

# UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BESTIMMUNG DER PYROLYSEBENZINAUSBEUTE BEI DER HERSTELLUNG VON ÄTHYLEN

Von

L. VAJTA, P. SIKLÓS und T. POZSGAI

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 25. Januar 1965)

Mit der flüssigen Produkteausbeute der thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen befaßt sich in der Fachliteratur eine ganze Reihe von Artikeln [1, 2, 3]. Ein Vergleich der in diesen Abhandlungen mitgeteilten Ergebnisse stößt indessen auf Schwierigkeiten, weil sie sich auf die thermische Spaltung unterschiedlicher Ausgangsstoffe bei verschiedenen Temperaturen und unter abweichenden Versuchsbedingungen beziehen. Zwar sind auch allgemeine Zusammenhänge bekannt [4], die eine schätzungsweise Bestimmung der voraussichtlichen Ausbeuten auch bei unterschiedlichen Ausgangsstoffen gestatten, doch handelt es sich hierbei nur um annähernd genaue Zusammenhänge, die sich überdies auf thermische Spaltungen unter Verhältnissen beziehen, die von den hier zu behandelnden abweichen. Um eine genaue Bestimmung der voraussichtlichen Ausbeuten zu ermöglichen, haben wir Versuche zur thermischen Spaltung der wichtigsten für den Inlandsverbrauch in Frage kommenden Ausgangsbenzine durchgeführt.

Die Versuche setzten sich nebst Bestimmung der flüssigen Ausbeuten auch die der anfallenden Gas-, insbesondere aber der anfallenden Äthylen- und Propylenmengen zum Ziele. Letztere Bestimmung schien uns deshalb erforderlich, weil keineswegs erwartet werden kann, daß die Ergebnisse der im Labormaßstab durchgeführten thermischen Spaltungen mit denjenigen des großtechnischen Krackens übereinstimmen würden. Die Kenntnis der Äthylen- und Propylenausbeute gestattet es jedoch, genauere Folgerungen zu ziehen.

Als *Ausgangsstoff* für unsere Versuche diente das aus sowjetischem (vornehmlich aus Romaschkino stammendem) Rohöl gewonnene Ausgangsbenzin, dessen Analyse die in Tabelle 1 zusammengefaßten Kennwerte ergab.

## Beschreibung der zur Spaltung verwendeten Apparatur

Für die Versuche wurde die in Abb. 1 dargestellte Einrichtung zusammengestellt.

In den elektrisch geheizten, stehenden Rohrofen ist als Reaktor ein leeres Vitreosil-Quarzrohr von 2,1 cm lichtem Durchmesser eingebaut. Drei

**Tabelle I**  
 Kennwerte des Ausgangsbenzins aus Romaschkino-Rohöl

Destillationsprobe	
Siedebeginn .....	38° C
5 Vol.% .....	57° C
10 Vol.% .....	66° C
90 Vol.% .....	156° C
Siedeende .....	166° C
Dichte bei 15° C. ....	0,7070 g/ml
Watsonsche Kennzahl .....	K = 12,4
Molekulargewicht (Durchschnittswert) ...	110

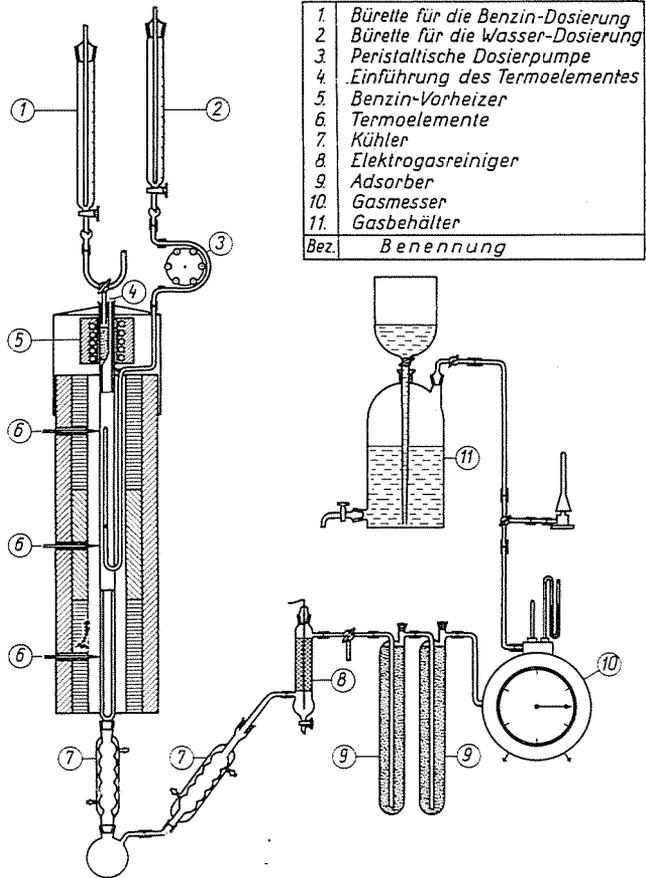


Abb. 1

seitlich in den Innenraum des Rohrofens hineinreichende Thermolemente messen die Außentemperatur des Reaktorrohres.

