

001185

Bag 2075

Item 160

Pressure-less Cracking of
Paraffin Hydrocarbons

4/2075/660

Betr. Vortrag Frankfurt.

W. Müller
Ph
No 16
Rh Rh
Rh

W₂ bei der drucklosen Spaltung.

(s. Ber. 4111 v. 3.5.43 und 214301 v. 8.5.43 Fr)

Zusammenfassung

Paraffinische Kohlenwasserstoffe (Reinsubstanzen, Erdölfraktionen) spalten im Temperaturbereich 400 - 460° C über W₂ (No 5058) bei drucklosem Fahren in Porzellanrohr unter Aromatisierung des b-Mittelöls weitgehend zu H₂ und fest am Katalysator haftenden Produkten (wahrscheinlich aromatischer Natur) auf. Die Spaltung zu Benzin oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist gegenüber dieser Reaktion ganz unbedeutend. Die Siedegrenzen der Ausgangsöle sind für diesen Reaktionsablauf ohne Bedeutung.

ges. Free

Gemeinsam mit: Dr. Heier

Zur Ergänzung der in den oben erwähnten Berichten mitgeteilten Versuchsergebnisse wurde als Grundversuch die Spaltung von Bruchsaler Gasöl (No. 1203) unter vergleichbaren Bedingungen (Dr. = 1,2 Vol/Vol/St. Kesseltemp. 1 Std.) bei 400°C und 460°C

bei a) 400°C b) 460°C

über 200 cm Glasringe (Maschirringe) durchgeführt. Hierbei wurde das Öl kaum verändert. (s. Tab. 1)

Bei Auswertung der Versuche hat sich herausgestellt, daß die in obigen Berichten vermutete Aufspaltung paraffinreicher Öle in H_2 und Olefin nicht oder doch nur in untergeordnetem Maße als Endreaktion eintritt. Da bei allen drucklosen Spaltversuchen über WS₂ neben viel abgespaltenem H_2 größere Mengen koksartiger Reaktionsprodukte auftreten, ist eher auf eine Zyklierung (Aromatisierung), die thermodynamisch begünstigter ist, als die Spaltung zu H_2 und Olefin, zu schließen.

Die Möglichkeit einer Aufspaltung zu Koks und H_2 ist weniger wahrscheinlich, da die Reaktionsprodukte, die aus reinen Kohlenwasserstoffen erhalten wurden, auf Aromatisierung hindeuten, und der Temperaturverlauf der Versuche nicht auf exotherme Reaktionen schließen ließ.

Spaltvorgang.

Tab. 1 gibt die mit verschiedenen Ausgangsölen und Katalysatoren erhaltenen Ausbeuteergebnisse wieder. (Die Ergebnisse sind teilweise bereits in den obengenannten Berichten enthalten). Man sieht zu nächst, daß WS₂ bei allen geprüften Ausgangsölen starke Abspaltung von Trockengas verursacht, während über Glasringen bei 400°C und bei 460°C kaum eine Veränderung am Einspritzöl wahrgenommen werden kann. Der Materialverlust (4 %) ist überwiegend der unvermeidliche Manipulationsverlust und das gemessene Gas stammt größtenteils aus der Apparatur. Die Glasringe zeigten beim Ausbau keinen Koksansatz. Ein typischer Spaltkatalysator (4 g SiO_2 , Ferron) führt zwar zu starken Veränderungen des Einspritzöls (Benzin- und Flüssiggasbildung), auf die später zurückzukommen sein wird, spaltet aber im Vergleich zu WS₂ auch nur wenig Trockengas ab. (Vergl. Sp. 1 u. 6). Die grundsätzlich verschiedene Gaszusammensetzung bei den beiden Katalysatoren kommt in den abgespaltenen Molen H_2 /Molöl schon zum Ausdruck.

Die gasförmigen Spaltprodukte.

