

742



**RHENANIA-OSSAG**  
Mineralölwerke Aktiengesellschaft

ZEA-Bericht Nr. 15 / 1941  
Laboratorium

Autor: Prof. Zerbe nach Versuchen von  
Dr. Höter

Titel: Über Reaktions-Vorgänge in der  
Spaltanlage

Datum 15. August 1941

743

RHENANIA-OSSAG  
MINERALÖLWERKE AKT.-GES.

3996-30/301 et al.

Prof. Z/D

57

B e r i c h t Nr. 15

über

Reaktions-Vorgänge in der Spaltanlage

-----

Z E A , den 15. August 1941

744

### Inhalt

Das in der Spaltanlage zum Einsatz bestimmte Paraffin wird im Dephlegmator mit dem hochsiedenden Rücklauf-Produkt des Dephlegmators gemischt und stellt als Gemisch das tatsächlich zum Einsatz kommende Ausgangsprodukt für die Spaltanlage (D-B.Produkt) dar. Im Evaporator I soll ein Produkt anfallen (E I - Produkt), das einer weiteren Verdampfung nicht mehr zugänglich ist, aus Evaporator II soll ein Produkt abgeschieden werden (E II - Produkt), das sich aus hochsiedenden bis koksartigen Reaktionsprodukten der Spaltung zusammensetzt. Wir haben die 3 Produkte, die über den Spaltvorgang einen gewissen Aufschluss geben, untersucht und fanden:

1) Das D-B.Produkt enthält neben dem zugesetzten Frischparaffin und dem bei der Spaltung nicht angegriffenen Paraffin erhebliche Mengen an Ölanteilen mit Kohlenstoff in aromatischer und naphthenischer Bindung. Die Frage, inwieweit diese Anteile von der Spaltung des Paraffin oder Ölanteils unseres ölhaltigen Ausgangsmaterials stammen, muss zunächst offen bleiben und beantwortet sich von selbst wenn später ein reines ölfreies Paraffin als Ausgangsmaterial eingesetzt wird. Solange nur ölhaltige Gatsche als Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen, wird vorgeschlagen, in der bisherigen Weise weiterzufahren, da das Ausgangsmaterial durch Beimischung des Dephlegmator-Rücklaufes in seiner Zusammensetzung nicht grundlegend verändert wird. Grundsätzlich zeigen jedoch die Versuchsergebnisse, dass die Vorteile eines ölfreien Paraffins als Ausgangsmaterial illusorisch werden können, wenn man nicht dafür sorgt, dass durch die Beimischung des Dephlegmator-Rücklaufes nur Verbindungen zugesetzt werden, die den Spaltungsablauf und die Qualität der Spaltdestillate nicht beeinflussen. Die entsprechende Steuerung der Austrittstemperatur des Evaporator II bietet voraussichtlich dafür eine Handhabe.

2) Die Zusammensetzung des E I-Produktes zeigt, dass bei der Verdampfungstemperatur, an die die Anlage bei der derzeitigen

Spaltung ölhaltiger Ausgangsparaffine im Interesse der Koksabscheidung gebunden ist, nicht ausreicht, um in der zur Verfügung stehenden Zeit eine ausreichende Verdampfung zu erzielen. Es wird vorgeschlagen, das E I - Produkt solange in den Spaltungskreislauf wieder einzuschalten bis ein nicht mehr verdampfbarer Rückstand erzielt ist.

3) Das E II - Produkt erwies sich infolge unrichtiger Probe-  
nahme für unsere Untersuchungsabsichten als ungeeignet.

746

A) Einleitung

In der Spaltanlage Whr. wird so gearbeitet, dass das zum Einsatz kommende Ausgangsparaffin (60 tatos) in dem Dephlegmator-Bodenraum mit dem dort anfallenden hochsiedenden Rückstand (276 tatos) gemischt und dann als Ausgangsmaterial für die Spaltanlage eingesetzt wird. Dieses Ausgangsmaterial wird daraufhin in Ofen 1 (Verdampferofen) verdampft, der nicht verdampfbare Rückstand (10 tatos) fällt in Evaporator I an. Nachdem der Paraffindampf den Ofen 2 (Spaltofen) passiert hat, werden im E II die bei der Spaltung anfallenden hochsiedenden Rückstände (2,6 tatos) abgeschieden. Da die von der Spaltung kommenden Rückstände des E II gegebenenfalls koks- und schwer schmelzbar sind, wird zur Erleichterung der Ausbringung der letzteren der Rückstand des E I in den E II überführt und als Gemisch ausgetragen.

Es ist nun wichtig, die Zusammensetzung der Rückstandsprodukte im E I und II sowie im Dephlegmator anfallenden Reaktionsprodukte zu kennen, weil

1. der Rückstand des E I über den Verlauf der Verdampfung
2. " " " E II " " " Spaltung und
3. Das Bodenprodukt des Dephlegmators über das tatsächlich zur Spaltung kommende Ausgangsmaterial

Auskunft gibt.