In das Reaktorrohr reicht über dessen ganze Länge konzentrisch ein weiteres dünneres Quarzrohr (Außendurchmesser 1,6 cm) hinein, welches das Thermolement zum Messen der Innentemperatur enthält. Über eine gewichtbelastete Rolle kann das Thermolement in der Höhe verstellt werden. Das Gewicht bewegt sich einer Skala entlang, von der die Höhenlage der Lötstelle des Thermolements abgelesen werden kann. Der Reaktorraum ist solcherart ein Rohr mit Kreisringquerschnitt, wobei dem äußeren Ringdurchmesser der Innendurchmesser des Reaktorrohres (2,1 cm), dem inneren Ringdurchmesser hingegen der Außendurchmesser des Thermolementgehäuses (1,6 cm) entspricht. Damit ergibt sich für den Reaktorraum ein effektiver Rauminhalt von 110 cm<sup>3</sup>. Als Reaktorraum wird jener betrachtet, in dem eine Mindesttemperatur von 650° C herrscht. Ein Rohrreaktor mit einem so dünnen Kreisringquerschnitt hat gegenüber dem einfachen Rohrreaktor gewisse Vorteile. So hat er bei gleichem Reaktorvolumen eine größere Wärmeübergangsfläche und bessere Wärmeübergangsverhältnisse, so daß sich in ihm die isothermen Verhältnisse besser annähern lassen als im Rohrreaktor. (Die Berechnungen, wie etwa die über die Kontaktzeit oder über die Reynoldssche Zahl, bezogen sich jeweils auf den isothermen Fall.)

Der obere Teil des Reaktorrohres, der etwa 20 cm hoch aus dem Ofen hinausragt, war mit Quarzgrus gefüllt. Ein elektrischer Heizkörper, der den herausragenden Rohrteil umgab, diente zum Vorheizen und Verdampfen des eingespeisten Benzins.

Das Wasser wurde dem Reaktor durch eine Seitenleitung, einem Quarzrohr mit einem lichten Durchmesser von 1 cm, zugeleitet. Dieses Seitenrohr reicht neben dem Reaktorrohr bis zu dessen halber Höhe in den Ofen hinein, biegt sich dann nach oben, um schließlich im oberen Heizsektor des Ofens in das Reaktorrohr zu münden. Das tiefe Hinunterführen des Seitenrohres dient der Überhitzung des Wasserdampfes vor seinem Eintritt in den Reaktor. Der Rohrofen ist 90 cm lang. Nach unseren Feststellungen erreichte seine Innentemperatur im oberen Teil, d. h. bis zur Stelle des Wasserdampfeintritts (5 cm) den zur thermischen Spaltung erforderlichen Wert von 650° C nicht, während dieser Wert unten erst in einem Abstand von 10 cm erzielt werden konnte. Die effektive isotherme Reaktorlänge betrug somit 75 cm.

Die Zumessung des Benzins bzw. des Wassers erfolgte aus je einer Bürette mit Tropfenzähler, der die Kontrolle der gleichmäßigen Dosierung ermöglichte. Die Benzinzumessung wurde durch den einstellbaren, auf die Oberfläche der Benzinsäule in der Bürette wirkenden Druck von Stickstoffgas geregelt.

Zur gleichmäßigen Wasserdosierung bauten wir eine nach dem peristaltischen Prinzip arbeitende, zur Förderung geringer Mengen geeignete Pumpe

ein, deren Leistung innerhalb eines weiten Bereiches so geregelt werden konnte, daß sie stets gleiche Flüssigkeitsmengen förderte. Das Wasser wurde in das seitliche Quarzrohr eingespeist, dessen oberer Teil zur Förderung des gleichmäßigen Verdampfens locker mit Glaswolle sowie mit Quarzgrus gefüllt war. Zum Verdampfen und Vorheizen des Wassers wurde das seitliche Quarzrohr mit einem elektrischen Heizkörper geheizt. Dem Verdampfer darf nur destilliertes Wasser zugeleitet werden, weil sonst der unter starker Hitzeeinwirkung stehende Teil des Quarzrohres infolge der Silikatbildung bald zugrunde geht.

Unten am Ofen ist an den Reaktor ein System von Kühlern sowie eine Vorlage angeschlossen. Die von den Spaltgasen mitgerissenen Öltropfen werden in einem Elektrogasreiniger abgeschieden, der an einer Spannung von 15 000 V liegt. Zur Gewinnung der in der Dampfphase anwesenden niedrigsiedenden Benzinkomponenten dienten zwei hintereinander geschaltete, mit Aktivkohle Nuxit-BO gefüllte Adsorber. Nach dem Verlassen des Adsorbers wurden die Spaltgase mit einem nassen Gasmesser gemessen und schließlich durch einen Dreiweghahn in den Gasbehälter geleitet.

Die Dichte des Gasmusters wurde nach der Regnaultschen Methode, seine Zusammensetzung mit dem Janákschen Gaschromatographen bestimmt.

