brüker Schwelteerdestillat 1040 g	Gesamtischwelteer Schwelteerdestillat (95-287°) Gesamtphenole	0,83 4,6 10,8	0,36 2,0 4,7	1,13 6,2 14,7	0,61 3,3 7,9	4,53 24,9 59,0		Vorlauf 0,19 1,1 2,5

001384

188100

001385

Ergebnisse:

- 1) Die Laboratorienmethode zur Bestimmung von gereinigtem Phenol ist in einem 22-Stundenbelichtungsverlauf unter den angegebenen Bedingungen, Carbonsäure, o- und m-Kresol mit Toluolwasser von etwa 1% (w/w) (Phenol) zu bestimmbaren.
- 2) o-Kresol ist durch Filtration aus dem Reaktionsprodukt getrennt zu bestimmbaren. Kontrollanalysen zeigen die Zweckmäßigkeit dieser belichteten Methode.
- 3) Die o-Kresolbestimmung wird durch den Gehalt an einem 10% o-Kresol in Bestimmung.
- 4) Der Übergangspunkt von 230° auf 250° erreicht werden können, 250° noch die Xylole quantitativ erfasst werden, soweit nicht auch andere Phenole dieses Siedebereiches vorhanden sind (Methylphenole, o- m- Propylphenole, Isopropylphenole u.a.).
- 5) Die Bestimmung der Erstarrungspunkte vieler enger Fraktionen ist ein wertvolles Hilfsmittel zur Überwachung des Trenneffektes im Carbonsäure- und o-Kresolsiedebereich.
- 6) Sie versagt im p- und m-Kresolsiedebereich wegen gleichen Siedepunktes und Auftretens eines Schmelzpunktmaximums im System p-m-Kresol.
- 7) Für Bräuner Phenole des zur Verfügung stehenden Reinheitsgrades gibt die Reinfractionierung teilweise nur unsichere Werte.

Diese Untersuchung wurde im Rahmen der Versuchsarbeiten der Hydrierung (Labor Nr. 907) in der Zeit von November 1939 bis Februar 1940 durchgeführt.

Rohr

✓ Herrn Dr. Schumacher
" Dr. Herold
" Dr. Bernmann/Dr. Rohl
Berichtsammlung 3x
AWP

88100

Abbildung 1

001386

Destillation: Aceton-Benzol (50:50 Vol%)

Siedekurve ———
spez. Gew. - - - - -
 n_D^{20} - - - - -

Destillat: 0,5 cm³/min

Siedetemperatur °C

spez. Gew. (20°)
 n_D^{20}

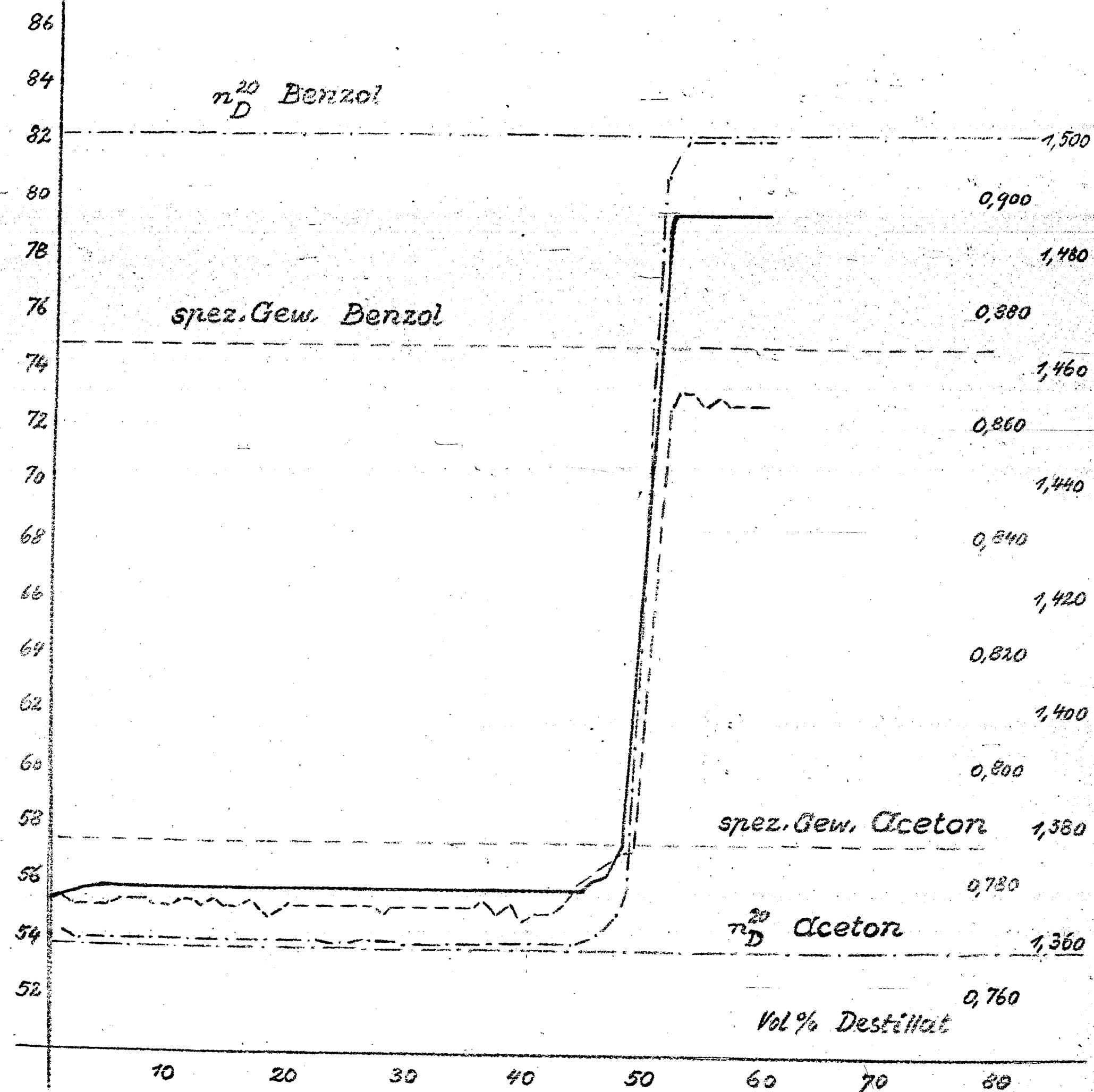


Abbildung 2

001387

Destillation: n-Heptan-Toluol (33,3:66,7 Vol%)

Siedekurve — Destillat: 0,5 cm³/min
spez. Gew. —
 n_D^{20} —

spez. Gew. (20°)
 n_D^{20}

Siedetemp. °C

112

111

110

109

108

107

106

105

104

103

102

101

100

99

98

97

96

95

94

93

92

spez. Gew. Toluol

0,860

0,840

0,820

1,500

0,800

1,480

0,780

1,460

0,760

1,440

0,740

1,420

0,720

1,400

n_D^{20} n-Heptan

0,700

spez. Gew. n-Heptan

1,380

0,580

Vol% Destillat

10

20

30

40

50

60

70

80

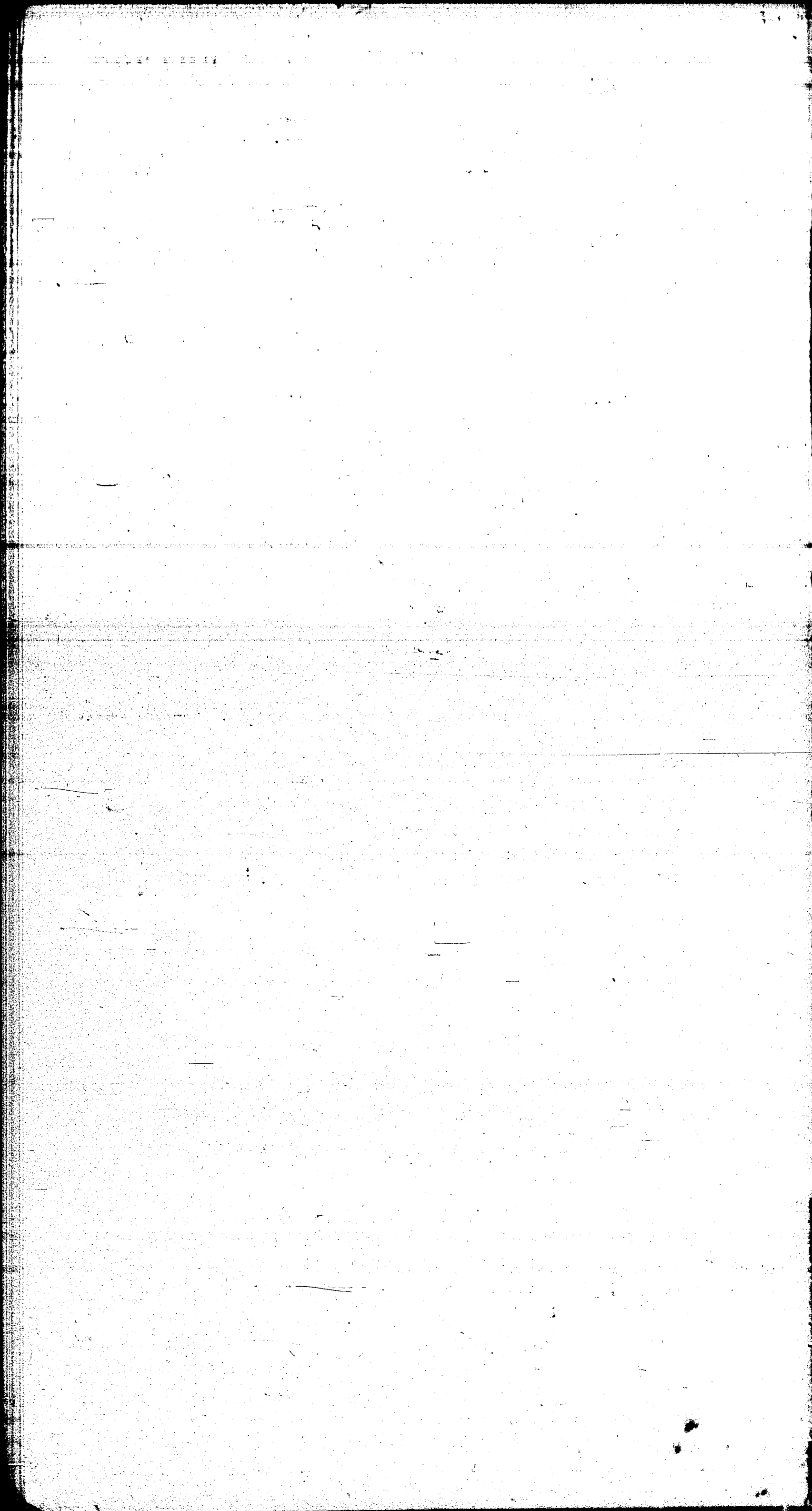


Abbildung 3

001388

Destillation: Benzol-Äthylenchlorid (41,7:58,3 Vol%)

Siedekurve ———
spez. Gew. - - - - -
 n_D^{20} - - - - -

Destillat: 0,5 cm³/min

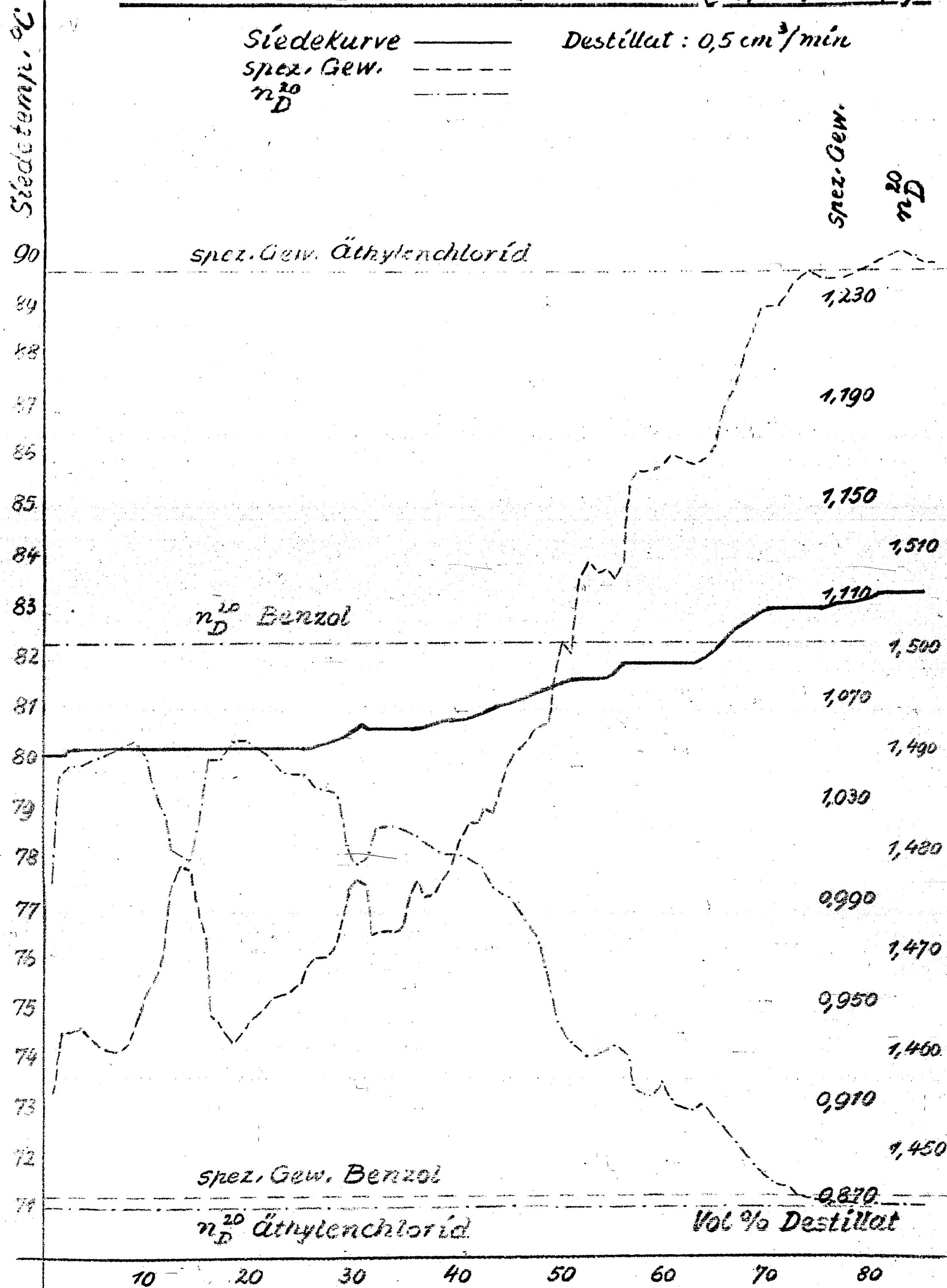


Abbildung 4

001389

Destillation: Benzol-Äthylenchlorid (66:34 Vol%)

