

3996-30/301 et al.

55

Prof. Z/D

Hamburg, den 6. September 1941

Über die Verwendung von Sludge als

Kontakt bei Spaltung von Paraffinkohlenwasserstoffen.

Inhalt

Der bei der Polymerisation von Spaltdestillaten zu Schmieröl anfallende Sludge wurde auf seine Wirksamkeit als Spaltkontakt bei der Spaltung von festen und flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffen anstelle von Aluminiumchlorid untersucht. Als Ausgangsmaterial für die Spaltung wurde Paraffinöl, Paraffingatsch und S Sludgeöl verwendet.

Es wurde gefunden:

1) Die Kontakt-Wirksamkeit des Sludges beträgt gegenüber Aluminiumchlorid nur etwa 40 %.

2) Da jedoch der Sludge in der Regel noch 70 % Sludgeöl enthält, das unter den für die Spaltung üblichen Bedingungen 50 % flüssige Spaltprodukte liefert, erzielt man mit 20 % Sludge als Kontakt dieselben Mengen an Spaltprodukten wie mit 8 % Aluminiumchlorid.

3) Die Ausbeuten an Spaltprodukten betragen aus:

Paraffinum liquidum	78 %
Paraffingatsch	76 %
Sludgeöl	70 %

4) Die Zusammensetzung der Spaltprodukte wurde untersucht und festgestellt, dass man neben guten Benzinen auch recht gute, als Diesel-Kraftstoffe verwertbare Anteile erhält.

Einleitung

Da Aluminiumchlorid einen recht freien Spaltkontakt darstellt, haben wir versucht, Spaltungsreaktionen mit Hilfe des bei uns in unserer Polymerisationsanlage anfallenden Sludges durchzuführen, der aus freiem Aluminiumchlorid und organischen Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen besteht.

Über das Verhalten von Paraffin, paraffinischen Heizölen und Vaselin beim Spalten mit Aluminiumchlorid beobachteten

O t i m und C o t r u z ¹⁾ folgendes:

- 1) Die Ausbeute an flüssigen Rohprodukten ist bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf jeden Rohstoff verschieden, die Menge dieser Produkte sinkt mit dem Anwachsen der Katalysatormenge.
- 2) Die Ausbeuten an Rohbenzin haben das Bestreben, bei einigen Rohstoffen (paraffinisches Heizöl und Vaseline) anzuwachsen und bei anderen (Paraffin) fast gleich zu bleiben, je höher der Prozentgehalt an Aluminiumchlorid ist.
- 3) Die Menge der leichten Produkte (Benzine) im Verhältnis zu den schweren Produkten (Leuchtpetroleum) steigt direkt proportional mit der Katalysatormenge.
- 4) Die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe fällt in dem Masse, wie der Prozentgehalt an Katalysator wächst und verschwindet vollständig beim Behandeln mit 25 % AlCl_3 (Vaseline) und teilweise bei den anderen. (Paraffin).

¹⁾ Öl u. Kohle 36, 301 (1940)

Die grösste Menge der erhaltenen Kohlenwasserstoffe besteht aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen.

Um unsere Versuchsergebnisse mit denen zu vergleichen, die man beim Spalten mit reinem Aluminiumchlorid erhält, haben wir

- 1) zunächst festgestellt, welche Art und Menge an Spaltprodukten das von uns angewendete Ausgangsmaterial mit reinem Aluminiumchlorid als Spaltkontakt liefert,
- 2) festgelegt, wie sich demgegenüber Sludge allein unter den gleichen Spaltbedingungen verhält und
- 3) das Optimum an katalytischer Wirksamkeit von Sludge ermittelt und zu Versuchsergebnissen mit reinem Aluminiumchlorid in Vergleich gesetzt.

Versuche

A. Ausgangsmaterial

Für unsere Versuche verwendeten wir Paraffinum liquidum, einen Schwermaschinenölgatsch mit 18 % Ölgehalt sowie Sludgeöl als Ausgangsmaterial. Die Kennzahlen der Ausgangsstoffe sind in Anlage 1 zusammengestellt. Als Spaltkontakt wurde ein frischer Sludge verwendet, wie er bei der Polymerisation von Spaltdestillaten zu Schmieröl anfiel. Sein Aluminiumchloridgehalt betrug ca. 30 %.