### Versuchsmethodik

Die Versuche wurden bei Reaktionszeiten von 0,3—1,5 sec im Temperaturbereich von 700—850° C durchgeführt. Die Wasserdampfmenge schwankte — auf das Benzin bezogen — zwischen 20 und 80 Gew. %.

Nach der rechnerisch ermittelten Reynoldsschen Zahl herrschte im Reaktorraum laminare Strömung.

Nach dem Programm der Versuche sollten diese möglichst genaue Unterlagen darüber liefern, inwieweit Temperatur, Reaktionszeit und Benzin/Wasserdampf-Verhältnis die Ausbeute an Spaltöl beeinflussen.

Die Versuchsparameter wurden so gewählt, daß sie möglichst nahe am Äthylen-, Propylen- bzw. Butylen-Bereich der thermischen Spaltung zu liegen kamen. Indes konnten die im Programm vorgesehenen Bedingungen nicht restlos eingehalten werden. So kamen geringfügige Abweichungen des Benzin/Wasserdampf-Verhältnisses vom geplanten Wert vor, und ähnliche Abweichungen ergaben sich auch bei der Reaktionszeit und der Temperatur. Aus diesem Grunde schwankten in Fällen, in denen bei Konstanzhaltung zweier Parameter (z. B. der Temperatur und der Reaktionszeit) die Wirkung des dritten Parameters (im Beispiel des Benzin/Wasserdampf-Verhältnisses) geprüft werden sollte, auch die Werte der »konstanten« Parameter um ein geringes (etwa der Wert der Reaktionszeit). Die hieraus resultierenden Fehler waren jedoch — wie aus den Daten hervorgeht — unbedeutend.

**Tabelle 2**  
**Produktausbeuten bei der thermischen Spaltung von Benzin**

Lfd. Nr.	Temperatur °C	Reaktionszeit sec	Benzin-Wasserdampf Gewichtsanteil Verhältnis qB : qW	Benzin-Wasserdampf Verhältnis	Ausbeute an				Verlust Gew.%
					Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
					Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	
1.	736	0,39	0,25 : 0,75	1 : 3,1	78,2	19,1	6,5	5,4	2,7
2.	835	0,41	0,21 : 0,79	1 : 3,7	43,7	52,0	30,2	9,5	4,3
3.	799	0,37	0,27 : 0,74	1 : 2,5	22,0	73,9	29,0	11,3	4,1
4.	807	1,49	0,40 : 0,60	1 : 1,5	28,4	66,8	26,5	10,0	4,8
5.	801	0,50	0,38 : 0,62	1 : 1,6	18,6	79,0	29,0	12,0	2,4
6.	800	0,37	0,37 : 0,64	1 : 1,8	21,0	76,0	30,5	11,2	3,0
7.	825	0,42	0,48 : 0,52	1 : 1,1	38,0	59,0	22,0	10,0	3,0
8.	783	0,41	0,53 : 0,47	1 : 0,89	35,5	61,7	21,0	9,5	2,8
9.	780	1,43	0,49 : 0,50	1 : 1,05	23,7	73,2	28,0	13,5	3,1
10.	750	1,34	0,38 : 0,62	1 : 1,6	23,5	74,1	27,0	14,0	2,5
11.	748	0,68	0,35 : 0,65	1 : 1,85	48,3	48,3	12,0	8,8	3,6
12.	750	0,56	0,30 : 0,70	1 : 2,3	79,6	18,3	4,8	2,8	2,1
13.	759	1,13	0,45 : 0,55	1 : 1,25	24,5	73,0	27,0	14,5	2,5
14.	753	1,50	0,33 : 0,67	1 : 2,0	23,5	74,0	28,0	14,0	2,5
15.	843	0,83	0,35 : 0,65	1 : 1,83	40,8	55,0	27,0	14,5	4,2
16.	786	0,95	0,30 : 0,70	1 : 2,3	27,0	69,0	21,4	15,5	4,0
17.	755	1,05	0,38 : 0,62	1 : 1,8	30,0	67,0	23,5	13,0	3,0
18.	776	0,75	0,80 : 0,20	1 : 0,25	45,5	50,0	19,0	10,0	4,5
19.	789	0,44	0,72 : 0,28	1 : 0,38	46,1	47,4	32,0	9,8	6,5
20.	795	0,36	0,14 : 0,86	1 : 6,25	26,8	69,8	22,8	9,2	3,4
21.	744	1,15	0,69 : 0,31	1 : 0,45	30,0	63,8	29,1	14,2	6,2
22.	739	1,42	0,15 : 0,87	1 : 6,67	16,2	78,4	32,5	16,4	5,2
23.	747	0,99	0,69 : 0,31	1 : 0,44	37,0	60,5	20,1	10,6	2,5
24.	750	0,79	0,22 : 0,78	1 : 3,57	24,2	73,0	25,0	16,8	2,8
25.	759	0,37	0,26 : 0,74	1 : 2,84	59,3	37,6	18,6	10,8	3,1
26.	795	0,87	0,25 : 0,76	1 : 3,08	17,5	76,0	31,5	12,3	6,5
27.	721	1,47	0,33 : 0,67	1 : 2,0	26,0	72,0	22,0	11,0	2,0
28.	720	0,93	0,32 : 0,68	1 : 2,12	40,5	57,5	16,0	6,0	2,0
29.	835	0,41	0,69 : 0,31	1 : 0,45	51,0	40,0	25,0	7,0	9,0
30.	763	0,46	0,71 : 0,29	1 : 0,41	58,5	39,0	24,0	6,5	2,5
31.	810	0,41	0,71 : 0,29	1 : 0,41	41,0	52,0	31,5	9,0	7,0
32.	740	0,45	0,72 : 0,28	1 : 0,39	72,0	26,0	12,0	3,0	2,0