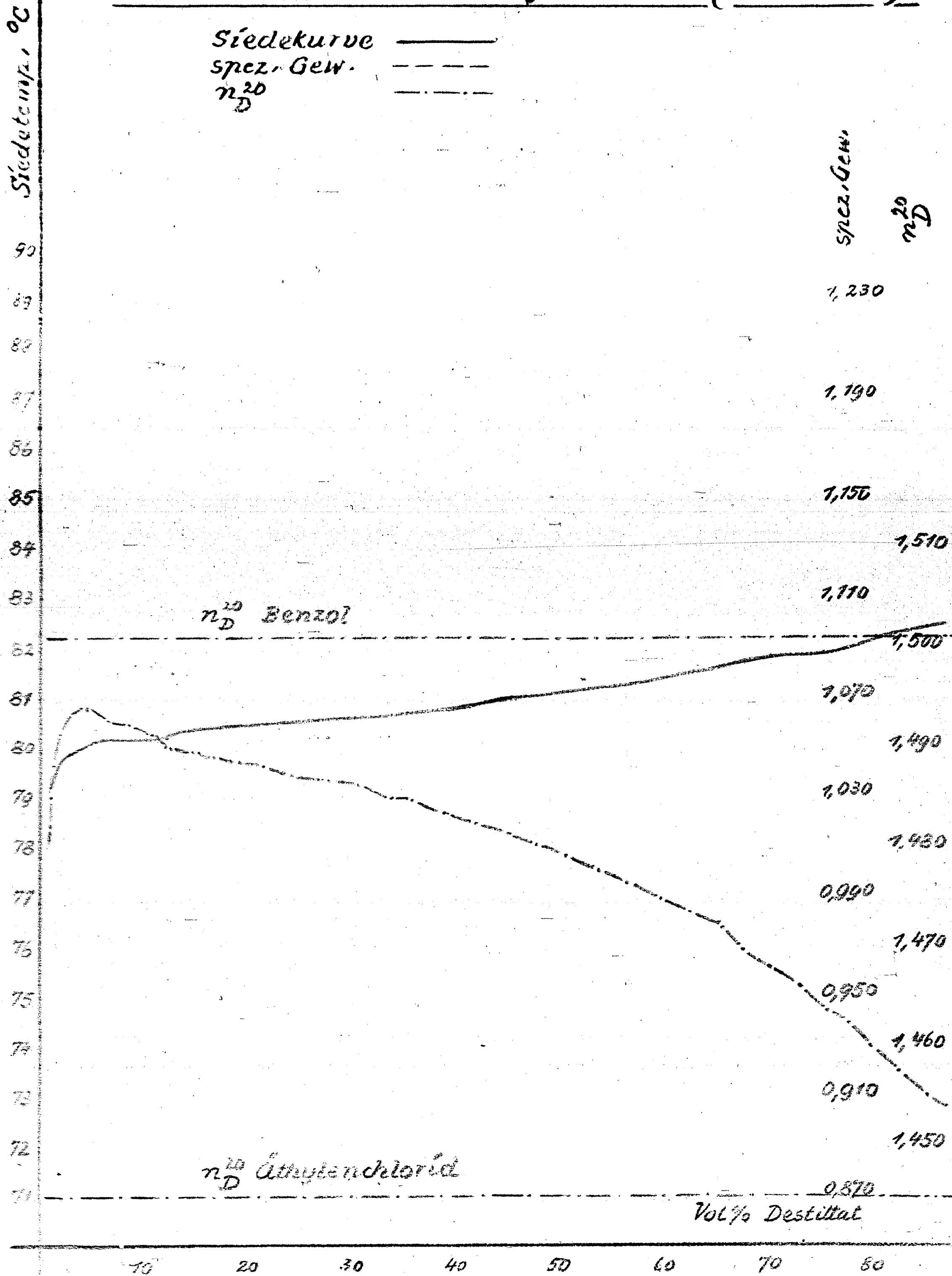
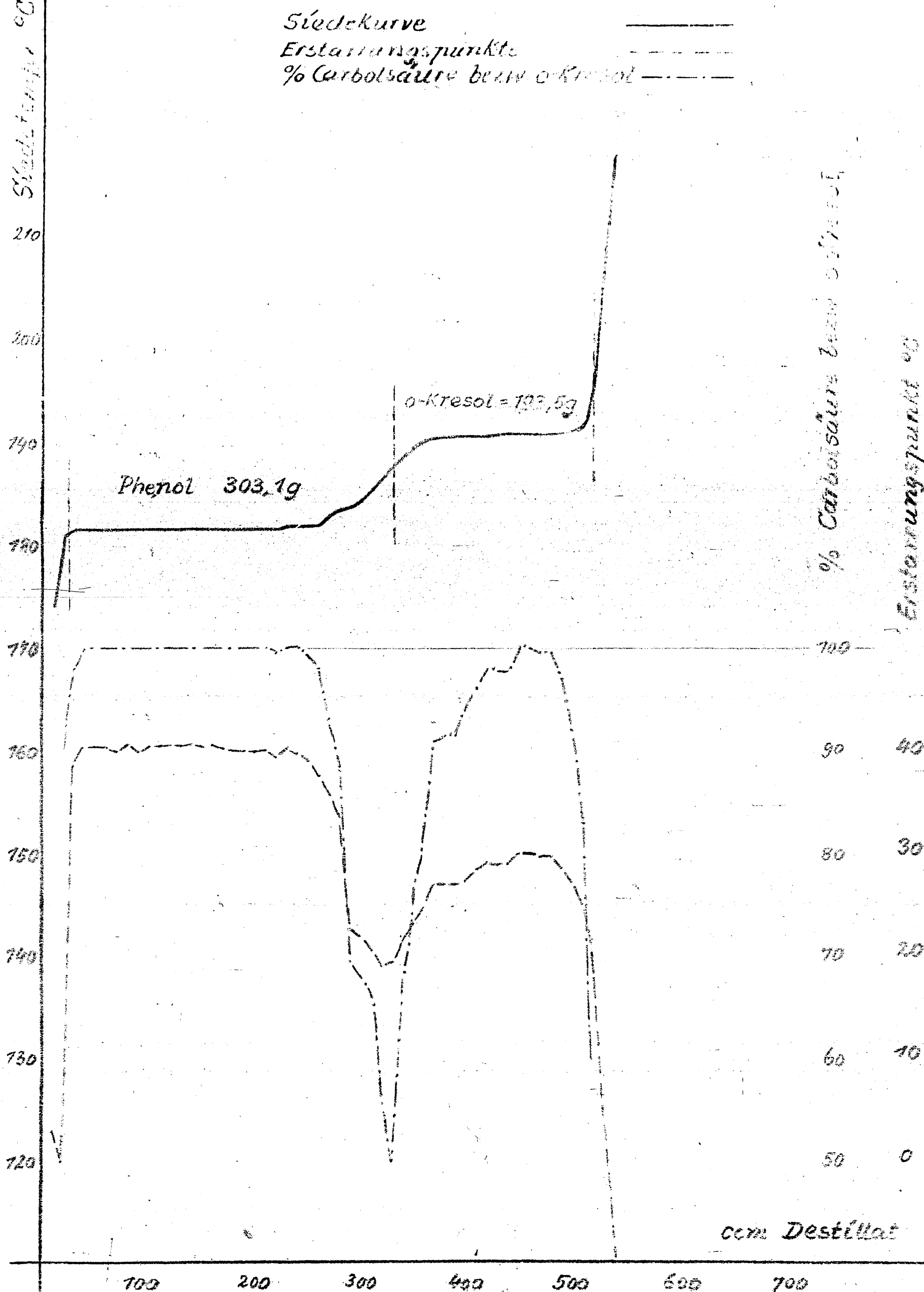


Abbildung 5

001390

Destillation: Carbonsäure (324g) + o-Kresol (210g)



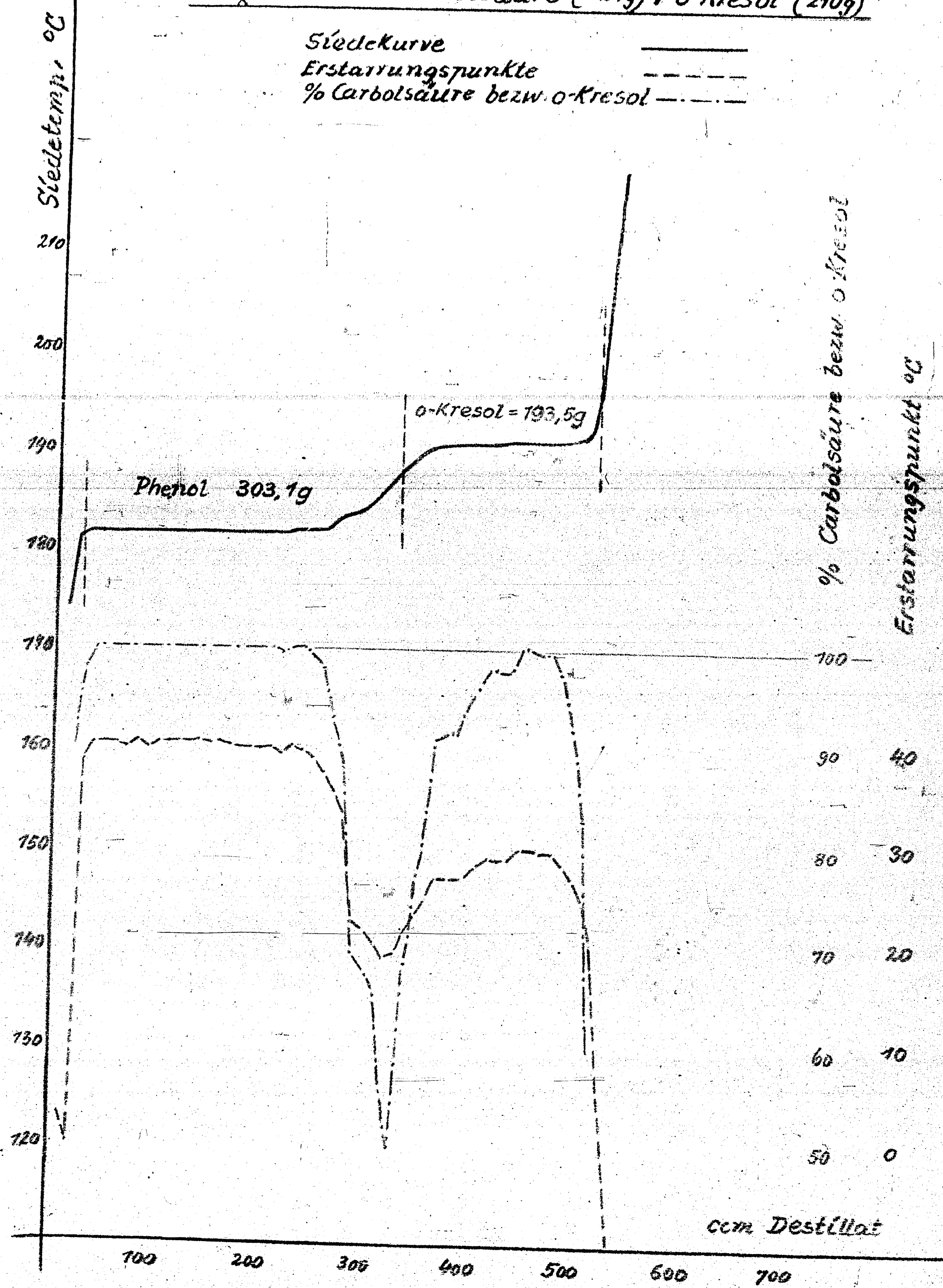
100

Abbildung 5

001390

Destillation: Carbolsäure (324g) + o-Kresol (210g)

Siedekurve ———
Erstarrungspunkte - - - - -
% Carbolsäure bezw. o-Kresol - - - - -



001390

Abbildung 5

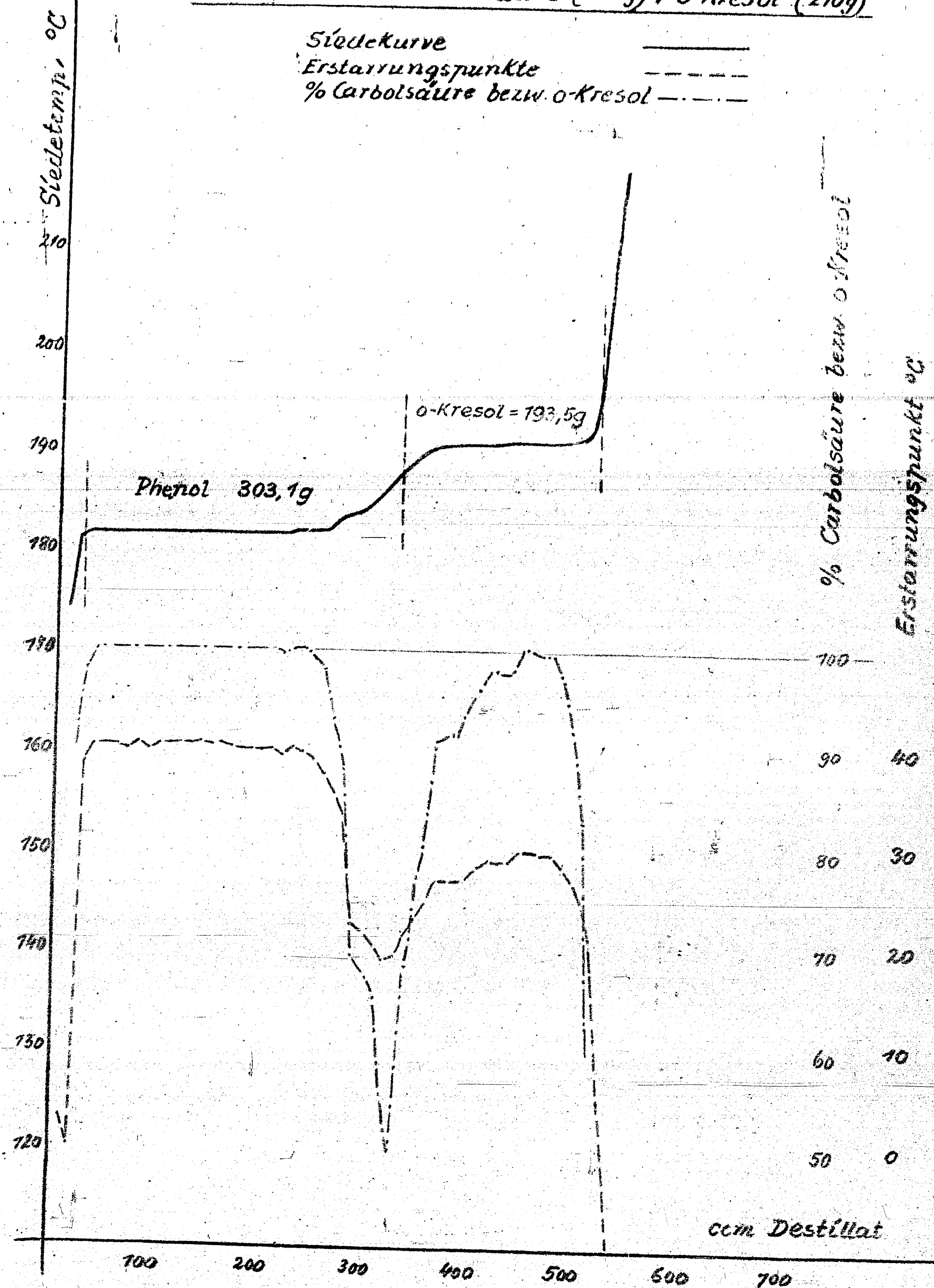
001390

Destillation: Carbonsäure (324g) + o-Kresol (210g)

