

2

Betr. Vortrag Frankfurt.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

WS₂ 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 WS₂ (K 5058) bei drucklosem Fahren im 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. Meier

Zur Ergänzung der in den obenerwähnten Berichten mitgeteilten Versuchsergebnisse wurde als Grundversuch die Spaltung von Bruchsalzgasöl (P 1203) unter vergleichbaren Bedingungen ($Du = 1,2 \text{ Vol/Vol}$, Krackdauer 1 Std.)

bei a) 400°C b) 460°C

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

Bei Auswertung der Versuche hat sich herausgestellt, daß die in obigen Berichten vermutete Aufspaltung paraffinischer Öle in H_2 und Olefin nicht oder doch nur in untergeordnetem Maße als Endreaktion eintritt. Da bei allen drucklosen Spaltversuchen über WS_2 neben viel abgespaltenem H_2 größere Mengen koksartiger Reaktionsprodukte auftreten, ist eher auf eine Cyclisierung (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 zunächst, daß WS_2 bei allen geprüften Ausgangsölen starke Abspaltung von Trockengas verursacht, während über Glasringen bei 400° und bei 460° 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 (s. 6108, Terrana) führt zwar zu starken Veränderungen des Einspritzöls (Benzin- und Flüssiggasbildung), auf die später zurückzukommen sein wird, spaltet aber im Vergleich zu WS_2 auch nur wenig Trockengas ab. (Vergl. Spalte 4 und 6). Die grundsätzlich verschiedene Gaszusammensetzung bei den beiden Katalysatoren kommt in den abgespaltenen Kolen $\text{H}_2/\text{Molöl}$ 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 Gasmengen sind in Gew. % auf Einspr. und Mol/Mol angegeben. Die Tabelle enthält nur das Trockengas (H_2 , CH_4 , C_2H_4 und C_2H_6). Das bei der Spaltung über Glasringe aufgefangene Gas wurde nicht analysiert.

Kennzeichnend für K 5058 ist der hohe H_2 -Gehalt des Spalt-Trockengases. Auf Einspritzung bezogen werden zwischen 0,8 und 1,5 Gew. H_2 oder 0,8 bis 1,27 Mol/Mol an H_2 abgespalten, bei K 6108 erreicht der H_2 -Wert nur 0,03 % bzw. 0,04 Mol. Bei einer Spaltung, die nur zu Olefin + H_2 führt, müßte K 5058 ein b-Mittelöl rein olefinisch charakterisiert (Jod-Zahl = 125 bei Mol Gew. 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 (C_3, C_4 -Fraktion). Für die Berechnung des Mol-Verhältnisses wurde für das Flüssiggas der Einfachheit halber die C_4H_{10} -Formel benutzt.

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

Tab. 4 gibt zusammenfassend eine Aufstellung der Gesamtspaltung 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, Cetan)
27,1 %	(" 6, n-Heptan).

Über die Natur dieser koksartigen Abscheidungen können bisher noch keinerlei experimentell begründete Aussagen gemacht werden. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Polymerisate, die aus primär entstandenen Olefinen gebildet sind. Die Bildung dieser großen Mengen koksartiger Anteile ist aber, ebenso wie die starke H_2 -Abspaltung, eine Eigenschaft des WS_2 bei druckloser Fahrweise in Porzellan-Apparaturen. Das Siedeverhalten der Ausgangsöle spielt für den Ablauf dieser Reaktionen keine Rolle, sodaß man zusammenfassend 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 haftenden Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukten aufgespalten. Im Temperaturbereich der drucklosen Spaltung (400-450°) 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 Benzins liegenden Produkte wurden nicht ausgeführt, da ihre Menge (abgesehen vom Vergleichsversuch über K 6108) zu gering war. Das über K 6108 erhaltene Spaltbenzin 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 W_2 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 H_2 -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 WS₂ (K 5058)
im Porzellanrohr.

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsl	Bruchs. Gasöl P 1203 (Mol.Gew. = 200)				M.G = 214 Cetan.	M.G = 100 n-Heptan	Cetan
Katalysator	Glasringe		WS ₂ (K 5058)		K 5058	K 5058	K 6108
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Du(V/V/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.
g Einspritzung	196	196	196	196	186	102	186
g Anfall (flüssig)	188	188	165	166	158	66,5	171
Gew.% Ausbeute	96	96	84	84,1	84,7	65,5	92
Liter Trockengas	0,45	0,45	20,8	31	36	33	2
Mol H ₂ / Mol Öl	-	-	0,8	1,2	1,6	1,2	0,03