Die Dauer je eines Versuches schwankte zwischen einer halben und anderthalb Stunden. Nach Beendigung je eines Spaltvorganges wurden die Kondensatölausbeute in der Vorlage und im elektrischen Abscheider, ferner

Dichte und Menge der angefallenen Spaltgase und schließlich die Zunahme des Gewichtes der Aktivkohlsäule gemessen. Das leichte Spaltbenzin wurde von den Aktivkohlsäulen mit überhitztem Wasserdampf getrennt. Durch Abzug des Spaltbenzingewichtes von der Zunahme des Gewichtes der Aktivkohlsäule konnte die Menge des von der Aktivkohle adsorbierten Gases ermittelt werden. Das Gas wurde mit dem Janákschen Gasanalysator analysiert.

Im weiteren sollen nun  $q_B$  bzw.  $q_W$  die Gewichtsanteile des eingespeisten Benzins bzw. Wassers,  $t$  die Temperatur und  $\tau$  die Reaktionszeit bezeichnen.

Aus den Versuchsergebnissen lassen sich Schlüsse darauf ziehen, in welcher Weise die Temperatur, die Reaktionszeit und das Benzin/Wasserdampf-Verhältnis die Spaltölausbeute beeinflussen. Die Versuche waren nach folgenden Gesichtspunkten gruppiert:

1. bei veränderlicher Temperatur:

A)	$\tau = 0,4$ sec,	a)	$q_B : q_W = 0,71 : 0,29$
		b)	$q_B : q_W = 0,25 : 0,75$
B)	$\tau = 0,94$ sec,		$q_B : q_W = 0,34 : 0,66$
C)	$\tau = 1,43$ sec,		$q_B : q_W = 0,40 : 0,60$

2. bei veränderlicher Reaktionszeit:

A)	$t = 759^\circ$ C		$q_B : q_W = 0,38 : 0,62$
B)	$t = 801^\circ$ C		$q_B : q_W = 0,35 : 0,65$

3. bei veränderlichem Benzin/Wasserdampf-Verhältnis:

A)	$\tau = 0,9$ sec	$t = 756^\circ$ C
B)	$\tau = 1,3$ sec	$t = 748^\circ$ C
C)	$\tau = 0,4$ sec	$t = 802^\circ$ C

Die Versuchsergebnisse sind in *Tabelle 2* zusammengefaßt.

1. Der Einfluß der Temperatur auf die Spaltölausbeute

A) Bei kurzer Reaktionszeit ( $\tau = 0,4$  sec) wurde der Einfluß der Temperatur bei zwei verschiedenen Benzin/Wasser-Verhältnissen ermittelt.

a) Die Ergebnisse der Versuche mit relativ geringer Wasserdosierung ( $q_B = 0,71$ ,  $q_W = 0,29$ ) sind in *Tabelle 3* enthalten bzw. in *Abb. 2* graphisch dargestellt. Diese Versuche entsprechen den nahe am Äthylen-Bereich gelegenen Bedingungen.

b) Die Ergebnisse bei Einspeisung eines größeren Wasseranteiles ( $q_B = 0,25$ ,  $q_W = 0,75$ ) sind in *Tabelle 4* zusammengefaßt bzw. in *Abb. 3* aufgetragen.

Tabelle 3

Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute bei kurzer Reaktionszeit

$$(\tau = 0,4 \text{ sec}, q_B = 0,71, q_W = 0,29)$$

Lfd. Nr.	Temperatur °C	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
32	740	72,0	26,0	12,0	3,0	2,0
30	763	58,5	39,0	24,0	6,5	2,5
19	789	46,1	47,4	32,0	9,8	6,5
31	810	41,0	52,0	31,5	9,0	7,0
29	835	51,0	40,0	25,0	7,0	9,0

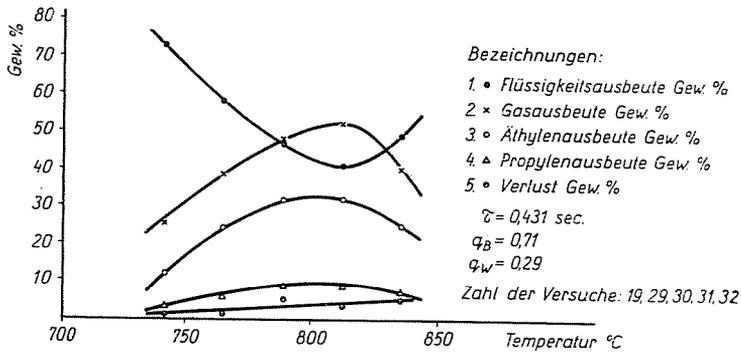


Abb. 2

Tabelle 4

Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute bei kurzer Reaktionszeit

$$(\tau = 0,4 \text{ sec}, q_B = 0,25, q_W = 0,75)$$

Lfd. Nr.	Temperatur °C	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
1	736	78,2	19,1	6,5	5,4	2,7
25	759	59,3	37,6	18,6	10,8	3,1
3	799	22,0	73,9	29,0	11,3	4,1
2	835	43,7	52,0	30,2	9,5	4,3