Siodekurve

Erstarrungspunkte

% Carbonsäure bezw. o-Kresol



000100

Abbildung 6

001391

Destillation: Carbonsäure (250g) + m Kresol (250g)

Siedekurve
Erstarrungspunkte
% Carbonsäure

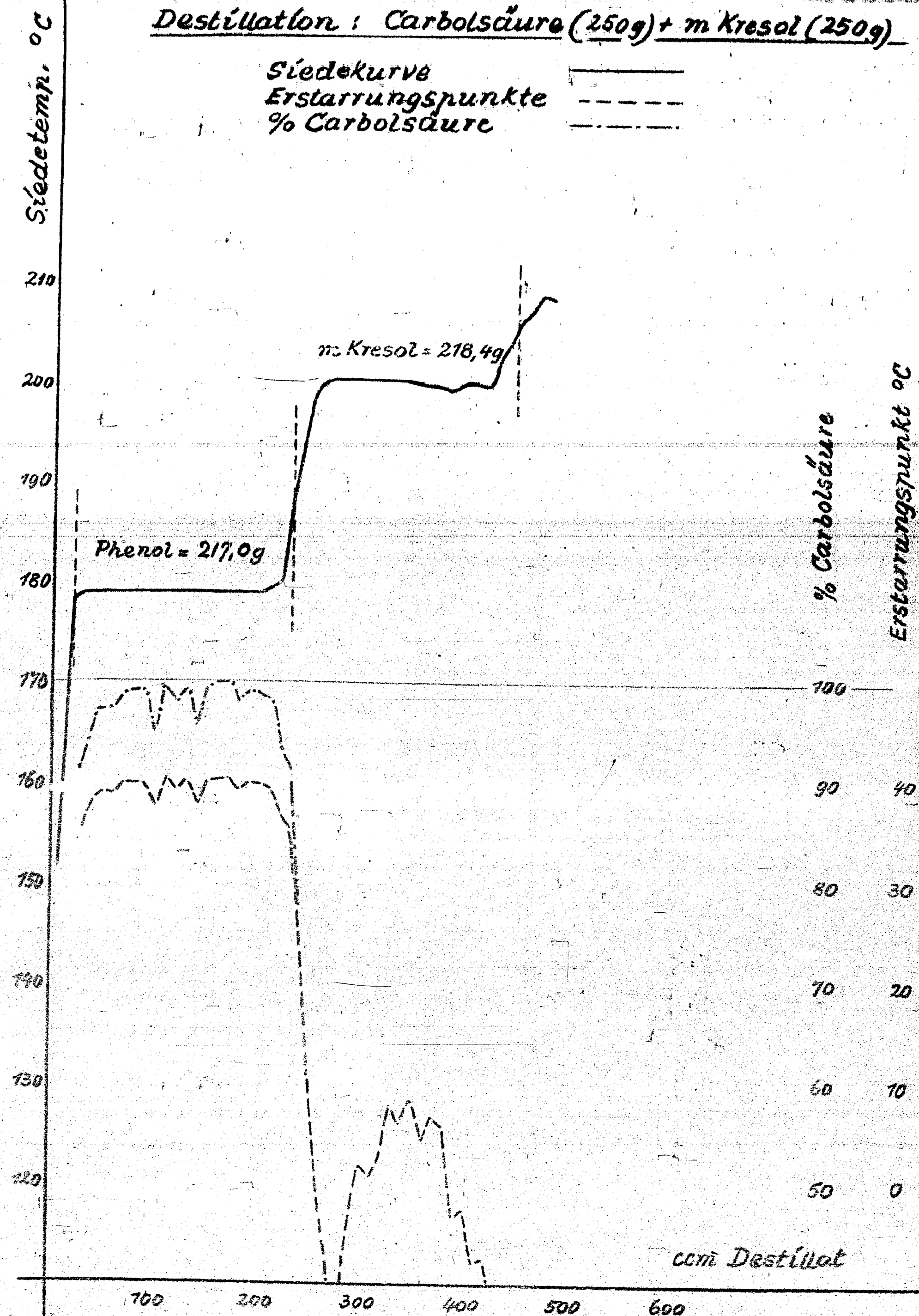


Abbildung 7

001392

Destillation: Carbonsäure (200g), o-Kresol (150g), m-Kresol (150g)

Siedekurve

Erstarrungspunkte

% Carbonsäure bzw. o-Kresol

Siedetemp. °C

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

Phenol = 20g, 4g

o-Kresol
= 150,0g

m-Kresol
= 149,0g

% Carbonsäure bzw. o-Kresol

Erstarrungspunkt °C

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

ccm. Destillat

100

200

300

400

500

600

808100

Abbildung 8

001383

Destillation: Carbonsäure (150g) + o-Kresol (150g)
n-Kresol (150g) + m-Kresol (150g)

Siedekurve

Erstarrungspunkte

% Carbonsäure bzw. o-Kresol

Siedetemp. °C

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

Phenol
= 169,4 g

o Kresol
= 154,9 g

n + m Kresol = 285,1 g

% Carbonsäure bzw. o-Kresol

Erstarrungspunkt °C

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

ccm Destillat

100 200 300 400 500 600 700

Abbildung 9

001394

Destillation: Carbonsäure (200g) + o-Kresol (150g)
n-Kresol (100g) + m-Kresol (200g)

Siedekurve

Erstarrungspunkte

% Carbonsäure bezw. o-Kresol

Siedetemp. °C

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

Phenol =
200,8g

o-Kresol
= 150,1g

n-Kresol m-Kresol
= 114,9g = 103,9g

% Carbonsäure bezw. o-Kresol

Erstarrungspunkt °C

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

cm Destillat

100

200

300

400

500

600

700

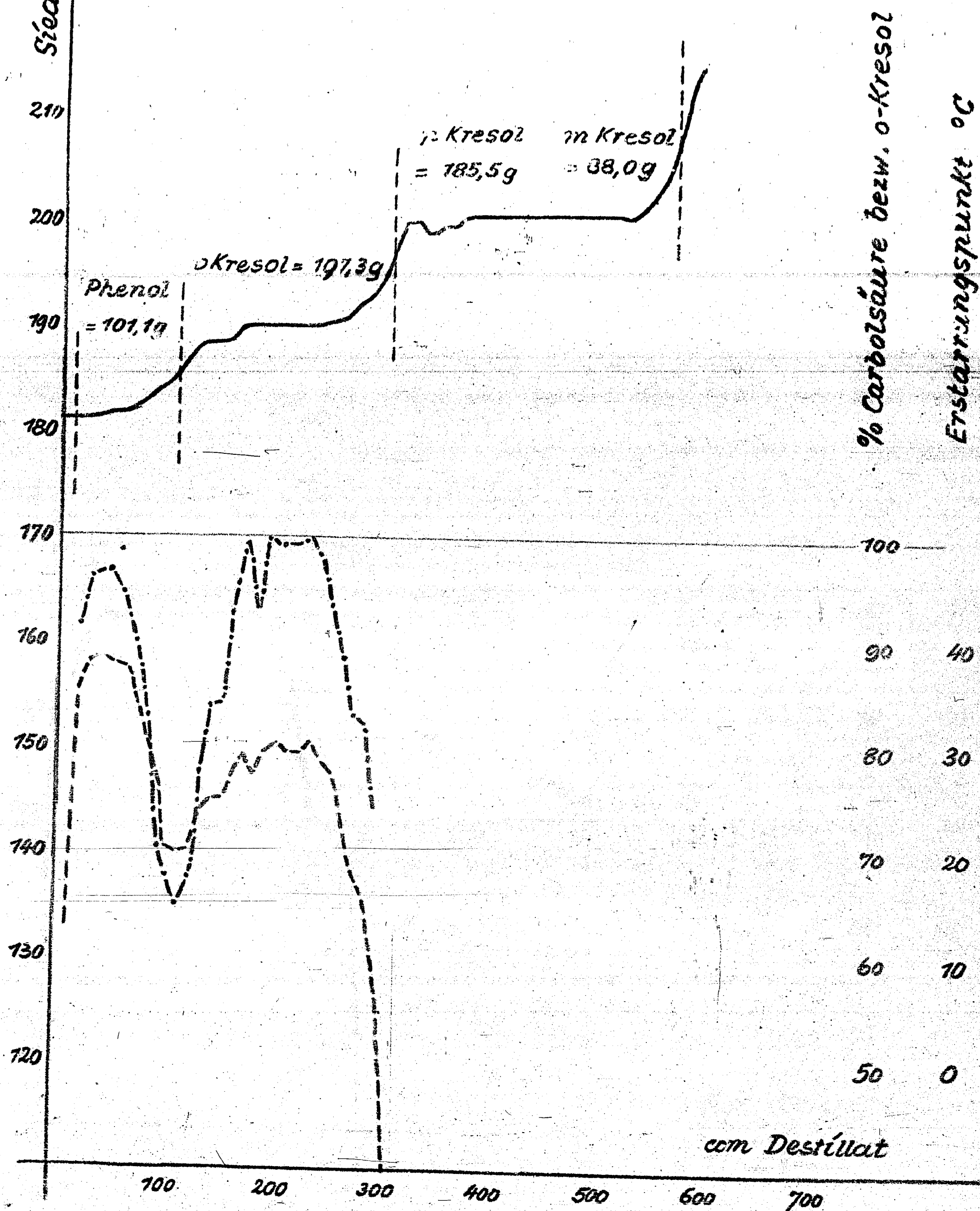
122100

Abbildung 10

001395

Destillation: Carbonsäure (100g) + o-Kresol (200g)
 n-Kresol (200g) + m-Kresol (100g).

Siedekurve
 Erstarrungspunkte
 % Carbonsäure bzw. o-Kresol

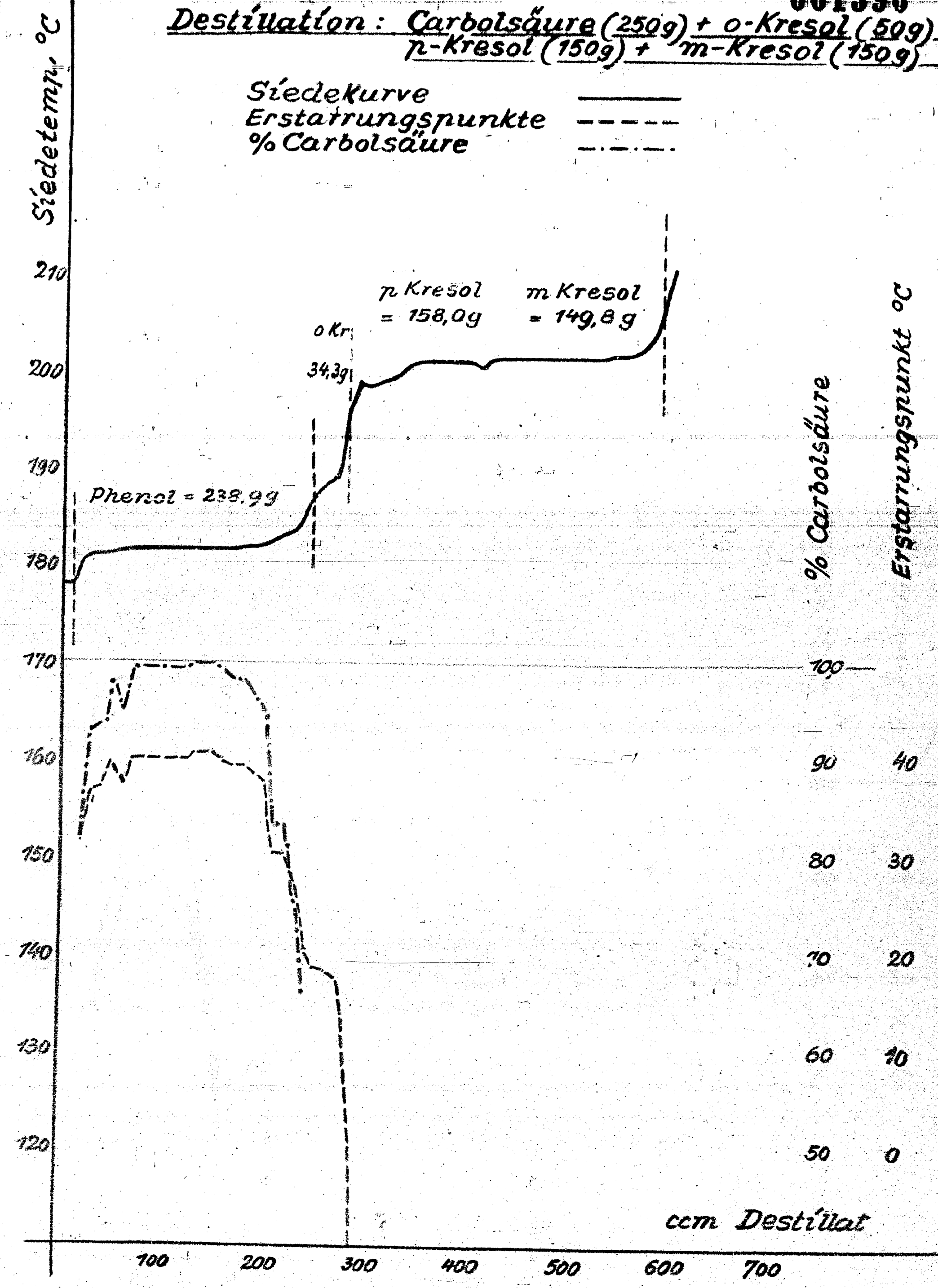


001396

Abbildung 11

001396

Destillation: Carbolsäure (250g) + o-Kresol (50g)
 n-Kresol (150g) + m-Kresol (150g)



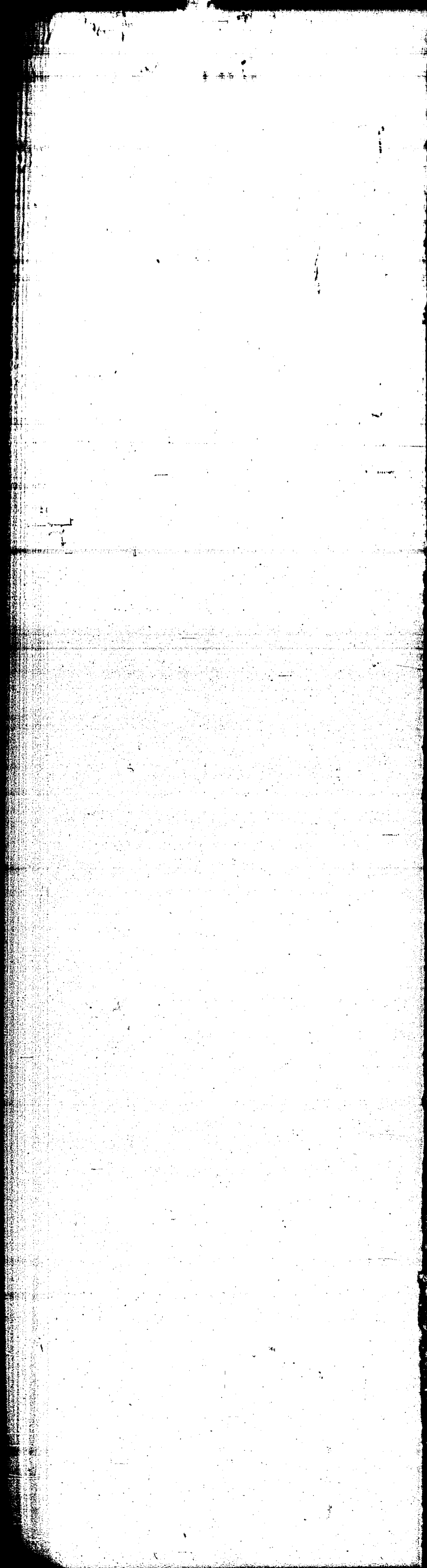


Abbildung 11

001396

Destillation: Carbonsäure (250g) + o-Kresol (50g)
 p-Kresol (150g) + m-Kresol (150g)