Tab. 2 gibt die Zusammensetzung und Menge der gasförmigen Spaltprodukte mit den Ölen und Katalysatoren der Tab. 1 genauer wieder. Die Gemengen sind in Gew. % auf Einspr. und Mol/Mol angegeben. Die Tabelle enthält nur das Trockengas (H_2 , CH_4 , C_2H_6 und C_3H_8). Das bei der Spaltung über Glasringe aufgefangene Gas wurde nicht analysiert.

Kennzeichnend für K 5058 ist der hohe H_2 -Gehalt des Spalt-Trocken-
gases. Auf Einspritzung bezogen werden zwischen 0,8 und 1,5 Gew.-%
oder 0,8 bis 1,27 Mol/Mol an H_2 abgespalten, bei K 6108 erreicht
der H_2 -Wert nur 0,05 % bzw. 0,04 Mol. Bei einer Spaltung, die nur
zu Olefin + H_2 führt, müßte K 5058 ein b-Mittelöl rein olefinische
Spaltprodukte (360 Zahl bei 100°) liefern können. (200) liefern können.
Wie später gezeigt wird, erreicht man diese Jod-Zahl in keinem
Versuch auch nur annähernd.

Die flüssigen Spaltprodukte.

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die flüssigen Spaltprodukte, die
in den einzelnen Fällen erhalten wurden. Außer dem Spaltbenzin ist
hier auch das Flüssiggas aufgenommen (C₄-Fraktion). Für die Be-
rechnung des Mol-Verhältnisses wurde für das Flüssiggas der Ein-
fachheit halber die C₄H₁₀-Formel benutzt.

Über Glas und K 5058 werden nur sehr geringe Mengen flüssiger Spalt-
produkte erhalten, der flüssige Anfall besteht hier im wesentlichen
aus Spalt-b-Mittelöl. Dagegen zeigt Terrana (6108) starke Auf-
spaltung zu flüssigen bzw. leicht verflüssigbaren Produkten.

Tab. 4 gibt zusammenfassend eine Aufstellung der Gesamtsplattung
in Gew.-% auf Einspr. und in Mol/Mol Ausgangsöl.

Aus der Summe der % Zahlen geht hervor, daß von den Versuchen in
den Spalten 1, 2 und 7 abgesehen, die nicht über WS_2 gefahren sind,
ein erheblicher Betrag an 100 % fehlt, der auf Konto Koks + Verlust
zu setzen ist. Rechnet man einen maximalen Manipulationsverlust
von 4 % (nach den Versuchen über Glasringe), so betragen die Koks-
mengen, die beim Fahren über WS_2 entstehen:

10,3 % (Spalte 3, P 1203)

8,0 % (" 4, " ")

7,3 % (" 5, Octan)

27,1 % (" 6, n-Heptan).

Über die Natur dieser koksartigen Abscheidungen können bisher noch
keinerlei experimentell begründete Aussagen gemacht werden. Mög-
licherweise handelt es sich hierbei um Polymerisate, die aus primär
entstandener Olefinen gebildet sind. Die Bildung dieser großen
Mengen koksartiger Anteile ist aber, ebenso wie die starke H_2 -
abspaltung, eine Eigentümlichkeit des WS_2 bei druckloser Fahrweise
in Porzellan-Apparaturen. Das Siedeverhalten der Ausgangsöle spielt
für den Ablauf dieser Reaktionen keine Rolle, sodaß man zusammen-
fassend für die drucklose Spaltung folgern kann:

Paraffinische, verdampfbare Kohlenwasserstoffe mit mehr als 6
C-Atomen werden über K 5058 zu H_2 und fest am Katalysator haftende
Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukten aufgespalten. Im
Temperaturbereich der drucklosen Spaltung (400-460°) beträgt die H_2 -
abspaltung ca. 0,8 bis 1,6 Mol H_2 pro Mol Ausgangsöl. Die Menge
anderer Spaltprodukte (Benzin, gasförmige Kohlenwasserstoffe) ist
neben diesen Hauptreaktionsprodukten vernachlässigbar klein.