Wie hieraus hervorgeht, beschreibt den Zusammenhang zwischen der anfallenden Spaltgasmenge und der Temperatur eine Maximumkurve, derjenige zwischen Spaltölausbeute und Temperatur hingegen eine Minimumkurve.

Diese Beobachtung läßt sich folgendermaßen deuten: Bei relativ niedrigeren Temperaturen (etwa 500—750° C) durchströmt ein Teil des Rohstoffes den Reaktor unverändert, die Umwandlung greift noch zu wenig tief, wegen der geringfügigen thermischen Spaltung fallen die flüssigen Produkte in großen Mengen an. Bei höheren Temperaturen erleidet der überwiegende Teil des Rohstoffes eine Spaltung, wobei viel Gas und wenig flüssige Produkte entstehen. Bei noch höheren Temperaturen wächst in der Ausbeute wieder der Anteil der flüssigen Produkte, während jener der Gase sinkt. Dies erklärt

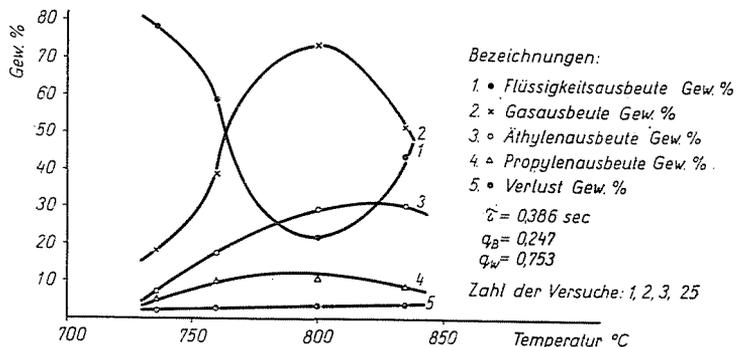
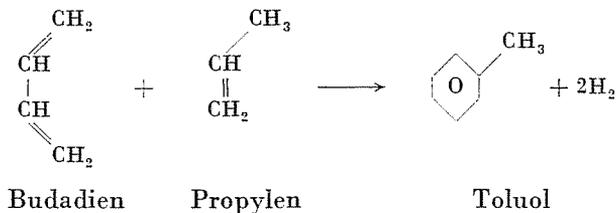


Abb. 3

sich aus der Tatsache, daß sich die sekundären Reaktionen der in den Gasen enthaltenen ungesättigten Verbindungen beschleunigen. Unter diesen sekundären Reaktionen kommt der dem Mechanismus der Diensynthese folgenden Bildung von Aromaten aus ungesättigten Gasen niedrigen Molekulargewichtes besondere Bedeutung zu. Eine derartige Reaktion ist beispielsweise die folgende:



Aus anderen Dienen und Monoolefinen bilden sich auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe. Diese Reaktionen haben ein Ansteigen der Ausbeute an flüssigen Produkten und ein Absinken der Ausbeute an Spaltgasen, insbesondere an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Folge. Thermodynamisch gesehen, entspräche es dem stabilen Zustand, wenn eine Spaltung der Kohlen-

wasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff zustande käme, doch tritt diese nur bei sehr hohen Temperaturen und nach langer Reaktionszeit ein.

Bei Zumessung eines geringeren Wasserdampfanteils ergibt sich bei maximalem Äthylenanfall eine größere Spaltölausbeute als bei höherem Wasserdampfanteil.

B) Den Einfluß der Temperatur auf die Ausbeuten bei mittlerer Reaktionszeit ( $\tau = 0,94$  sec) und bei einem Benzin/Wasserdampf-Verhältnis von  $q_B : q_W = 0,34 : 0,66$  läßt Tabelle 5 bzw. Abb. 4 erkennen.