Siedekurve

Erstarrungspunkte

% Carbonsäure

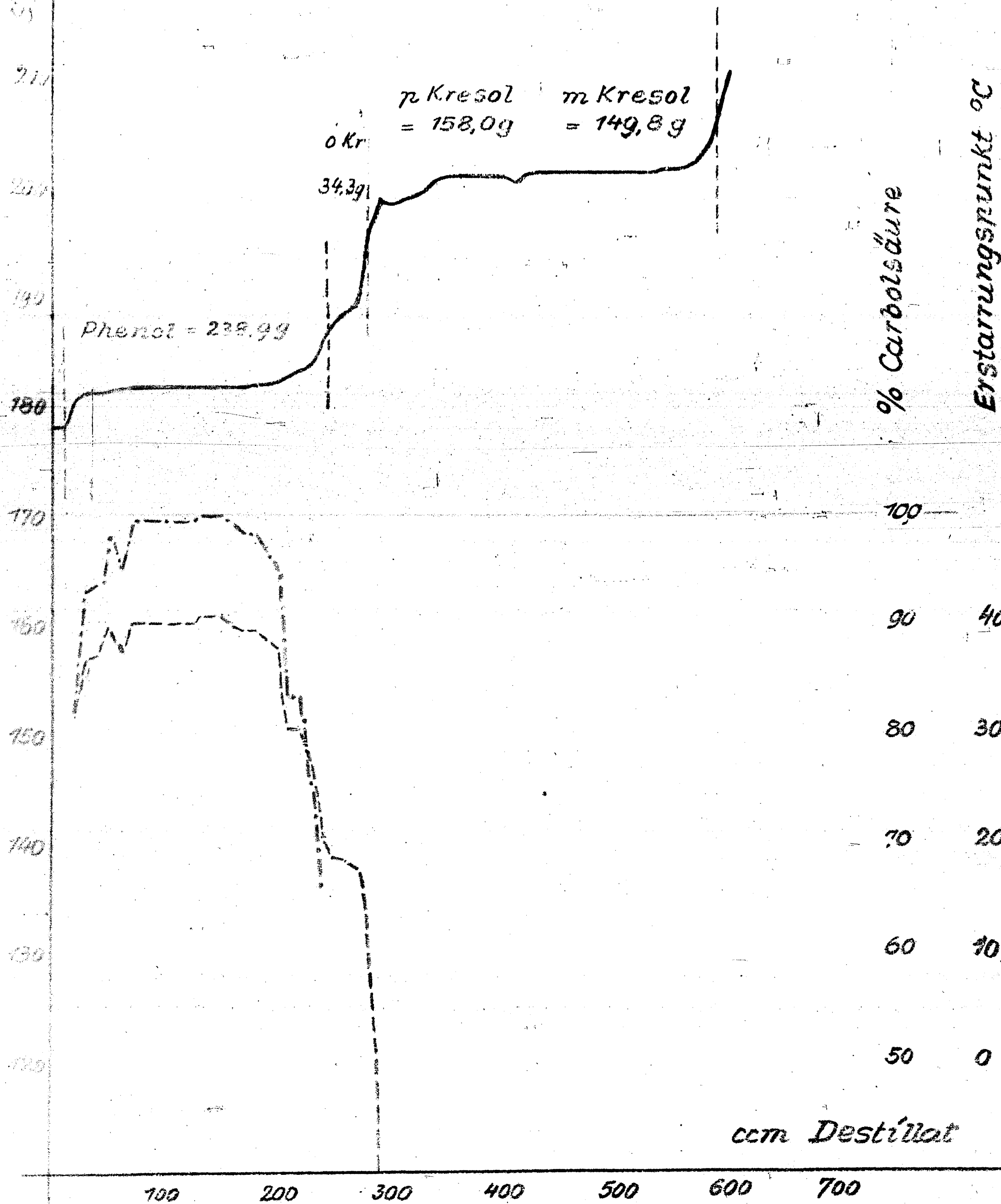


Abbildung 12

001397

Destillation: Gesamt-Phenole aus A-Mittelöl (1462g)

Siedekurve

Erstarrungspunkte

% Carbonsäure

Destillat: 0,33 cm³/min

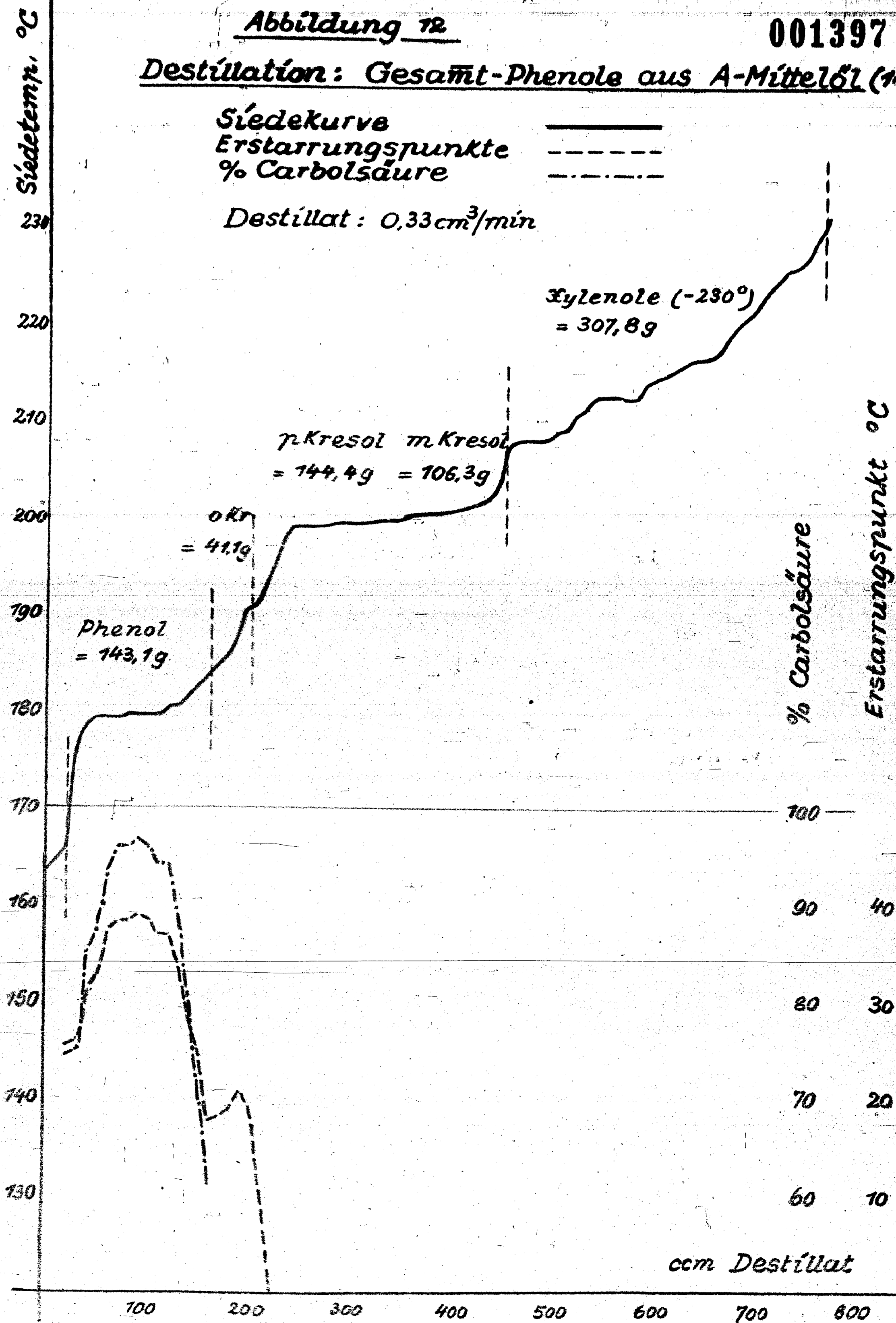


Abbildung 13

001398

Destillation: S-öl (Me 103a) nach Umlösen in Na OH
klargedampft (1050 g)

Siedekurve
Erstarrungspunkte
% Carbonsäure

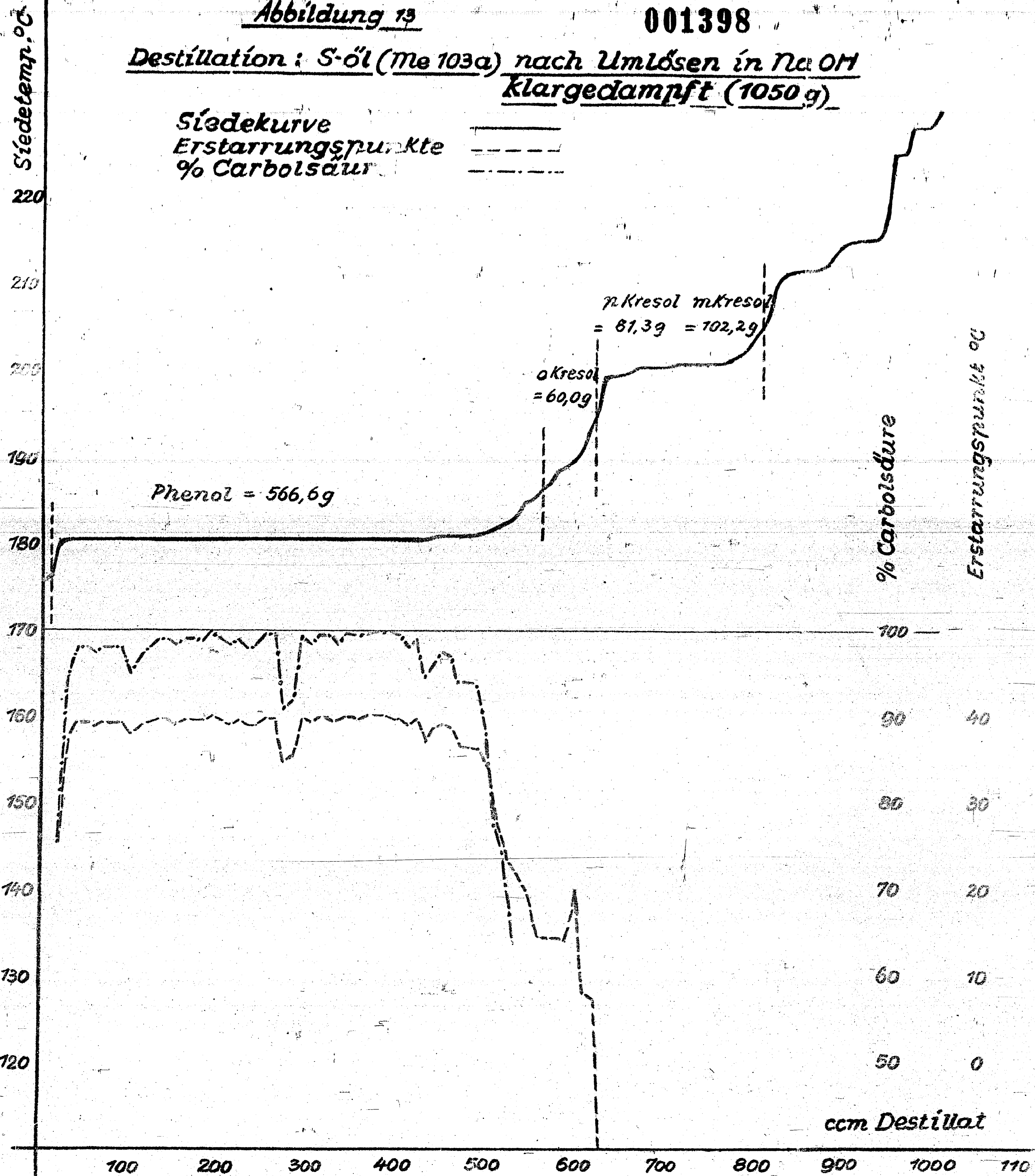


Abbildung 13

001398

Destillation: S-öl (me 103a) nach Umlösen in NaOH
klargedampft (1050 g)

Siedetemp. °C

Siedekurve
Erstarrungspunkte
% Carbonsäure

220

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

Phenol = 566,6g

n-Kresol m-Kresol
= 81,3g = 102,2g
o-Kresol
= 60,0g

% Carbonsäure

Erstarrungspunkt °C

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

ccm Destillat

100

200

300

400

500

600

700

800

900

1000

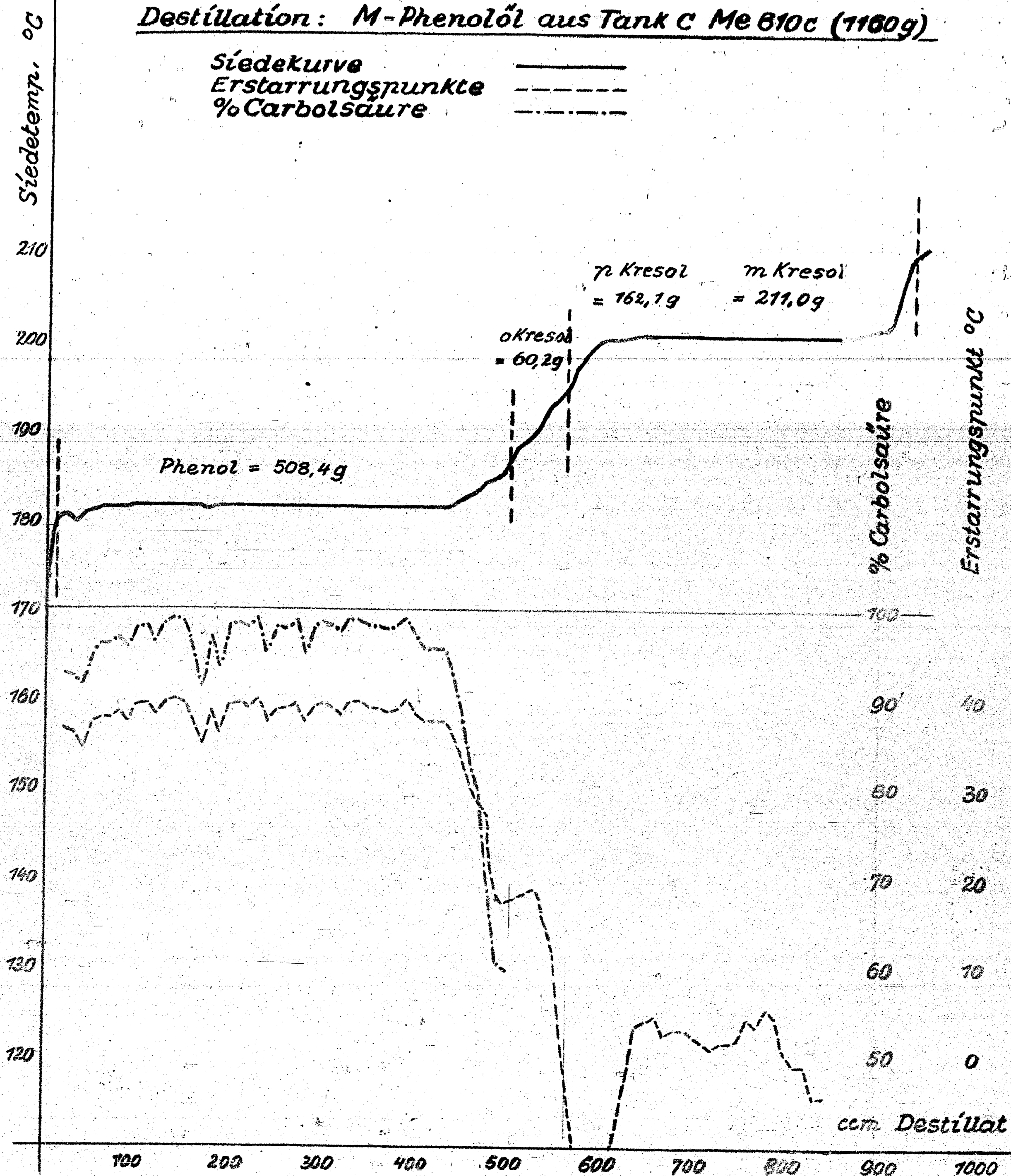
1100

Abbildung 14

001399

Destillation: M-Phenolöl aus Tank C Me 810c (1160g)