B) Dephlegmator-Bodenprodukt (nachstehend als DB bezeichnet)

Das DB-Produkt, das nach Angaben des Betriebes aus 83,5 % Rücklauf und 16,5 % ölhaltigem Frischparaffin besteht, stellt das bei der Spaltung wirklich zum Einsatz kommende Ausgangsmaterial dar. Seine Zusammensetzung sowie die des E I und II sind in der Anlage 1, aufgeteilt nach Rohgemisch (Spalte 1-4), dessen Paraffin (Spalte 5-8) und dessen Ölanteil (Spalte 9-12) zusammengestellt und den Kennzahlen des zur Verwendung gekommenen Ausgangsparaffins gegenübergestellt. Das Ausgangsparaffin bestand aus einem Paraffin-Gatschgemisch von 30,7 % aus schw.Ma.Öl, 20,8 % aus l.Ma.Öl und 80,5 % aus schw.Ma.Öl.

Sein Ölgehalt betrug 30,5 %. Der Gehalt <sup>des Rohparaffins</sup> des Ausgangsmaterials an Kohlenstoff in naphtenischer Bindung mit 16,4 % (bestimmt nach der Watermann-Analyse) ist ausserordentlich hoch und auf die Provenienz des Ausgangsöles zurückzuführen, worauf wir später getrennt ausführlich eingehen werden. Die bis 375° übergehenden Anteile betragen 27,7%.

Vergleicht man das DB-Rohgemisch (Spalte 2) mit den Analysendaten des Ausgangsmaterials (Spalte 1), fällt neben dem geringeren Molekulargewicht (373 : 418), insbesondere der Anstieg des Kohlenstoff-Anteils in aromatischer Bindung von 1,6 zu 7,7 auf, wofür die Kohlenstoff-Anteile in Naphtenbindung von 16,4 auf ~~2,40~~ zurückgingen. Demnach hat eine, wenn auch nur geringe Cyclisierung während des Spaltprozesses stattgefunden, deren hochsiedende Anteile als Rücklaufprodukte im DB-Produkt angereichert werden.

Eine Destillation des Dephlegmator-Bodenproduktes ergab 51 % über 375° siedende Bestandteile, d.h. 46,4 % über dem Prozentsatz der Menge, die dem zugesetzten Frischparaffin entsprechen würde. Diese 46,4 % werden also aus dem E II in den Dephlegmator hinübergerissen (der E II, dessen Austrittstemperatur 370° beträgt, zeigt demnach recht schlechte Fraktionierungswirkung) und bestehen neben hochsiedenden Spaltprodukten hauptsächlich aus Paraffin, was in dem Gesamtparaffingehalt des DB-Produktes, das nur um weniger geringer als der Paraffingehalt des Ausgangsparaffins (59,8 : 69,5) zum Ausdruck kommt. Dieses Paraffin, das die Spaltzone bereits passiert hat, ist - wie Spalte 6 der Anlage 1 zeigt - etwas reicher an Naphtenen (12,3 : 6,5%), entspricht aber in seinen übrigen Kennzahlen praktisch dem Ausgangsparaffin.

Vergleicht man den Ölanteil des DB-Produktes mit dem Ölanteil des Ausgangsparaffins (Spalte 9 und 10), fällt neben dem kleineren spezifischen und Molekulargewicht, dessen geringere Viskosität auf (1,98 gegenüber 4,3 E°/50), sowie die Steigerung der Kohlenstoffanteile in paraffinischer Bindung (65,7% gegenüber 60%), auf Kosten des Kohlenstoffes in naphtenischer Bin-

dung (von 23,8 auf 16,8). Auch der Ölanteil des DB-Produktes hat also eine nur wenig andere chemische Zusammensetzung als der des Ausgangsparaffins.

Da das Ausgangsparaffin bereits ca. 30 % Öle enthielt, muss die Frage offen bleiben, inwieweit für die Zusammensetzung der Ölanteile des DB-Produktes die Reaktionsprodukte der Paraffin- oder der Ölsplaltung verantwortlich sind.

Solange nur ölhaltige Gatsche als Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen, wird vorgeschlagen, in der bisherigen Weise weiterzufahren, da das Ausgangsmaterial durch Beimischung des Dephlegmator-Rücklaufes in seiner Zusammensetzung nicht grundlegend verändert wird. Wenn auch die endgültige Lösung der Frage, welche Zusammensetzung das DB-Produkt - das ja das tatsächlich bei der Spaltung zum Einsatz kommende Ausgangsmaterial darstellt - hat, erst durch die Spaltung eines reinen ölfreien Paraffins einwandfrei beantwortet werden kann, zeigen doch bereits obige Versuchsergebnisse, dass diese Frage grösster Aufmerksamkeit würdig ist, denn der Vorteil eines reinen ölfreien Paraffins wird illusorisch, wenn man demselben einen hohen Prozentsatz an stark naphthen- oder aromatenhaltigem Öl des Dephlegmator-Rücklaufes zusetzt. Durch Steuerung der Austrittstemperatur des E II und durch Erhöhung dessen Fraktionierfähigkeit (Einbau von Glockenböden) wird man die Zusammensetzung des DB-Produktes wesentlich beeinflussen können.