Tabelle 5

Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute bei mittlerer Reaktionszeit  
( $\tau = 0,94$  sec,  $q_B = 0,34$ ,  $q_W = 0,66$ )

Lfd. Nr.	Temperatur °C	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
28	720	40,5	57,5	16,0	6,0	2,0
17	755	30,0	67,0	23,5	13,0	3,0
16	786	27,0	69,0	21,4	15,5	4,0
15	843	40,8	55,0	27,0	14,5	4,2

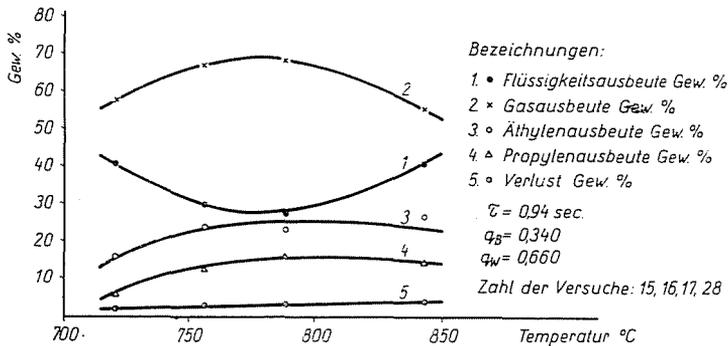


Abb. 4

C) Der Einfluß der Temperatur bei längerer Reaktionszeit ( $\tau = 1,43$  sec) sowie bei einem Benzin/Wasserdampf-Verhältnis von  $q_B : q_W = 0,40 : 0,60$  geht aus Tabelle 6 bzw. aus Abb. 5 hervor.

Wie aus den Abb. 4 und 5 erhellt, hängt das Minimum der Spaltölausbeute bei annähernd gleichem Benzin/Wasserdampf-Verhältnis von der Reaktionszeit ab. Bei langer Reaktionszeit liegt der Minimalwert der Spaltöl-

Tabelle 6

Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute bei langer Reaktionszeit  
 ( $\tau = 1,43$  sec,  $q_B = 0,40$ ,  $q_W = 0,60$ )

Lfd. Nr.	Temperatur °C	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
27	721	26,0	72,0	22,0	11,0	2,0
10	750	23,5	74,1	27,0	14,0	2,5
9	780	23,7	73,2	28,0	13,5	3,1
4	807	28,4	66,8	26,5	10,0	4,8

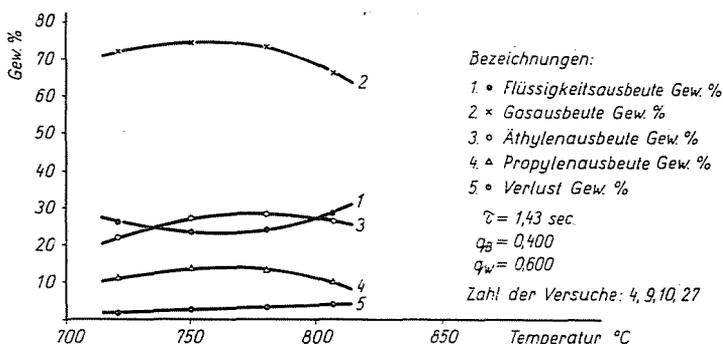


Abb. 5

ausbeute niedriger und wird bei niedrigerer Temperatur erreicht als bei kürzerer Reaktionszeit. Die obigen 4 Parameter entsprechen annähernd den Bedingungen des Butylen- bzw. des Propylen-Bereiches.

## 2. Einfluß der Reaktionszeit auf die Spaltölausbeute

Bei festgesetztem Benzin/Wasserdampf-Verhältnis wurde der Einfluß der Reaktionszeit bei Temperaturen von 759 und 801° C untersucht.

A) Die bei der niedrigeren Temperatur von 759° C gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 bzw. in Abb. 6 zusammengefaßt bzw. aufgetragen.

B) Die bei der höheren Temperatur von 801° C erzielten Ausbeuten gehen aus Tabelle 8 bzw. aus Abb. 7 hervor.

Nach Abb. 7 beschreibt der Verlauf der Spaltölausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionszeit eine Minimumkurve. Bei den bei niedrigerer Temperatur durchgeführten Versuchen dauerte die Reaktionszeit zur Erreichung des aufsteigenden Kurvenastes nicht lange genug (Abb. 6).

Tabelle 7

Einfluß der Reaktionszeit auf die Spaltölausbeute

 $(t = 759^\circ \text{C}, q_B = 0,38, q_W = 0,62)$ 

Lfd. Nr.	Reaktionszeit sec	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
12	0,560	79,6	18,3	4,8	2,8	2,1
11	0,683	48,3	48,3	12,0	8,8	3,6
13	1,130	24,5	73,0	27,0	14,5	2,5
9	1,430	23,7	73,2	28,0	13,5	3,1

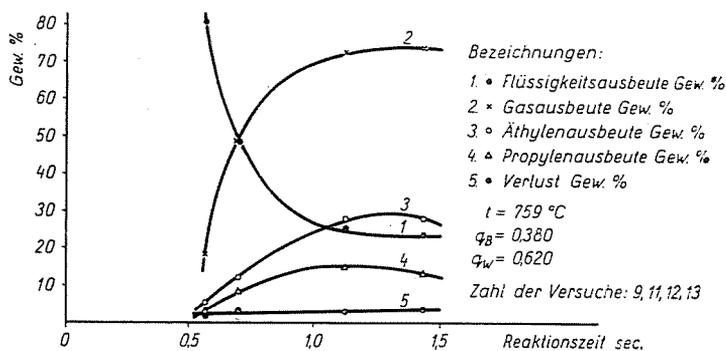


Abb. 6

Tabelle 8

Einfluß der Reaktionszeit auf die Spaltölausbeute

 $(t = 801^\circ \text{C}, q_B = 0,35, q_W = 0,65)$ 

Lfd. Nr.	Reaktionszeit sec	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
6	0,365	21,0	76,0	30,5	11,2	3,0
5	0,500	18,6	79,0	29,0	12,0	2,4
26	0,870	17,5	76,0	31,5	12,3	6,5
4	1,490	28,4	66,8	26,5	10,0	4,8