Siedekurve
Erstarrungspunkte
% Carbonsäure



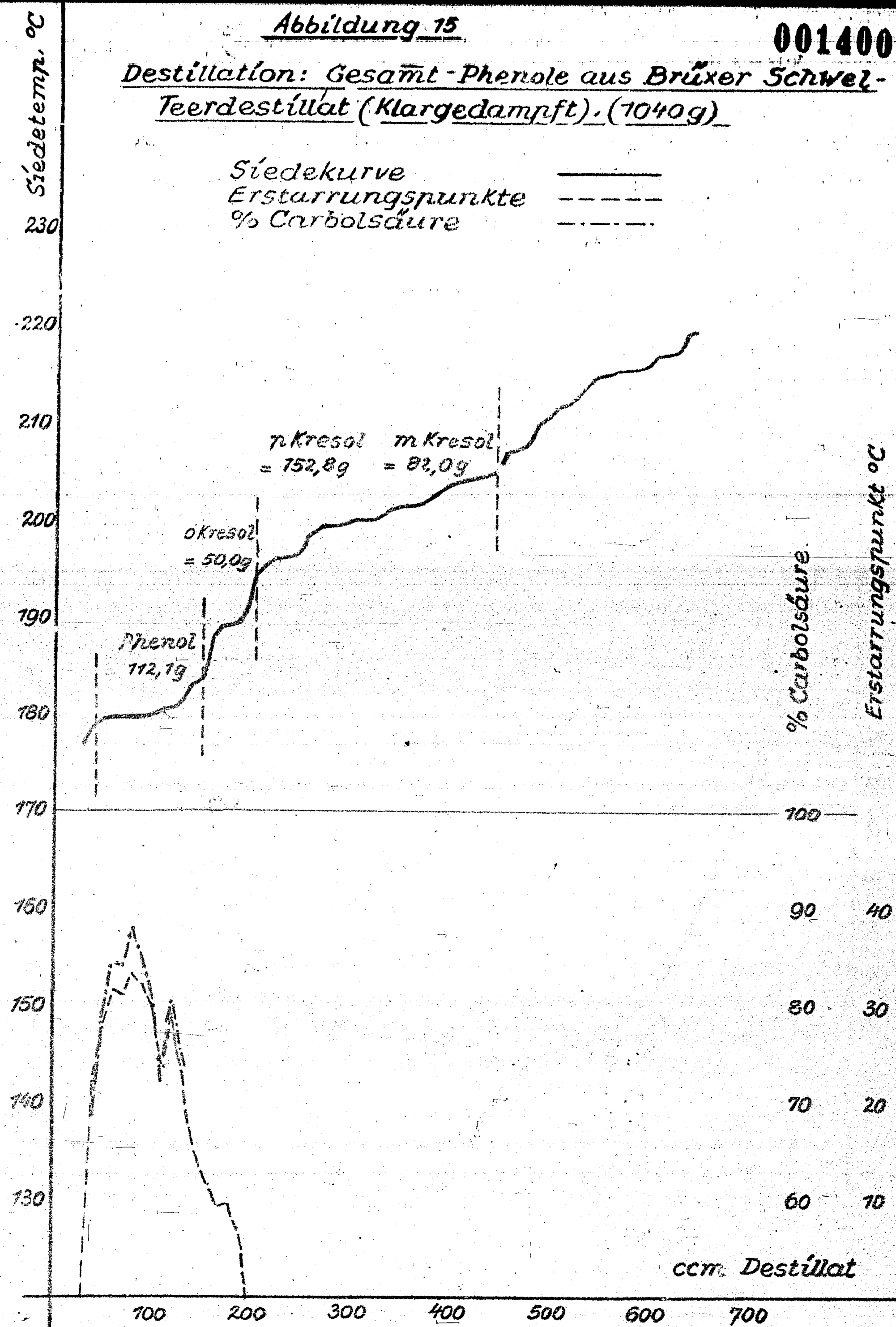
001400

Abbildung 15

001400

Destillation: Gesamt-Phenole aus Brüxer Schmelz-
Teerdestillat (Klagedampft) (1040g)

Siedekurve ———
Erstarrungspunkte - - - - -
% Carbonsäure



404.100

Abbildung 16

001401

Erstarrungspunkte von Mischungen

o-Kresol + p-Kresol —○—○—

o-Kresol + m-Kresol —□—□—

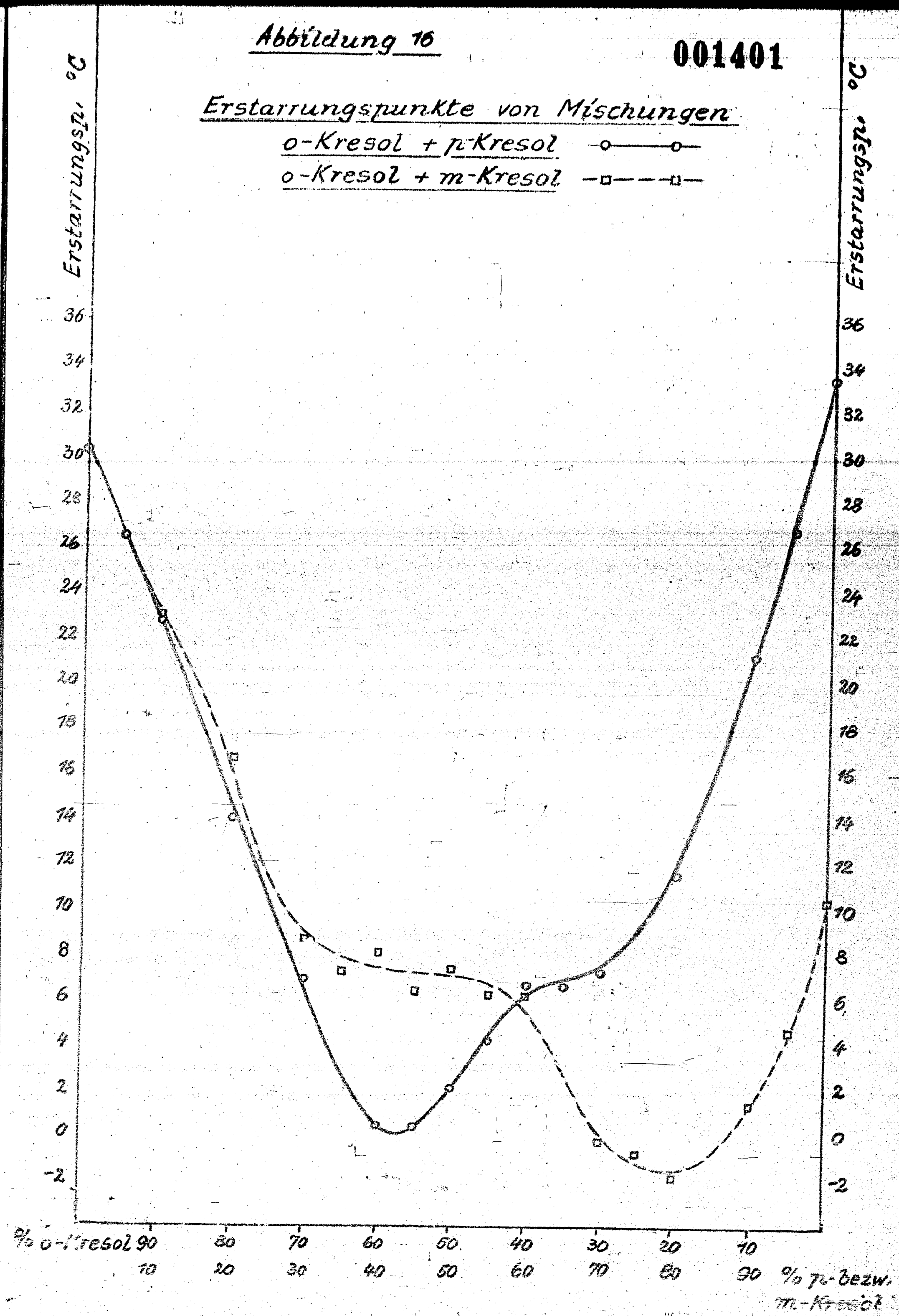
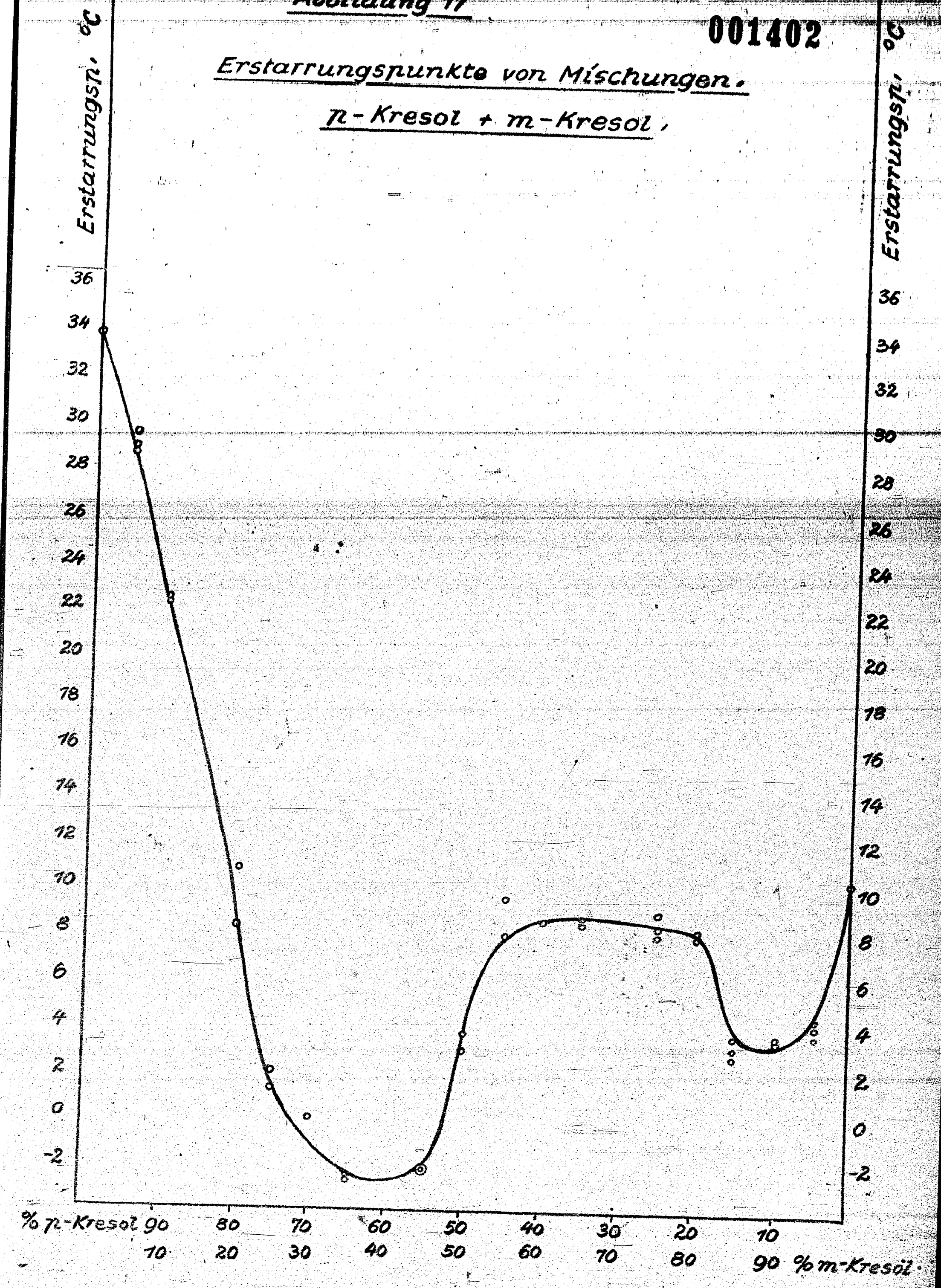


Abbildung 17

001402

Erstarrungspunkte von Mischungen.
n-Kresol + m-Kresol



001404

3979-30/4.02-103
 Leuna-Werke, den 21. November 1938. Dr. Be/St.
 A k t e n n o t i z .

Betr.: Anreicherung des Phenolstarkwassers mit Phenol.

Die sogenannten Phenolstarkwasser der Hydrierung (Wasser mit mehr als 0,35 g Phenol pro Liter) werden in Me 820 gesammelt und gehen mit einem Phenolgehalt von 3 - 6 g/Ltr. zur Trikresylphosphat - Entphenolung nach Me 105 a. Bei einer solchen Konzentration arbeitet jedoch die Trikresylphosphat - Entphenolung nicht rentabel; eine befriedigende Rentabilität würde dann eintreten, wenn das zu verarbeitende Wasser eine höhere Konzentration, etwa 8 g/Ltr, besitzen würde.

Es ist deshalb vorgeschlagen worden, das Phenolwasser innerhalb des Betriebes der Hydrierung mit Phenol anzureichern, und zwar liegen folgende Vorschläge vor:

Vorschlag 1:

Anstelle von Kondensat ist Phenolwasser in die Hochdruckkammern der Hydrierung einzuspritzen, damit durch dieses "Kreislauffahren" eine Konzentrationserhöhung der Phenole im Phenolwasser eintritt.