Eigenschaften der flüssigen Spaltprodukte.

Untersuchungen der im Siedebereich des Bensins liegenden Produkte wurden nicht ausgeführt, da ihre Menge (abgesehen vom Vergleichsbensin aus Cetan (19,8 %) hatte Jod-Zahl 152 entsprechend 60 % Monoolefinen.

Die Eigenschaften der verschiedenen b-Mittelöle, die (bis auf Vers. Spalte 7) mit dem flüssigen Anfall identisch sind, enthält Tab. 5.

Vers. Spalte 7, der Vergleichsversuch mit K 6108, liefert als einziger ein b-Mittelöl, dessen spez. Gew. niedriger ist als das des Einspritz-Produkts (Cetan). Der AP dieses b-Mittelöls ist trotz weitgehender Aufspaltung zu Benzin und Flüssiggas nur um 2,5° gesunken, die Jod-Zahl ist von 0 auf 8,1 gestiegen. Die Daten lassen nicht auf eine Aromatisierung des Cetans schließen. Aus Tab. 4 geht hervor, daß bei der Cetanspaltung über K 6108 nur vergleichsweise wenig Koks gebildet wird (1,03 % Koks + Verlust).

Die b-Mittelöle (flüssiger Anfall), die über Glasringe erhalten wurden (Vers. Spalte 1 und 2) zeigen gegenüber dem Einspritzprodukt (P 1203) nur geringe Änderung der Siedekurve und schwaches Ansteigen der Jod-Zahl, während AP und spez. Gew. nicht verändert sind. In Übereinstimmung mit dem negativen Spaltergebnis läßt sich aus diesen Daten nur auf eben beginnende Viskositätsbrechung des Öles schließen.

Das über K₂ aus P 1203 erhaltene b-Mittelöl (Vers. Spalte 3 und 4) zeigt zwar auch nur geringe Verschiebung in der Siedekurve gegenüber dem Ausgangsöl, aber deutliches Absinken des AP, wachsend mit steigender Spalttemperatur. Hier liegt eindeutig eine Aromatisierung vor, da die Jod-Zahl der b-Mittelöle bei Spalte 3 unter der des Ausgangsöls liegt, bei Spalte 4 nur ganz wenig höher und keinesfalls so hoch, daß die im Versuch abgespaltene H₂-Menge Olefinbildung verursacht hätte. Das Ansteigen des spez. Gew. (Spalte 4) spricht ebenfalls für eine Aromatisierung.

Die aus Cetan und n-Heptan über K 5058 erhaltenen b-Mittelöle (Spalte 5 und 6) zeigen ebenfalls starkes Absinken des AP und Ansteigen des spez. Gew. und des Brechungsindex, also ebenfalls deutliche Aromatisierungserscheinungen.

Tabelle 1

Spaltung über WS_2 (K 5058) i
im Porzellanrohr.

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsgas	Bruchs. Gasbl F 1203 (Mol. Gew. = 200)						
Katalysator	WS_2 (K 5058)						
Temperatur $2n(V/V \text{ Std.})$	400°	460°	400°	460°	M.G. = 214 Cetan	M.G. = 100 n-Heptan	K 6103
Dauer	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1,2	0,3	460°
Eintritt & Ausfall (flüssig)	196	196	196	196	1 Std.	2,5 Std.	1,2
Gew. % Ausbeute	188	188	165	166	186	102	186
liter Sprockengas	96	96	84	84,1	158	66,5	171
	0,45	0,45	20,8	31	84,7	65,5	92
	-	-	0,8	1,2	36	33	2
Mol N_2 / Mol O_2	-	-	0,8	1,2	1,6	1,2	0,03