### 3. Der Einfluß des Benzin/Wasserdampf-Verhältnisses auf die Spaltölausbeute

Der Einfluß des Benzin/Wasserdampf-Verhältnisses auf die Spaltölausbeute wurde im Zuge der Versuche bei einer Temperatur von etwa  $750^\circ \text{C}$

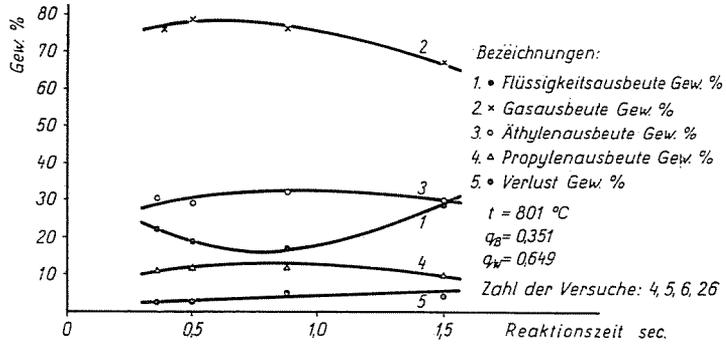


Abb. 7

und bei Reaktionszeiten von 0,9 und 1,3 sec sowie bei einer Temperatur von 802° C und einer Reaktionszeit von 0,4 sec ermittelt.

A) Die Ergebnisse der Versuche bei einer Temperatur von 756° C und bei einer Reaktionszeit von 0,896 sec sind in Tabelle 9 und Abb. 8 zusammengefaßt bzw. aufgetragen.

**Tabelle 9**  
 Einfluß des Benzin/Wasserdampfverhältnisses auf die Ausbeuten  
 ( $t = 756^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0,896\text{ sec}$ )

Lfd. Nr.	Verhältnis $q_B : q_W$ wie	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
24	0,22 : 0,78	24,2	73,0	25,0	16,8	2,8
17	0,38 : 0,62	30,0	67,0	23,5	13,0	3,0
23	0,89 : 0,31	37,0	60,5	20,1	10,6	2,5
18	0,80 : 0,20	45,5	50,0	19,0	10,0	4,5

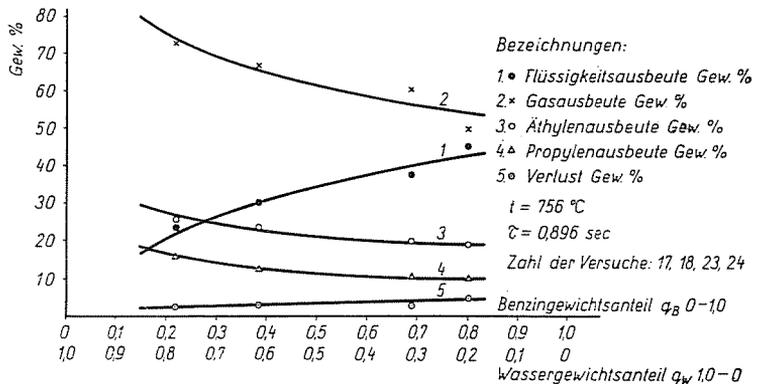


Abb. 8

B) Die bei einer Temperatur von 748° C und bei einer Reaktionszeit von 1,30 sec erzielten Ergebnisse veranschaulichen die Tabelle 10 und Abb. 9.

Tabelle 10

Einfluß des Benzin/Wasserdampfverhältnisses auf die Ausbeuten  
( $t = 748^\circ \text{C}$ ,  $\tau = 1,30 \text{ sec}$ )

Lfd. Nr.	Verhältnis $q_B: q_W$ wie	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
22	0,13 : 0,87	16,2	78,4	32,5	16,4	5,2
14	0,33 : 0,67	23,5	74,0	28,0	14,0	2,5
13	0,45 : 0,55	24,5	73,0	27,0	14,5	2,5
21	0,69 : 0,31	30,0	63,8	29,1	14,2	6,2

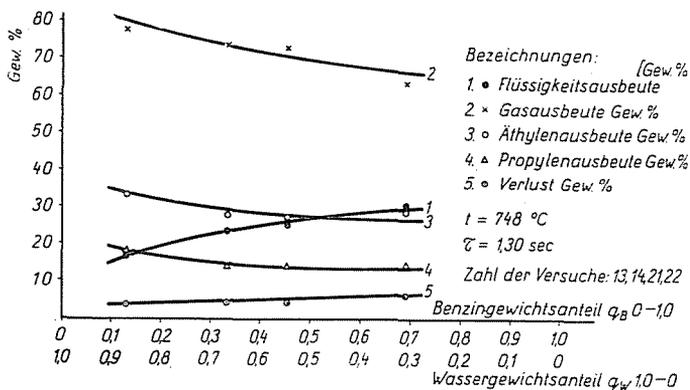


Abb. 9

Aus den Abbildungen 8 und 9 ist ersichtlich, daß Spaltöl- und Spaltgasausbeute durch die Verschiebung des Benzin/Wasserdampfverhältnisses bei kürzerer Reaktionszeit eine stärkere Änderung erfährt als bei längerer Reaktionszeit.