Vorschlag 2:

Das in Me 820 gesammelte Phenolstarkwasser wird bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur mit phenolhaltigem Öl, beispielsweise A - Mittelöl, vermischt und absitzen gelassen, wobei es aus dem Öl Phenole zusätzlich herauslöst.

Vorschlag 3:

Das im Versuchslaboratorium Dr. Herold ausgearbeitete und demnächst in einer Großversuchsanlage in der Hydrierung durchzuführende Heißwasser - verfahren zur Extraktion von Phenol aus A - Mittelöl wird dahingehend abgeändert, dass anstelle von Kreislaufwasser das anzureichernde Phenolwasser im geraden Durchgang gefahren wird.

Zur Prüfung des Vorschlages 3 hat Herr Dr. Vogt Untersuchungen vorgenommen, über welche an dieser Stelle nicht berichtet werden kann. Dagegen wurden von dem Unterzeichneten Versuche und Berechnungen angestellt, um die Vorschläge 1 und 2 zu prüfen. Es wurden dabei Betriebsdaten, Produktproben und Analysenergebnisse aus dem Betrieb der Hydrierung während des Monats September 1938 benutzt. Einzelheiten über diese Prüfung sind in den Anlagen 1 und 2 enthalten; das Ergebnis der Prüfung läßt sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

Blatt 2.

1) Ergebnis der Prüfung von Vorschlag 1:

Ohne Gefährdung des Betriebes kann lediglich das Einspritzkondensat der Sumpfphasekammern durch gewisse, bei der Verarbeitung der Gasphaseprodukte anfallende Phenolwässer ganz oder besser nur teilweise ersetzt werden. Alle anderen Phenolwässer sind wegen ihrer Zusammensetzung ungeeignet. Für die Gasphasekammern bleibt Kondensat als Einspritzwasser unentbehrlich.

Durch die Phenolwassereinspritzung ist günstigstenfalls eine Anreicherung des Phenolgehaltes im Mischwasser Me 820 um 0,4 g/Ltr zu erwarten, wobei gleichzeitig die Menge des Mischwassers um etwa 7% zurückgehen würde. Die Mehrausbeute an Phenol bei der Trikresylphosphat - Entphenolung würde etwa 0,4 t pro Tag betragen.

Die Durchführung der Phenolwassereinspritzung wäre mit erheblichen Kosten und mit einer weiteren Komplizierung des Ofenkammerbetriebes verbunden.

2) Ergebnis der Prüfung von Vorschlag 2:

Laboratoriumsversuche ergaben, dass das Mischwasser Me 820 aus A - Mittelöl so viele Phenole zu extrahieren vermag, dass seine Konzentration um etwa 2 g Phenol pro Liter steigt. Versuche, ob dieses angereicherte Wasser sich mit Trikresylphosphat ohne Schwierigkeiten entphenolieren lässt, stehen noch aus. Die durch die Anreicherung zu erwartende Mehrausbeute der Trikresylphosphatanlage beläuft sich auf etwa 2 t Phenol pro Tag. Für die technische Durchführung des Anreicherungsprozesses würden voraussichtlich keine übermäßig hohen Kosten aufzuwenden sein.

Da aber andererseits durch das hierbei gewonnene Phenol die außerhalb des Reichsvertrages frei verkäufliche Benzinnmenge (zu spitzenmässigen Gestehungskosten) gekürzt wird, kann die zusätzliche Phenolgewinnung nur dann wirtschaftlich sein, wenn sie zum mindesten dieselben Gewinne erbringt, die der I.G. durch das verringerte Benzingeschäft entgehen.

3) Phenolanreicherung des Mischwassers Me 820 und andere Projekte der Phenolgewinnung.

Es ist nun noch die Frage zu prüfen, ob und wie sich die Phenolanreicherung des Mischwassers Me 820 durchführen läßt, wenn die z. Zt. schwebenden Projekte der Phenolgewinnung nach anderen Verfahren verwirklicht werden sollten.

Bei den alkalischen Verfahren (Natronlauge bzw. Natriumsulfidverfahren) wird voraussichtlich das Kaltabstreiferprodukt der Kohleöfen weitgehend entphenoliert werden. Das aus Kalt- und Heißabstreifer-Gemisch (Gesamtabstreiferprodukt) durch Destillation hergestellte Mittelöl wird dann im Wesentlichen nur noch die Phenole des Heißabstreifers, d.h. etwa 20% des jetzigen Phenolgehaltes, enthalten. Versuche darüber, ob sich mit einem solchen phenolarmen Mittelöl noch eine Anreicherung des Phenolwassers erzielen lassen wird, liegen nicht vor, doch ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu vermuten, dass das nicht der Fall sein wird.

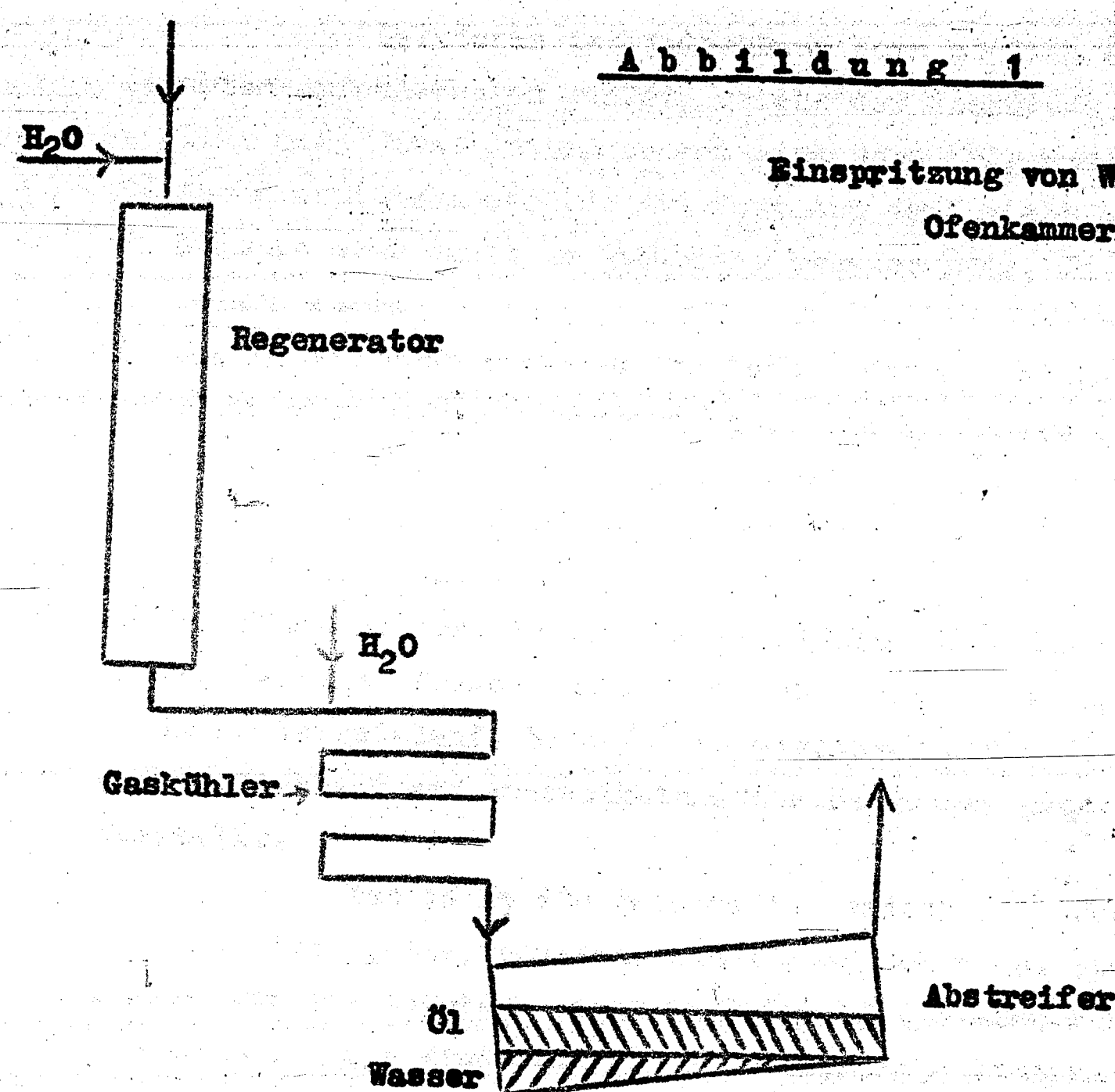
Das Heißwasserverfahren wird das A - Mittelöl als zu entphenolierendes Öl benutzen, würde also der Phenolanreicherung des Mischwassers nachgeschaltet sein. Das bedeutet, dass dann dem Heißwasserverfahren ein etwas phenolärmeres Ausgangsprodukt zur Verfügung steht, als wenn die Phenolwasser - Anreicherung nicht durchgeführt wird. Wie aus Tabelle 1 auf Seite 10 der Anlage 2 hervorgeht, beträgt die Verminderung des Phenolgehaltes nur einige Zehntel Prozent, doch ist zu berücksichtigen, dass dies gerade die wertvollen Phenole betrifft, von denen im A - Mittelöl nur etwa 3 - 4 % vorhanden sind. Das Heißwasserverfahren kann also durch die vorgeschaltete Phenolwasser - Anreicherung eine unter Umständen merkliche Einbuße erleiden.

Anlage 1:

Einzelheiten über die Prüfung von Vorschlag 1:

Zur Trikresylphosphat - Entphenolung gehen von Me 820 aus täglich 1000 - 1100 m³ Phenol - Starkwasser - Gemisch mit 3 - 6 g/Ltr. Phenolgehalt. Den folgenden Berechnungen wurde ein Wert von 5.8 g/ltr zu Grunde gelegt (Mittelwert September 1938).

Was die Kondensateinspritzung betrifft, so lagen im September 38 die Verhältnisse an den Hochdruckkammern der Hydrierung folgendermaßen:



A) Kondensateinspritzung Sumpfphase.

5 Kohlekammern je 9,6 m ³ /Tag	i.d. Gaskühler	-	48 m ³ /Tag
2 Teerkammern "24 "	" " "	-	48 "

B) Kondensateinspritzung Gasphase.

3 6434-Kammern je 24 m ³ /Tag	i.d. Gaskühler	-	72 m ³ /Tag
4 5058- " " 24 "	" " "	-	96 "
sowie " 24 "	i.d. Regeneratoren	-	96 "

Insgesamt werden in Sumpf- und Gasphase täglich 360 m³ Kondensat als Einspritzwasser verbraucht. Demgegenüber sei bemerkt, dass der tägliche Anfall an Phenolstarkwasser z.Zt. 1000 - 1100 m³ beträgt. Es könnte also nur ein Teil des Phenolstarkwassers verwendet werden, selbst für den Fall, dass das gesamte Einspritz - Kondensat der Ofenkammern durch Phenolwasser ersetzbar wäre.

Letzteres ist jedoch nur dann möglich, wenn das Phenolwasser bestimmten Anforderungen genügt, welche der Hochdruck an das Einspritzwasser stellen muß. Diese Anforderungen sind etwa folgende:

- 1) Das Einspritzwasser für die Gasphase darf nicht aus Sumpffasenprodukten stammen oder damit in Berührung gewesen sein, da sonst die Benzinqualität leiden würde.
- 2) Das in die Regeneratoren der 5058 - Kammern einzuspritzende Wasser darf nicht mehr Abdampfdruckstand haben als Kondensat (d.h. nicht mehr als 1 mg pro Liter, da sonst die Regeneratoren sich verstopfen.
- 3) Sämtliche Einspritzwässer, sowohl der Gas - als auch der Sumpfphase, dürfen kein Chlor enthalten.
- 4) Der NH₃ - Spiegel in den Gaskreisläufen darf durch die Einspritzung etwa NH₃-haltiger Phenolwässer nicht über den derzeitigen Stand (5 - 15 mg/m³ im Kohlekreislauf, 50 mg/m³ im Gasphasenkreislauf) steigen, da dieser bereits den im Hinblick auf Ammonbikarbonatabscheidungen gerade noch tragbaren Wert darstellt.

Das in Me 820 gesammelte Gemisch aller Phenolstarkwässer stammt z.T. aus Sumpffasenprodukten, kommt also schon aus diesem Grunde als Einspritzwasser für die Gasphase nicht in Betracht (s.oben Punkt 1). Es wird also notwendig sein, zum mindesten für die Gasphase - Einspritzung, die Erfassung der Gasphase - Phenolwässer getrennt von den Sumpffase - Phenolwässern vorzunehmen.

Im einzelnen fallen, abgesehen von sonstigen in unbedeutender Menge entstehenden Wässern, in der Hydrierung Phenolwässer in folgenden Mengen und mit folgenden Eigenschaften an:

Tabelle 1.

Menge und Zusammensetzung der Phenolwässer der Hydrierung (September 1938).

Bau	Herkunft	Anfall m ³ /Tag	CO ₂ g/l	H ₂ S g/l	NH ₃ g/l	Cl g/l	Phenol g/l	Addampf- Rückstd. mg/l	
a Me 821	Destill.-wasser Anlage 3 L-B1 Ka 7 + 9	21	0,06	0,04	-	0,0	3,1	44	Gasphase- Phenol- Wasser.
b " 821	Destill.-wasser Anlage IV Vorhydr. Ka 13+19	36	0,06	1,40	0,88	0,0	11,5	26	
c " 821	Destill.-wasser Anlage V B1 6434 Ka 11 + 12	25	0,17	0,71	0,07	0,0	0,1	61	
d " 813a	Abstr.Wasser v. Prod.f. Anl. III	105-122	1,9-4,5	18,8-20,5	14,1-14,5	0,0	2,2-3,3	63	
e " 813d	" " " IV	100-145	4,1-5,0	31,3	19,7-24,0	0,0	4,1-4,6	132	
f " 813g	" " " V	27-35	0,2-0,3	4,5-4,8	1,2-2,2	0,0	0,07-0,08	41	
g " 906	Dest.Wasser Teerabstr.-Destill.	28	0,0	0,5	3,2	0,3	8,4	nicht	Sumpfphase- Phenol- Wasser.
h " 888	" " Kohle- " "	55	0,0	2,8	3,3	0,2	7,6	unter-	
i " 883	" " Schneckenöfen	225	0,0	0,0	0,2	0,1	2,1	sucht !	
k " 809	Abstr.Wasser d. Sumpfphase	275	16,5-20,2	5,0-5,7	14,5-15,2	0,1	6,2-6,5		

Legt man nun an diese Wässer den auf der vorhergehenden Seite gegebenen kritischen Maßstab an, so ergibt sich folgendes:

- 1) Einspritzwasser für die Regeneratoren der Gasphase. Die Wässer g - k scheiden von vornherein aus, da sie aus der Sumpfphase stammen. Aber auch die Wässer a - f können nicht verwendet werden, da der Abdampfdruckstand weit höher als zulässig ist.

In die Regeneratoren muß also weiter Kondensat eingespritzt werden.

- B) Einspritzwasser für die Gaskühler der Gasphase.