001190

Trockengas der katalytischen Spaltung

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsgas	Bruchh. Gasbl (P 1203)						
Katalysator	Glasröhr		WS ₂ (K 5058)		K 5058		
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Dn V 7 Std.	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,3	1,2
Dauer	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
Prok. gas, gew. %	-	-	2,0	2,7	3,8	4,9	0,67
Gesamt Inertstoffe							
% C ₂ H ₆	-	-	1,1	1,0	1,0	1,6	0,25
% C ₂ H ₄	-	-	-	-	1,1	-	0,15
% C ₂ H ₂	-	-	0,1	0,5	0,3	0,9	0,24
% H ₂	-	-	0,8	1,2	1,5	2,4	0,03
Mol C ₂ H ₆	-	-	0,07	0,07	0,07	0,05	0,02
" C ₂ H ₄	-	-	-	-	0,03	-	0,01
" C ₂ H ₂	-	-	0,01	0,06	0,04	0,06	0,04
" H ₂	-	-	0,86	1,20	1,60	1,20	0,03

001191

Tabelle 3

Flüssige Spaltprodukte

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Anfangsöl	Bruchs. Gasöl (P 1203)						
Katalysator	Glaserlinge WS ₂ (K 5058)						
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
D ₀ (V/V/Stc)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,3	1,2
Dauer	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
Gew. % Spaltbenzin x)	0,0	0,0	3,6	1,5	0,8	3,0	19,8
Gew. % C ₆ H ₆	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	9,5
Gew. % M ₁ ·O ₁	96	96	79,6	83,8	84,0	61,0	59,2
Mol B ₁	0,0	0,0	0,07	0,03	0,02	0,03	0,43
Mol C ₃ O ₁	0,0	0,0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,34
Mol M ₁ ·O ₁	0,96	0,96	0,80	0,84	0,84	0,61	0,69

x) Spaltbenzin = flüss. Anfall, der bis zum Siedebeginn des Einspr.-Prod. übergeht.

001192

Tabelle 4
Gesamtspalting

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangssöl		Bruchn. Gasöl (P 1203)					
Katalysator		Glasringe				n-Heptan	Cetan
Temperatur		WS2 (K 5058)					
Dr. (V/V Std.)	400°	460°	400°	460°	460°	K 5058	K 6108
Dauer	1.2	1 Std.	1.2	1.3 Std.	1.2	460°	460°
Gew. % H ₂	0,0	0,0	3,6	1,5	0,8	0,3	1,2
Gew. % C ₁	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Gew. % C ₂	—	—	1,1	0,0	1,0	1,6	0,25
Gew. % C ₃	—	—	0,0	0,0	1,1	0,0	0,25
Gew. % C ₄	—	—	0,1	0,5	0,3	0,9	0,24
Gew. % C ₅	—	—	0,8	1,2	1,5	2,4	0,63
Gew. % C ₆	96,0	96,0	79,6	83,8	84,0	61,0	69,2
Summe Gew. %	96,0	96,0	85,7	88,0	88,7	68,9	98,97
2. a) Ges. Ums.	0	0	17,7	9,3	5,0	7,7	64,0
3. b) Ges. (ohne H ₂)	0	0	24,0	28,5	20,0	14,1	96,8
4. a) Ges. Ums.	0,0	0,0	0,07	0,03	0,02	0,03	0,43
Mol. B ₁	0,0	0,0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,34
" C ₁	—	—	0,07	0,07	0,07	0,05	0,02
" C ₂	—	—	0,00	0,00	0,08	—	0,01
" C ₃	—	—	0,01	0,06	0,04	0,06	0,04
" C ₄	—	—	0,80	1,20	1,60	1,20	0,03
" C ₅	—	—	0,80	0,84	0,84	0,61	0,69
Summe, Mol	0,96	0,96	1,77	2,20	2,65	1,95	1,56
x) Mit Mol-Gew. Heptan (= 98) berechnet.	0,96	0,96	1,77	2,20	2,65	1,95	1,56

01193