Tabelle 2

Trockengas der katalytischen Spaltung

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangssöl	Bruchs. Gasöl (P 1203)				Cetan	n-Heptan	Cetan
Katalysator	Glasringe		WS ₂ (K 5058)		K 5058	K 5058	K 6108
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Da V/V/Std.	1,2		1,2		1,2	0,3	1,2
Dauer	1 Std.		1 Std.		1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
Trockengas, Gew. %	-	-	2,0	2,7	3,8	4,9	0,67
<u>Zusammensetzung:</u>							
% C ₂ H ₆	-	-	1,1	1,0	1,0	1,6	0,25
% C ₂ H ₄	-	-	-	-	1,1	-	0,15
% CH ₄	-	-	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	-	-	-	-	0,08	-	0,01
" CH ₄	-	-	0,01	0,06	0,04	0,06	0,04
" H ₂	-	-	0,80	1,20	1,60	1,20	0,03

Tabelle 3

Flüssige Spaltprodukte

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsoöl	Bruchs. Gasöl (P 1203)				Cetan	n-Heptan	Cetan
Katalysator	Glasringe		WS ₂ (K 5058)		5058	5058	5108
Temperatur	400°	460°	400°	460°	450°	460°	460°
Dz (V/V/Std.)	1,2		1,2		1,2	0,3	1,2
Dauer	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	19,6
Gew.% C ₃ C ₄	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	9,3
Gew.% Mi'öl	96	96	79,6	83,2	84,0	61,0	69,2
Mol Bi	0,0	0,0	0,07	0,03	0,02	0,03	0,43
Mol C ₃ C ₄	0,0	0,0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,34
Mol Mi'öl	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.

Tabelle 4
Gesamtspaltung

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangssöl	Bruchs. Gasöl (P 1203)				Cetan	n-Heptan	Cetan
Katalysator	Glasringe		WS ₂ (K 5058)		K 5058	K 5058	K 6108
Temperatur	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Du (V/V/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.
Gew. % Bi	0,0	0,0	3,6	1,5	0,8	3,0	19,8
Gew. % C ₃ C	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	9,5
Gew. % C ₃ H ₄	—	—	1,1	1,0	1,0	1,6	0,25
Gew. % C ₂ H ₆	—	—	0,0	0,0	1,1	0,0	0,15
Gew. % C ₂ H ₄	—	—	0,1	0,5	0,3	0,9	0,24
Gew. % C ₂ H ₄	—	—	0,8	1,2	1,5	2,4	0,03
Gew. % H ₂	96,0	96,0	79,6	83,8	84,0	61,0	69,2
Gew. % b ₂ Mi'Öl	96,0	96,0	85,7	88,0	88,7	68,9	98,97
Summe Gew. %	96,0	96,0	85,7	88,0	88,7	68,9	98,97
% B. a. Ges. Ums.	0	0	17,7	9,3	5,0	7,7	64,0
% B. + Gas (ohne H ₂)	0	0	24,0	18,5	20,0	14,1	96,8
% a. Ges. Ums.	0,0	0,0	0,07	0,03	0,02	0,03 ^{x)}	0,43
Mol Bi	0,0	0,0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,34
" C ₃ C	0,0	0,0	0,07	0,07	0,07	0,05	0,02
" C ₃ H ₄	—	—	0,00	0,00	0,08	—	0,01
" C ₂ H ₆	—	—	0,01	0,06	0,04	0,06	0,04
" C ₂ H ₄	—	—	0,80	1,20	1,60	1,20	0,03
" H ₂	0,96	0,96	0,80	0,84	0,84	0,61	0,69
" b ₂ Mi'Öl	0,96	0,96	1,77	2,20	2,65	1,95	1,56
Summe, Mol	0,96	0,96	1,77	2,20	2,65	1,95	1,56

x) Mit Mol-Gew. Heptan (= 98) berechnet.

Tabelle 5

Eigenschaften der flüssigen Spaltprodukte

Öl	Brucns. Gasöl P 1203	Cetan	n-Heptan	b-Mi'Öl aus P 1203				dto. aus Cetan	dto. aus n-Heptan	dto. aus Cetan
Vers. Spalte	Einspr. Prod.	Einspr. Prod.	Einspr. Prod.	1	2	3	4	5	6	7
Spez. Gew.	0,814	0,775	0,663	0,814	0,814	0,814	0,820	0,790	0,700	0,768
A.P.	68°	97,5°	70°	68°	69°	65,5°	63,5°	88,5°	58,5°	95°
Beginn	172°			170°	170°	150°	173°		67°	> 180°
- 180°	2			1	2	4,5	2		-90°=3%	
- 200°	10,5	K.P.	K.P.	9	12	11	12		-100°=70%	
- 225°	31	173°	98,4°	30	30	29	30			
- 250°	49			48	48	46	46			
- 275°	69			70	70	68	68			
- 300°	88			85	82	83	83			
- 325°	98			98	97	--	--			
E	331°			330°	330°	330°	328°		117°	
Jod-Zahl	12,5	0	0	18,0	22,2	9,0	17,3	21,5	-	8,1
Brech. Index	-	-	1,3840	-	-	-	-	-	1,3955	