B. Apparatur und Arbeitsweise

Die zur Spaltung verwendete Apparatur (Zeichnung siehe Anlage 2) bestand aus einer eisernen Destillationsblase mit gasdichter Kappe, gasdichtem Rührwerk, Geistrohr und Heizung. Die Temperaturkontrolle erfolgte mittels eines Thermometers in der Blase und im Geistrohr. Das Destillat wurde durch einen Liebig-Kühler gekühlt, die Wärmezufuhr wurde so geregelt, dass die Destillation gleichmässig und nicht zu rasch verlief. Überhitzungen müssen vermieden werden, da sonst die Ausbeute

an flüssigen Produkten verringert wird oder der Kontakt über-
sublimiert. Die angewendete Ausgangsmenge betrug 500 g. In
der Regel begann die Spaltung bei einer Temperatur von 160°. ^{Während}
Während der Spaltung wurde die Temperatur langsam (je 5° in
30 Minuten) bis zu einer Endblasentemperatur von ca. 380°
gesteigert, bei der die Spaltung praktisch nur noch gasförmige
Kohlenwasserstoffe liefert.

Die Reaktionsprodukte wurden mit Soda und Wasser neutral ge-
waschen und über Clorkalzium getrocknet. Sodann wurde das Ben-
zin bei gewöhnlichem Druck und die höhersiedenden Anteile im
Vakuum abdestilliert. In der Spaltblase blieb in der Regel
ein vollkommen verkokter Rückstand zurück, der neben Kohlen-
stoff viel Aluminium-Verbindungen und Eisen enthielt. Wesent-
lich ist, dass man die Temperaturführung während der Spaltung
scharf einhält, da man sonst dunkle und in ihrer Zusammenset-
zung stark schwankende Reaktionsprodukte erhält.

C. Spaltungsversuche mit reinem Aluminiumchlorid

Um eine Vergleichsgrundlage für die späteren Spaltungen mit
Sludge zu schaffen, haben wir mit Paraffinum liquidum als
Ausgangsmaterial zunächst festgelegt, wie viel Aluminiumchlo-
rid erforderlich ist, um ein Ausbeuten-Optimum an Spaltpro-
dukten zu erzielen. Dabei stellten wir fest, dass bei einem
Zusatz von 6 bis 8 % ein Maximum an katalytischer Wirksamkeit
erreicht ist. Bei einer geringeren Konzentration ist die
Spaltung unvollkommen, bei Anwendung von mehr Aluminiumchlorid
bilden sich durch zu weitgehende Spaltung der Moleküle gasförmige
Produkte.

Anschliessend haben wir mit derselben Aluminiumchloridmenge,
(8%) Paraffin-Gatsch aus schw.-Ma.Öl und Sludgeöl gespalten.
Die erhaltenen Ausbeuten, die Zusammensetzung der in Fraktio-
nen zerlegten Spaltprodukte und deren Analyse enthält Anlage 3
Die Zusammenstellung zeigt, dass man aus allen 3 Ausgangs-
materialien bei der Spaltung annähernd dieselben Gesamtausbeu-
ten erzielt, und dass sich auch die Analysendaten der in Frak-
tionen zerlegten Reaktionsprodukte nicht wesentlich unterschei-
den.

Den Siedeverlauf der Benzine bei Anwendung von 4,6,8 und 12 % Aluminiumchlorid aufgrund einer ASTM-Destillation enthält Anlage 4), die zeigt, dass durch Anwendung verschiedener Mengen von Aluminiumchlorid der Siedeverlauf praktisch nicht beeinflusst wird.

D. Spaltung von Sludge

Wenn der Sludge, der neben freiem Aluminiumchlorid und organischen Aluminium-Komplex-Verbindungen wie bereits erwähnt, noch ca. 70 % Öl enthält, als Spaltkontakt eingesetzt werden soll, musste zunächst festgestellt werden, wie sich der Sludge bei der Spaltung verhält.

Unterwirft man einen Sludge, der ungefähr 30 % Aluminiumchlorid und dessen Komplexverbindungen enthält, (berechnet aus der bei der Polymerisation eingesetzten Aluminiumchlorid-Menge) einer Spaltung, erhält man Spaltprodukte in einer Ausbeute von ungefähr 50 %. Aus der Zusammensetzung der in Fraktionen zerlegten Spaltprodukte (Anlage 5) geht hervor, dass die Spaltprodukte praktisch dieselbe Zusammensetzung aufweisen, wie die Reaktionsprodukte, die man beim Spalten von Paraffinum liquidum oder Gatsch mit Aluminiumchlorid erhält, was mit den Ergebnissen übereinstimmt, die man erhält, wenn man das aus dem Sludge durch Zerlegung mit Kalkmilch abgetrennte Sludgeöl spaltet. (s. Anlage 3).

E. Spaltung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von Sludge als Katalysator.

Nachdem wir aufgrund der vorhergehenden Versuchsreihen ermittelt haben, wie sich unser Ausgangsmaterial bei einer Spaltung mit Aluminiumchlorid verhält, haben wir mit Paraffinum liquidum als Ausgangsmaterial die katalytische Wirksamkeit des Sludges ermittelt, indem wir festlegten, welche Sludgemengen erforderlich sind, um Ausbeuten zu erhalten, die dem mit 8% Aluminiumchlorid-Zusatz erzielten Optimum entsprechen.