C) Die bei höheren Temperaturen (802° C) und bei einer Reaktionszeit von 0,396 sec durchgeführten Versuche zeitigten die in Tabelle 11 bzw. in Abb. 10 zusammengefaßten bzw. dargestellten Ergebnisse.

Veränderungen des Benzin/Wasserdampf-Verhältnisses beeinflussen die Spaltöl- bzw. Spaltgasausbeute im allgemeinen weniger als Veränderungen der Temperatur und der Reaktionszeit. Mit größeren Wasserdampfanteilen läßt sich die Gasausbeute und insbesondere auch die Ausbeute an Äthylen steigern

Tabelle 11

Einfluß des Benzin/Wasserdampfverhältnisses auf die Ausbeuten

 $(t = 802^\circ \text{C}, \tau = 0,396 \text{ sec})$ 

Lfd. Nr.	Verhältnis $q_B : q_W$ wie	Ausbeute an				Verlust
		Spaltöl	Spaltgas	Äthylen	Propylen	
		Gew. %				
20	0,14 : 0,86	26,8	69,8	22,8	9,2	3,4
3	0,27 : 0,74	22,0	73,9	26,5	10,0	4,8
7	0,48 : 0,52	38,0	59,0	22,0	10,0	3,0
19	0,72 : 0,28	46,1	47,4	32,0	9,8	6,5

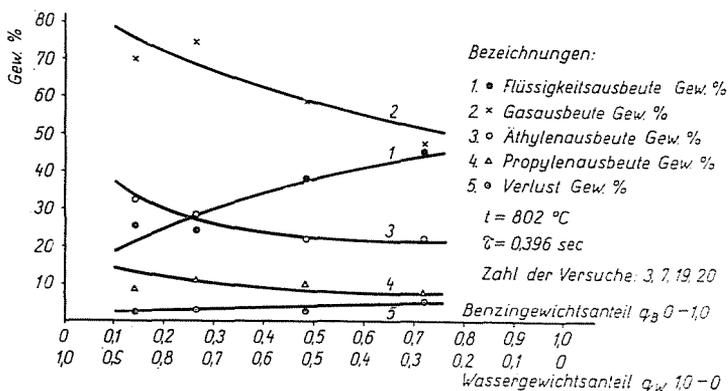


Abb. 10

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Ergebnisse unserer Versuche mit den Ergebnissen der in der Fachliteratur beschriebenen, unter ähnlichen Umständen durchgeführten Tests übereinstimmen.

### Zusammenfassung

Die hier durchgeführten Versuche setzten sich zum Ziel, festzustellen, welche Mengen flüssiger Nebenprodukte die thermische Spaltung von Benzin aus Romaschkino-Rohöl liefert. Außer den flüssigen Produkten wurde auch die Menge der anfallenden Gase, insbesondere des Äthylens und des Propylens ermittelt.

Die Spaltlösausbeute schwankt in Abhängigkeit von der Spalttemperatur, der Reaktionszeit und der Wasserdampfmenge innerhalb eines weiten Bereichs. Die Versuche wurden bei Temperaturen zwischen  $730^\circ \text{C}$  und  $840^\circ \text{C}$ , bei Reaktionszeiten von 0,37 bis 1,5 sec, und bei Benzin/Wasserdampf-Verhältnissen durchgeführt, die zwischen  $q_B : q_W = 0,21 : 0,79$  und  $q_B : q_W = 0,72 : 0,28$  schwankten.

Unter Versuchsbedingungen, die die Gewinnung von Olefinen begünstigen, schwankt die Spaltlösausbeute zwischen 20 und 40 Gew.%. In Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionszeit folgen die Änderungen in der Spaltlösausbeute dem Verlauf der Minimumkurve,

während andererseits die Spaltgasausbeute ihr Minimum erreicht. Verschiebungen im Benzin/Wasserdampf-Verhältnis wirken sich auf die Spaltgas- bzw. Spaltölausbeute im allgemeinen weniger stark aus als Änderungen der Temperatur und der Reaktionszeiten.

### Literatur

1. DAVENPORT, C. H.: Petr. Ref. **39**, No. 3, 125 (1960).
2. LUKJANOW, P. J. — BASISTOW, A. G.: Pirolis Neftjanowo, Sirja Moskau 1962.
3. SWANSON, W. M. — WATKINS, C. H.: Chem. Eng. Progr. **54**, No. 12, 56 (1958).
4. SIKLÓS, P.: Acta Chimica Hung. **36** 197 (1963).

Prof. Dr. László VAJTA }  
Docent Dr. Pál SIKLÓS } Budapest XI., Budafoki út 8  
Tibor Pozsgai }