Die Wässer g - k kommen aus dem gleichen Grunde wie unter A) angegeben, nicht in Betracht. Die Wässer d und e werden wahrscheinlich wegen ihres hohen NH_3 -Gehaltes ausscheiden müssen (siehe Punkt 4 auf Seite 4). Endgültig könnte diese Frage allerdings erst durch einen diesbezüglichen Großversuch entschieden werden. Unbedenklich erschien zunächst nur die Verwendung der Wässer a, b, c, und f, doch reicht ihre Menge nicht aus. (Anfall $110 \text{ m}^3/\text{Tag}$, Bedarf $168 \text{ m}^3/\text{Tag}$).

- C) Einspritzwasser für die Sumpfphase.

Auch hierfür scheiden die Wässer g - k aus, und zwar wegen ihres Chlorgehaltes. Die Verwendung der Wässer d und e erscheint wegen ihren hohen NH_3 -Gehaltes bedenklich. Die NH_3 -armen Wässer a, b, c, und f würden mengenmäßig ausreichen (Anfall $110 \text{ m}^3/\text{Tag}$, Bedarf $96 \text{ m}^3/\text{Tag}$).

Ohne Gefährdung des Betriebes wäre es also lediglich möglich, als Einspritzwasser der Sumpfphase die Phenolwässer a, b, c und f zu verwenden. Der Gesamtanfall an konzentrierten Phenolwässern würde sich dann also gegenüber dem jetzigen Zustand um diese Menge ($96 \text{ m}^3/\text{Tag}$) d.h. um etwa 9% verringern. Die Frage, ob der restliche Phenolwasseranfall von mengenmäßig 91% eine stärkere Phenolkonzentration aufweisen würde, bleibt dann noch zu klären. Am sichersten würde das durch den Versuch geschehen. Doch kann man einige theoretischen Überlegungen anstellen, ob eine solche Anreicherung überhaupt möglich ist.

Die Verhältnisse im Gaskühler und in der Abscheideflasche liegen etwa folgendermaßen:

Das Abstreiferwasser, das sich aus Reaktionswasser und Einspritzwasser zusammensetzt, befindet sich hinsichtlich seines Phenolgehaltes mit dem Abstreiferprodukt (Öl) im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht ist nach dem sogenannten Verteilungssatz abhängig von der Öl- und Wassermenge und von der Gesamtmenge des anwesenden Phenols.

Spritzt man anstelle von Kondensat die gleiche Menge Phenolwasser ein, so ändert sich Öl- und Wassermenge nicht, dagegen wird die Phenolmenge um den Phenolgehalt des eingespritzten Phenolwassers erhöht. Die zusätzliche Phenolmenge ist jedoch im Vergleich zu der vorher schon vorhandenen Phenolmenge sehr gering, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt:

A. Phenolmenge im Öl:

Anfall an Kaltabstreifer ca $770 - 860 \text{ m}^3/\text{Tag}$
mit etwa 8% Phenol = 61 800 - 68 800 kg/Tag

Phenolmenge im Abstreiferwasser:

Anfall an Abstreiferwasser ca $275 \text{ m}^3/\text{Tag}$ mit
6,2 - 6,5 g/L = 1 700 - 1 800 kg/Tag

Gesamtsumme Phenol = 63 - 70 000 kg/Tag

B Phenolmenge im eingespritzten Phenolwasser.

Menge $96 \text{ m}^3/\text{Tag}$
Phenolgehalt Mischwasser a + b + c + f = 4,3 g/L
Zusätzliche Phenolmenge : 410 kg.

Die zusätzlich mit dem eingespritzten Phenolwasser dem System zugeführte Phenolmenge beträgt also nur etwa 0,5 - 0,6% der bereits im System vorhandene Phenolmenge, dürfte also auf das Gleichgewicht überhaupt keinen merklichen Einfluß haben. Daraus folgt, dass das Abstreiferwasser im Falle der Phenolwassereinspritzung die gleiche Konzentration von 6,2 - 6,5 g/L Phenol haben wird, wie im Falle der Kondensateinspritzung.

Hieraus folgt weiter, dass es nur dann Sinn hat, Phenolwasser einzuspritzen, wenn dessen Konzentration wesentlich geringer ist als die des Abstreiferwassers. Wäre seine Konzentration höher, so würde sogar Phenol aus dem Einspritzwasser herausgelöst werden und ins Öl übergehen. So haben in der Tat Versuche von Herrn Dr. Röhn ergeben, dass es möglich ist, phenolreiche Wässer durch Schütteln mit phenolarmen Ölen weitgehend zu entphenolieren. Technisch wird dieser Effekt bereits seit längerer Zeit (seit April 1937) im Hydrierwerk Scholven ausgenutzt. Dort werden aus dem sehr phenolreichen, als Einspritzwasser für das Hochdrucksystem benutzten, Phenolwasser erhebliche Mengen Phenol vom Öl herausgelöst, wie folgendes, der betr. Patentanmeldung von Scholven entnommenen Zahlen zeigen:

Es werden eingespritzt:

$100 \text{ m}^3/\text{Tag}$ Phenolwasser mit 29 g/L Phenol gleich 2,9 t Phenole;
erhalten werden 180 m^3 Abstreiferwasser mit 3 g/L Phenol gleich
0,54 t Phenol. D.h. vom Öl werden 2,36 t Phenol oder über 80%
der im Einspritzwasser enthaltenen Phenole herausgelöst.

Dementselbst liegt der Erfolg des Scholveners Verfahrens in einer Verminderung der ins Abwasser gelangenden Phenole.

Die in unserem Falle gestellte Aufgabe ist dem jedoch gerade entgegengesetzt, und sie wird umso besser gelöst werden, je niedriger die Phenolkonzentration des Einspritzwassers ist. Nun ist zwar die Konzentration des Mischwassers $a + b + c + f$ mit 4,3 g/L niedriger als die des Abstreiferwassers (6,3 - 6,5 g/L) (Fall A). Günstiger würden jedoch die Verhältnisse liegen, wenn man aus obigem Gemisch das phenolreichere Wasser b (mit 11,5 g/L Phenol) wegließe. Jedoch reicht dann die Restmenge, die sich aus den Wässern $a + c + f$ zusammensetzt, nicht mehr aus, um den Bedarf an Einspritzwasser zu decken (Anfall 76 m³/Tag, Bedarf 96 m³/Tag). Man müßte dann dem Gemisch noch 20 m³/Tag Kondensat susetzen und hätte dann 96 m³/Tag Einspritzwasser mit etwa 0,7 g/Liter Phenolgehalt zur Verfügung (Fall B).

Rein rechnergemäß würde sich ein Vergleich zwischen den z.Zt. und dem in Fall A oder B anfallenden Mengen an konzentrierten Gesamtmischwasser und deren Konzentration etwa folgendermaßen darstellen:

Jetsiger Zustand (September 1938) :

Anfall ~ 1000 m³/Tag
Konzentration 5,8 g/L

Fall A:

Anfall: $1000 - 96 \text{ m}^3 = 904 \text{ m}^3/\text{Tag}$
Konzentration: $\frac{1000 \cdot 5,8 - 96 \cdot 4,3}{904} = 5,95 \text{ g/L}$

Fall B:

Anfall: $1000 - 76 = 924 \text{ m}^3/\text{Tag}$
Konzentration: $\frac{1000 \cdot 5,8 - 76 \cdot 0,7}{924} = 6,2 \text{ g/L}$

Es ließe sich demnach prinzipiell eine Anreicherung der Phenolkonzentration im Gesamtmischwasser von 5,8 auf 5,95 bzw. 6,2 g/L erzielen, wenn das bisher als Einspritzwasser für die Gaskühler der Sumpfphase benutzte Kondensat ganz oder teilweise durch gewisse, besonders hierfür geeignete Phenolwässer ersetzt würde, wobei eine Verminderung der Gesamtmenge an Phenol-Mischwasser um etwa 9 bzw. 7 % eintreten würde.

Sta100

- 9 -

001413

Die Durchführung dieser Maßnahmen wäre jedoch mit erheblichen Kosten (getrennte Zuführung der ausgewählten Wasser zum Hochdruck) und mit einer weiteren Komplizierung des Ofenkammerbetriebes (Einspritzung verschiedener Wasser: Kondensat in die Gasphase, Phenolwasser in die Sumpfphase) verbunden.

Blatt 10.

Anlage 2.

Einzelheiten über die Prüfung von Vorschlag 2:

Das Destillationswasser der Kohleabstreiferdestillation Me 886 steht hinsichtlich seines Phenolgehaltes mit dem des Destillates (A-Mittel 81) im Lösungsgleichgewicht. Die Lage dieses Gleichgewichtes war im September 1938 so, dass das Destillationswasser 7,6 g/L Phenole enthielt.

Das in Me 820 gesammelte und von dort zur Entphenolierung gehende Phenolwasser enthält nur 3 - 6 g/L Phenole, besitzt also eine niedrigere Phenolkonzentration als das eben erwähnte Destillationswasser. Es ist also anzunehmen, dass das Mischwasser aus dem A - Mittel 81 noch Phenole zu extrahieren vermag.

Diese Annahme wurde durch Laboratoriumsversuche geprüft. Da der Anfall an Mischwasser und A - Mittel 81 mit je etwa 1 000 m³/Tag größenordnungsmäßig gleich ist, wurden gleiche Volumenteile davon unter verschiedenen Bedingungen geschüttelt, dann absetzen gelassen und die Zunahme des Phenolgehaltes im Wasser bestimmt. Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Art des Schüttelns	Temp.	Phenolgehalt des A - Mittel 81s %		Phenolgehalt des Wassers		Zunahme der Phenolgeh. im Wasser.
			vorher	nachher	vorher	nachher	
1	Schütteltrichter von Hand	40°	-	-	4,0	6,7	2,7
2	" "	40°	10,8	10,7	5,8	7,2	1,4
3	" "	20°	13,4	13,1	4,1	7,3	3,2
4	" "	20°	12,1	11,9	4,2	6,4	2,2
5	" "	20°	10,8	10,7	5,8	7,2	1,4
6	rotierende Schüttelmaschine	20°	10,8	10,6	5,8	7,4	1,6

Es trat also bei allen Versuchen eine Anreicherung des Phenolgehaltes ein. Die Schütteltemperatur hatte keinen Einfluß. Auch der Einfluß der Art des Schüttelns war nur gering. Dagegen war der Phenolgehalt des anzureichernden Wassers und des zu extrahierenden Öles von Bedeutung: je niedriger der Phenolgehalt des Wassers und je höher der des Öles, umso größer war auch die Anreicherung.

Im Mittel wird man mit einer Steigerung des Phenolgehaltes um 2 g/L rechnen können. Der Gehalt an H₂S, NH₃ und CO₂ wird nach dem Ergebnis der Laboratoriumsversuche keine merkliche Änderung erfahren.

Die Frage, ob die Natur der im angereicherten Wasser enthaltenen Phenole eine andere ist wie die im unbehandelten Wasser, wurde dadurch geprüft, dass aus beiden Wässern die darin enthaltenen Phenolöle isoliert und einer Kolonnendestillation unterworfen wurden. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Kolonnendestillationen zusammengestellt. Ergänzend sind in der Tabelle die Daten der in einigen anderen Phenolwässern der Hydrierung enthaltenen Phenolöle eingetragen.

Tabelle 2.

Herkunft des Wassers	Kolonnendestillation des daraus isolierten Phenolöls				
	F r a k t i o n			Rückstd. über 225°	Phenol- gehalt Frakt. 180-210°
	180-200°	200-210°	210-225°		
	in Vol. % des über 180° siedenden Ölanteiles				
Mischwasser Me 820	52,7	4,3	1,2	41,8	98,8
Mischwasser Me 820 an- gereichert	53,4	1,1	0,5	45,0	98,6
Abstr.Wasser Me 809 (Sumpfhase)	55,8	4,3	1,4	38,5	99,2
Destill.Wasser Kohle- abstr.+Teerdestilla- tion Me 886/906 2:1 gemischt	36,0	2,5	1,8	59,7	99,3
Rückstd.Aufarb.Me 883 Schmelzwasser	37,0	7,6	-	-	99,2

Die Unterschiede zwischen dem Phenolöl aus angereichertem und nicht angereichertem Mischwasser sind gering und liegen innerhalb der durch die Untersuchungsmethode bedingten Fehlergrenzen. Demnach dürfte die Qualität des in der Trikresylphosphat - Entphenolung aus dem angereicherten Wasser zu gewinnenden Phenolöls nicht wesentlich von derjenigen des z.Zt. erhaltenen verschieden sein. Die Eignung zur Trikresylphosphat - Behandlung hängt jedoch noch von anderen Eigenschaften des Wassers (z.B. Neigung zur Emulsionsbildung u. dergl.) ab. Ein Urteil hierüber kann jedoch erst nach Durchführung eines Großversuches von etwa 6 Wochen Dauer abgegeben werden. Zur Herstellung der für einen solchen Versuch benötigten Mengen an angereichertem Wasser (1 m³/Std.) mußten besondere Einrichtungen getroffen werden.

~~Es ist nun noch die Frage zu prüfen, ob und wie sich die Phenol-
anreicherung des Mischwassers Me 820 durchführen läßt, wenn die z.Zt. schwe-~~

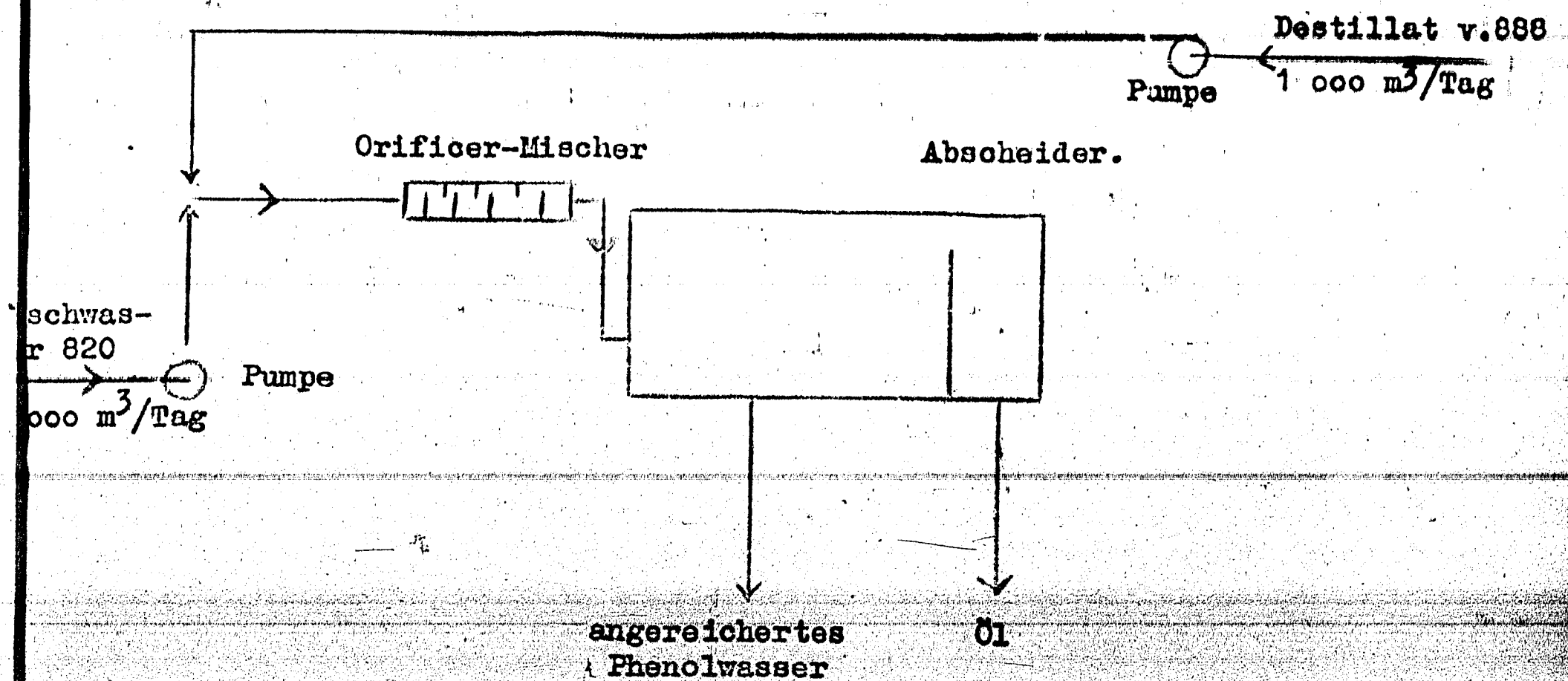
21A100

001416

- 12 -

Technisch läßt sich die Phenolanreicherung des Mischwassers Me 820 mit A - Mittelöl gemäß nachstehender Skizze verhältnismäßig einfach durchführen

Abbildung 2.