C) Rückstandsprodukte des Evaporators I (nachstehend mit E I - Produkte bezeichnet)

Ein Vergleich des Rückstandsproduktes E I mit dem Ausgangsparaffin und dem tatsächlich zum Einsatz kommenden DB-Produkt ist interessant, weil sich daraus folgern lässt, ob das als Rückstand abgeführte E I-Produkt tatsächlich für jede weitere Verdampfung ungeeignet ist, dies umsomehr, als bei einem guten ölfreien Ausgangsmaterial nur ca. 16% unverdampfbar Rückstandes anfallen sollen, gegenüber 40% bei unserer derzeitigen Arbeitsweise mit ölhaltigen Gatschen. (Der grosse

Rückstandsanteil ist dabei darauf zurückzuführen, dass wir ohne Rücksicht auf dessen Mengen an eine niedrige Verdampfungstemperatur gebunden sind, die erfahrungsgemäss eine Spaltung ölhaltiger Gatsche ohne zu grosse Koksabscheidung zulässt.)

Vergleicht man in dieser Richtung das E I-Produkt (Spalte 3) mit dem Ausgangsparaffin (Spalte 1) und dem DB-Produkt (Spalte 2) stellt man fest, dass neben einer geringen Erhöhung des spezifischen und des Mol.-Gewichtes lediglich bezüglich der Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen in aromatische und naphthenischer Bindung eine geringe Verschiebung zu Gunsten der Aromaten stattgefunden hat. Bezüglich einer vergleichenden Betrachtung der Zusammensetzung der Ölanteile (Spalte 9, 10, und 11) ist dasselbe zu sagen. Die Zusammensetzung des Hartparaffin der einzelnen Produkte (Spalte 5, 6 und 7) weist ebenfalls unbedeutende Unterschiede auf, die lediglich in einem etwas höheren Molekulargewicht 510 : 452 zum Ausdruck kommen.

Man kann nach obigem Befund zusammenfassend sagen, dass der hohe Rückstandsanteil im E I bei der derzeitigen Arbeitsweise unserer Spaltanlage wohl in erster Linie darauf zurückzuführen ist, dass wir bei der niedrigen Verdampfungstemperatur - an die wir wegen der Neigung zur Koksbildung unseres ölhaltigen Ausgangsmaterials gebunden sind - in der zur Verfügung stehenden kurzen Verdampfungszeit eine nur ungenügende Verdampfung erzielen. Wir schlagen deshalb vor, den Rückstand des E I so lange wieder im Kreislauf einzusetzen bis der Rückstand-Sollwert von ca. 16 % erreicht ist.

D) Rückstandsprodukt des Evaporator II (nachstehend als E II-Produkt bezeichnet)

Wir haben auch das Rückstandsprodukt des E II untersucht, um daraus ein Bild über die Intensität des Spaltvorgangs zu bekommen. Wie die in der Spalte 4, 8 und 12 der Anlage I gegenübergestellten Kennzahlen zeigen, hat jedoch das E II-Produkt praktisch dieselbe Zusammensetzung wie das E I-Produkt, was wohl auf einen Fehler bei der Probenahme zurückzuführen ist,



die hinter dem kleinen Liebig-Kühler erfolgte, bevor derselbe frei vom E I-Produkt war. Die Nachprüfung des E II-Produktes muss deshalb wiederholt und dann erst diskutiert werden.

Z E A

Prof. Zerbe

**RHENANIA-OSSAG**  
**MINERALÖLWERKE AKT.-GES.**

Zusammensetzung der Produkte DB, E I u. E II.

	Roh - Gemisch				Paraffin - Anteil				Öl - Anteil			
	DB	E I	E II	Ausgangs paraffin	DB	E I	E II	Ausgangs paraffin	DB	E I	E II	Ausgangs paraffin
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
E.P. C°	53	46,0	50,5	49,0	-	52,5	50,5	54,5	-	-	-	-
d 70	0,8125	10,8195	10,8365	10,8420	0,7921	10,7882	10,8020	10,8043	0,9128/20	10,8976/20	10,9242/20	10,9287/20
Mol.Gew	418	373	469	467	452	409	510	512	354	309	392	418
A.P.C°	114	102	113	113	122	144	128	128	82	77,5	86	85,5
nD 70	1,4507	11,4587	11,4649	11,4723	1,4403	11,4369	11,4453	11,4468	-	-	-	-
nD 20	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5109	1,5060	1,5244	1,5891
rd 20	0,3300	10,3322	10,3317	10,3316	0,3317	10,3311	10,3309	10,3309	0,3281	0,3310	0,3310	0,3323
% Arom	1,6	7,7	6,7	6,9	0	1,9	0	0	16,2	17,5	19,2	23,1
Naph	16,4	10,2	7,3	7,1	6,5	12,3	8,3	8,3	25,8	16,8	10,3	4,3
Paraff	82,0	82,1	86,0	86,0	93,5	85,6	91,7	91,7	60,0	65,7	69,7	72,6
Öl %	30,5	40,2	29,5	28,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Paraff.%	69,5	59,8	70,5	71,4	-	-	-	-	4,33	1,98	6,40	7,89
E 50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-