Wie folgende Zusammensetzung zeigt:

<u>Angewendete Sludge-Menge</u>	<u>Ausbeute an Spaltprodukten</u>
13 %	71 %
20 %	78 %
30 %	72 %

erhält man die beste und dem mit Aluminiumchlorid erzielten Optimum am nächsten liegende Ausbeute bei Anwendung von ungefähr 20 % Sludge, woraus sich die katalytische Aktivität des Sludges mit ungefähr 40 % der von reinem Aluminiumchlorid errechnet.

Wir haben anschliessend Paraffingatsch (aus sch.Ma.-Öl), Sludge-öl und Paraffinum liquidum vergleichend mit 20 % Sludge gespalten und die Reaktionsprodukte aufgearbeitet. Ausbeuten und Kennzahlen der in Fraktionen zerlegten Reaktionsprodukte sind in Anlage 6) zusammengestellt.

Wie die Zusammenstellung zeigt, sind die Ausbeuten und qualitäten an Spaltprodukten ungefähr dieselben wie man sie mit reinem 8 % igem Aluminiumchlorid (Vergleiche Anlage 2) unter denselben Arbeitsbedingungen erhält. Auch die ASTM-Destillation der Benzine (Anlage 7) zeigt denselben Verlauf. Allerdings sind in den Ausbeuteangaben die Mengen an Spaltprodukten inbegriffen, die das in dem angewendeten Sludge enthaltene Sludgeöl an sich gibt. Unter Abzug dieser Mengen liegen die Ausbeuten mit Sludgeöl gegenüber Aluminiumchlorid um ca. 10 - 12 % niedriger.

Wir haben schliesslich noch von der bis 310° übergehenden Dieselöl-Fraktion vom Motoren-Prüfstand den Dieselindex und die Cetanzahl bestimmen lassen, der, wie Anlage 8) zeigt, 61 bzw. 44 beträgt. Man erhält also bei der Spaltung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit Sludge als Kontakt recht brauchbare Dieselkraftstoffe.

Z E A - W h r

Dr. Marcus

Analysendaten der Ausgangsstoffe1) Schlacköl

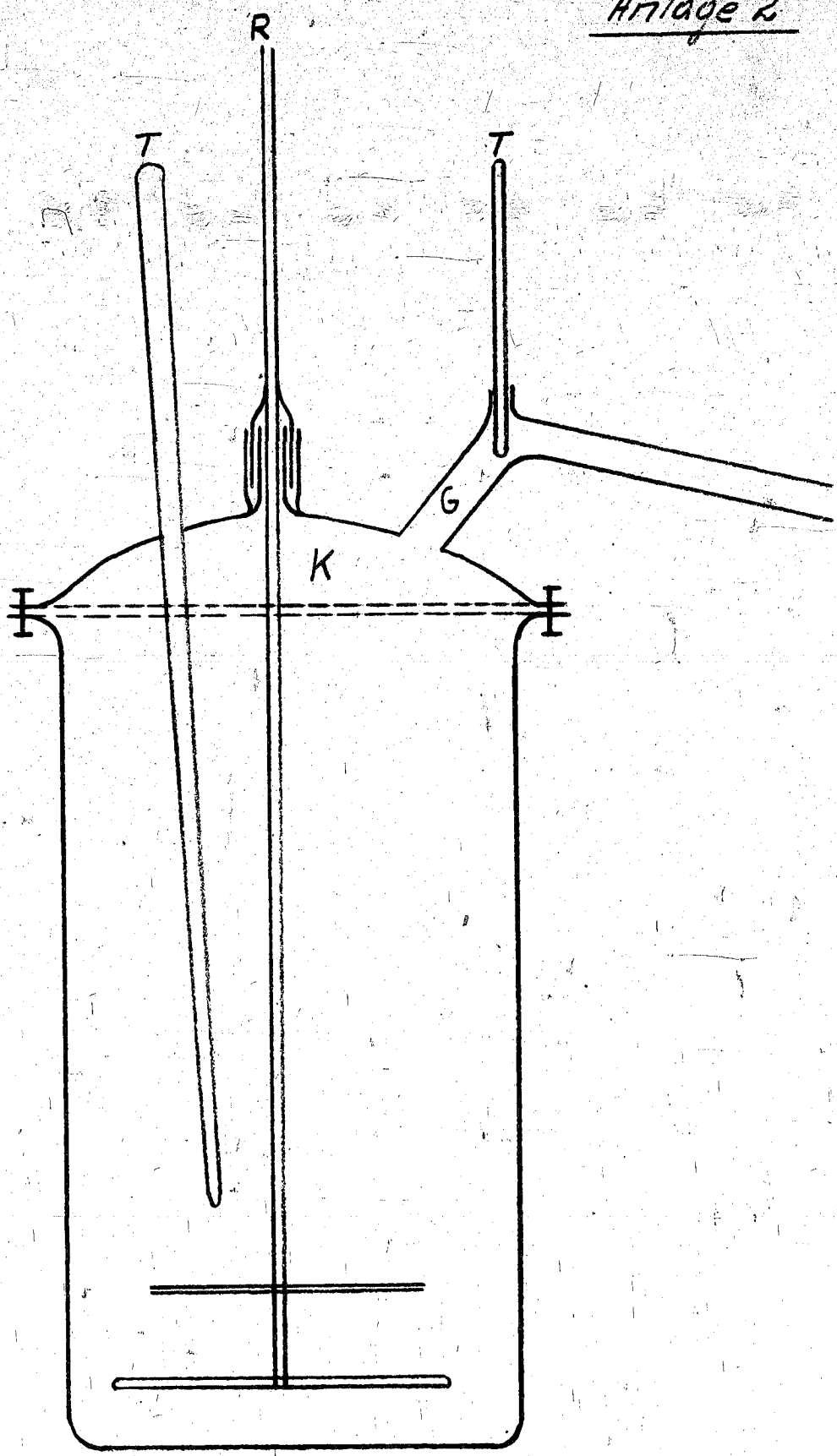
d/20	0,896
E/100	3,1
c.T.	94
P.M.	60
N.Z.	0,08
Stockpunkt	-33
Asche %	0,08