Insbesondere würden größere Kosten durch neu zu verlegende Rohrleitungen nicht entstehen, falls die Anreicherung in Me 820 vorgenommen würde. Das Phenolwasser wird an dieser Stelle schon jetzt gesammelt, und die Anfallstelle des A - Mittelöls befindet sich in Me 888 in unmittelbarer Nachbarschaft.

Dir. Dr. v. Staden,
 Dr. Schunck,
 Dr. Herold,
 Dr. Koppe,
 Dr. Bähr,
 Dr. Becker,
 Dr. Bemann,
 Dipl. Ing. Fußhüller,
 Dr. Höhn,
 Dipl. Ing. Karl,
 Dr. Kimmmerle,
 Dr. Ober,
 Dr. Pichler,
 Dr. Schick,
 Dr. Ufer,
 Akten Hydr.,
 3 Reserve.

001418

3979-30/402-104

Extraktion

eines Gasöls (rumän. Erdöl) mit Phenol

Hugo Pohl

Leuna Werke, den 30. Mai 1941

Inhalt

<u>Einleitung</u>	Seite 1
Zweck der Versuche Modellversuche Aufgabenstellung	
<u>Allgemeiner Teil</u>	2
Apparaturen und Arbeitsweise	
Lösungsmittel Löslichkeit Selektivität	8
Analytische Methoden	12
<u>Spezieller Teil</u>	13
A. <u>Hydriertes Erdöl</u>	
Allgemeine Erwägungen	14
Auswahl des Lösungsmittels	15
Rühr-Absatz-Apparatur	16
B. <u>Nicht hydriertes Erdöl</u>	18
1.) Auswahl des Lösungsmittels	19
Variationsmöglichkeiten für Phenol als LM	20
2.) Raffinatabscheidung durch Ab- kühlung	21
3.) Rühr-Absatz-Apparatur	23
4.) Kolonnenextraktion	26
Herstellung grösseren Raffinates	27
Herabsetzung des LM/GH-Verhältnis- Abschließende Versuche	29
Technische Arbeitsbedingungen	
C. <u>Lösungsmittelrückgewinnung</u>	30
Bestehende Verfahren	
Die Siedelapp. des Gasöls	
Verdünnungsversuch	

001420

Einleitung

Seite

33

Technische Ausführung
Berechnung

Zusammenfassung

34

Tabellen
Tafel

1 - 5
1 - 26

E i n l e i t u n g

Die Zerlegung von Kohlenwasserstoff-(KW)-gemischen bzw. deren Fraktionen durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln (LM) wird in aller Welt intensiv studiert. Es handelt sich hierbei meist entweder um Benzinzerlegung in verschiedenen klopffeste Anteile oder um Schmierölextraktion.

Zweck der Versuche.

Hiervon sind die hier beschriebenen Extraktionsversuche unterschieden durch ihren Zweck, nämlich brauchbare Einsatzöle für die Mesaponherstellung zu liefern. Der Siedebereich dieser Öle liegt im wenig bearbeiteten Gasölgebiet.

In den Arbeiten des Versuchslaboratoriums (Dr. Asinger u. Mitarbeiter) wurde zur Sulfochlorierung zunächst das Kogasin II der Fischersynthese (230-320°) nach Hydrierung (Mepasin) verwendet. Diese chemisch einwandfreie Rohstoffgrundlage erwies sich für die weitere Planung als unzureichend. In den entsprechenden Erdölfractionen schien ein mengen- und preismäßig genügender Rohstoff gegeben zu sein.

Es ergab sich aber, daß die aus geeignet erscheinenden, also paraffinischen und durch Hydrierung raffinierten Erdölfractionen erhaltenen Sulfonate zwar genügend kapillaraktiv, aber fast schwarz gefärbt waren. Trotz starker Verdünnung beim Waschen war ein Aufziehen der Farbe auf die Faser in Waschversuchen zu beobachten.

Modellversuche.

Aus Modellversuchen des Versuchslabors (Dr. Eckholt) ging hervor, daß vor allem mehrkernige kondensierte Naphtene zu stark gefärbten Sulfonaten führen. Einkernige Naphtene mit Seitenketten erwiesen sich als unschädlich. Die ursprünglich vertretene Annahme, der tertiäre Kohlenstoff schlechthin sei der Schuldige, bestätigte sich also nicht.

Es lag von vornherein nahe, die erwünschten Anteile in den paraffinischen Raffinaten zu suchen, da sie ja dem hervorragend geeigneten Mepasin am ähnlichsten sind.

Aufgabenstellung.

Zur Erzielung nicht oder doch möglichst wenig gefärbter Sulfonate wurden Versuche in folgenden Richtungen vorgesehen:

- 1.) Nur teilweise Umwandlung in Sulfonate, die so wesentlich heller ausfallen. Vor Verwendung des Restöls als Dieselöl sind noch einige dessen Chlorgehalt betreffende Fragen zu untersuchen.
- 2.) Auffindung eines geeigneteren Naturprodukts. (Nicht sehr aussichtsreich.)
- 3.) Vorbehandlung derzeit greifbarer Erdölfractionen durch Extraktion mit selektiven LM.:

- a) unter Verwendung von SO_2 . Die Bearbeitung dieser Richtung wurde der Edeleanu-Gesellschaft übertragen;
- b) mit anderen selektiven LM. Die Bearbeitung wurde von der Hydrierung übernommen, in Me 907 August 1940 - März 1941 ausgeführt und Gegenstand dieses Berichts.

Aufgabe.

Aus Erdölfractionen des Gasölbereichs (230-400°) sollen durch Extraktion mit selektiven LM (außer SO_2) Anteile gewonnen werden, die nach ihrer Sulfochlorierung und Verseifung ungefärbte, als Waschmittel brauchbare Sulfonate ergeben.

Die einzusetzenden Öle werden durch schonende Hydrierung vor oder nach der Extraktion raffiniert. Es ist also die Extraktion des ursprünglichen sowohl wie des hydrierten Erdöls zu untersuchen.

Allgemeiner Teil

Apparaturen und Arbeitsweise.

Zur Durchführung der Versuche wurden folgende Verfahren und Apparate angewandt:

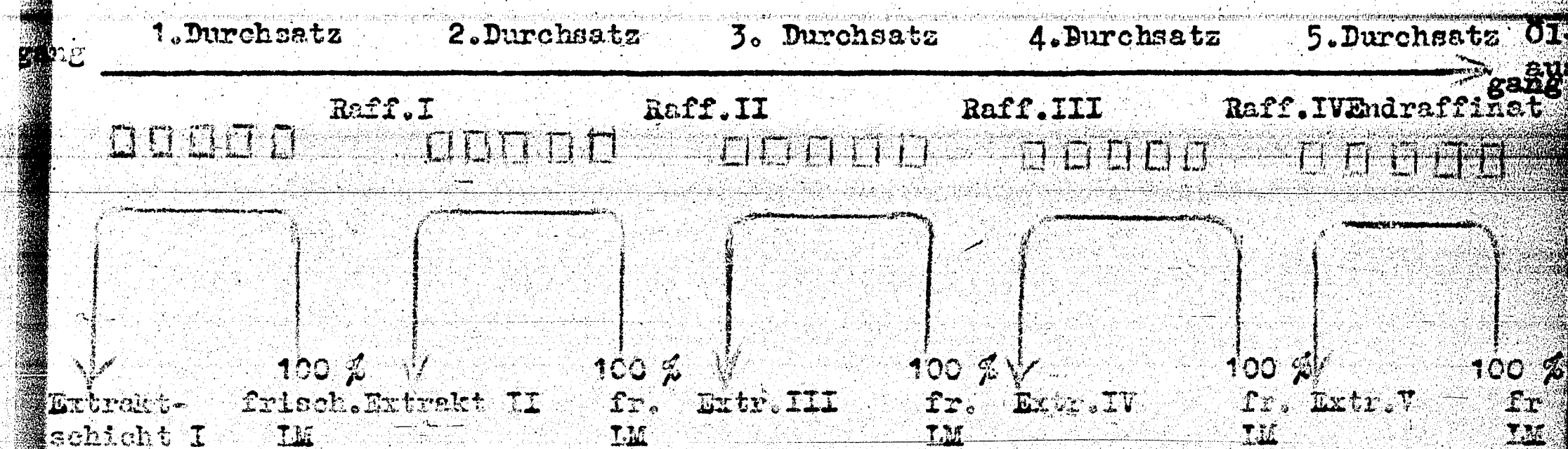
001424

- 4 -

Raffinat I-schicht) extrahiert usw. In jedem Durchsatz herrscht also Gegenstrom des Öls bzw. Raffinats und des frischen IM.

Beispiel für 5 Durchsätze mit je 100 % IM:

Beispiel für 5 Durchsätze mit je 100 % IM:



Elai

3.) Kolonnenextraktion

Da für Sulfochlorierungsversuche größere Raffinatmengen benötigt wurden, wurde eine größere Apparatur gebaut. Sie wurde als Kolonnenapparatur ausgeführt, um diese Arbeitsweise mit dem batch-Verfahren vergleichen zu können, vor allem aber, weil hierbei die Einstellung und Einhaltung bestimmter Temperaturen besser möglich ist. Die Ermittlung wirtschaftlichster Extraktionsbedingungen verlangte die Ausdehnung der Versuche auf höhere Temperaturen, da dadurch das LM/Öl-Verhältnis stark gesenkt wird und dadurch die Kosten der LM-Rückgewinnung sich wesentlich verringern.

Die Anordnung der Apparatur ist aus Tafel 2 zu ersehen. Die Säulen sind aus Glas und je 2 m lang und 5,8 cm weit. Bis auf 20 cm oberen und 25 cm unteren Beruhigungsraum sind sie mit gläsernen 8 mm-Raschig-ringen gefüllt. Alle Säulen, Leitungen und Ansauggefäße besitzen Warmwassermäntel, deren Wasser durch Dampfbräusen temperiert wird. Ein Temperaturgefälle ist nicht beabsichtigt, doch besteht vermutlich ein solches von etwa 3° von oben nach unten in jeder Säule. Die Säulen untereinander sind temperaturgleich.

Der Syphon für die ablaufende untere Schicht war so eingestellt, daß die Grenzfläche zwischen Raffinat- und Extraktschicht etwa 30-35 cm über dem unteren Ende der Säule lag. Fast die gesamte Füllkörperzone stand also voll Öl als kontinuierliche Phase, durch die das LM in sehr guter Verteilung (Tröpfchen von etwa 2 mm ϕ) herabrieselte. Hierbei waren kleinere rückläufige Wirbel zu beobachten.

Die Verteilung des Öls im LM in den untersten 30-35 cm konnte nicht beobachtet werden, da das LM zu dunkel war.

Belastbarkeit.

Die maximale Belastbarkeit Öl + LM einer Säule ist abhängig vom angewandten Öl/LM-Verhältnis.

Die relative Geschwindigkeit der Tropfen in der umgebenden kontinuierlichen Phase bewegt sich für etwa gleiche Tropfengröße in engen Grenzen; denn sie resultiert aus wenig veränderlichen Komponenten (Auftrieb und Reibungswiderstände.)

(Ungefähre Richtwerte: Paraffinische Öltropfen von etwa 2-3 mm ϕ steigen in 92 %igen Phenol bei 30° mit 7-8 cm/sek hoch; etwa gleichgroße Tropfen 92 %igen Phenols bei 30° fallen durch dieses Öl mit 8-9 cm/sek.)

Die kontinuierliche untere Schicht LM darf sich durch den noch freien Querschnitt nicht schneller abwärts schieben als die Öltropfen relativ in ihr aufsteigen, da sonst das Öl keine absolute Geschwindigkeit besäße und sich stauen müßte.

Ebenso müßte eine Aufwärtsbewegung der Ölsäule, die schneller ist als die relative Fallgeschwindigkeit der LM-Tropfen in ihr, zur Stauung des LM am Kopf der Säule führen.

Für 1 cm² leeren und durch Seitenwände unbehinderten Querschnitts würden sich bei beispielsweise 7,5 cm/sek relativer Steiggeschwindigkeit der Öltropfen im LM folgende Höchstbelastungen errechnen:

Öl	absolute		Durch-	LM		Ge-	Ver-	
	absolut	Durch-		absolut	Durch-			
Querschnitt	cm/sek.	litr/h	Querschnitt	cm/sek.	litr/h	litr/h	hältnis Öl/LM	
100	7,5	27	0	0	0	27		Durchgang nur Öl
80	6	17,3	20	1,5	1,1	18,4	15,7	Drohende
67	5	12	33	2,5	3	15	4	LM-Stauung
53	4	7,7	47	3,5	5,9	13,6	1,3	oben
50	3,75	6,75	50	3,75	6,75	13,5	1	
40	3	4,3	60	4,5	9,7	14	0,44	Drohende Öl-
27	2	1,9	73	5,5	14,5	16,4	0,13	Stauung
13	1	0,47	87	6,5	20,4	20,87	0,02	unten
0	0	0	100	7,5	27	27		Durchgang nur LM
				7,5	27	27		

(s. auch Tafel 3)

Füllkörper vermindern nicht nur den freien Querschnitt, sondern setzen auch - zugunsten der Verteilung und Verweilzeit - durch Verlängerung der Wege und Erhöhung der Widerstände die Vertikalgeschwindigkeiten gewaltig herab. Bei einem Öl/LM-Verhältnis = 0,17 (d.i. 1:6) wurde das Eintreten der Ölstaumg am Fuße der Säule bei einer Gesamtbelastung von $(0,08 \text{ ltr. Öl} + 0,48 \text{ ltr. LM})/h = 0,56 \text{ ltr/h}$ je cm² mit 8 mm Raschig-ringen erfüllten Querschnitts beobachtet. Sie betrug also nur etwa 1/30 des für den leeren Querschnitt errechneten Werts.