2) Paraffinum liquidum

Mol. Gew.	386
Anilinpunkt	105,5
Watermann-Aromaten	0 %
-Naphthene	40 %
-Paraffine	60 %
d/20	87,67
nd/20	1,84006

3) Schwermaschinenölgatsch

Herkunft:	Ostmark
Ölgehalt:	16 %



Skizze einer Zersetzungsblase

- R: Rührer
- T: Thermometer
- G: Geistrohr
- K: Koppe

Spaltung von Gatsch, Sludgeöl und Paraffinum liquidum mit 8% techn. reinem $AlCl_3$

Menge % spes. Gew. (Anilinpunkt) Bromzahl (N.Z.) Viskosität E 50 | Schwefel %
auf Spalt-
produkte
berechnet

Paraffinum-liquidum

Fraktion I bis 120°	19	0,680	62,4°	2,1		
II " 180°	18	0,747	57,7°	2,3		
III " 250°	19	0,767	57,0°	3,0	0	0,33
IV " 300°	22	0,838	58,4°	1,2		0,44
V " 350°	21	0,865	über 80°	0,8	1,42	

Gatsch

Fraktion I bis 120°	15	0,691	60,5	9,9		
II " 180°	24	0,781	53,9	2,1		
III " 250°	19	0,797	53,5	2,0	0	0,10
IV " 300°	27	0,864	55,7	3,0	1,05	0,08
V " 350°	14	0,873	über 60°	2,3	1,43	

Sludgeöl

Fraktion I " 120°	17	0,691	61,8	4,0		
II " 180°	13	0,781	53,9	1,0		
III " 250°	15	0,789	51,6	1,4	0	
IV " 300°	33	0,838	55,7	0,9		0,35
V " 350°	20	0,861	77,0	0,9	1,37	0,47

Gesamtausbeuten an Spaltprodukten

aus Paraffinum liquidum 62 %

Gatsch 80 %

Sludge 71 %

Anlage 4

A.S.T.M. Destillation der Benzine
bei verschiedenem $AlCl_3$ -Zusatz

(Ausgangsmaterial: Paraffinum liquidum)

mit 4 % $AlCl_3$ | mit 6 % $AlCl_3$ | mit 8 % $AlCl_3$ | mit 12 % $AlCl_3$

36°C

41°C

42,5°C

Siedebeginn

Volumen %

10	80,5	80	75	67
20	102,5	106	104	92
30	118	129	130	113,5
40	135	146	153	131
50	147,5	172	174	148
60	171,5	200	203	164
70	202	229	231	192
80	240	261,5	267	222
90		304	310	270
Siedende	350	325	332	339

Siedende

Ausbeute

Nickstand

Verlust

91 Vol.-%	94,0 Vol.-%	94,5 Vol.-%	95,5 Vol.-%
4 "	3,5 "	3 "	2,5 "
5 "	2,5 "	2 1/2 "	2,0 "

Spaltung von Sludge
Gesamtausbeute an Spaltprodukten 50 %

Fraktion	I bis 120°C	Menge % auf Spaltprodukte berechnet	spez. Gew.	Amilinpunkt	Bromzahl	NZ	Schwefel
I		35	0,690	61,5	0,5		
II	" 180 "	27	0,749	57,3	nicht messbar	0	
III	" 250 "	22	0,782	60,0			
IV	" 300 "	12	0,817	70,6			0,23

Anlage 6

Spaltung von Paraffinum liquidum, Paraffin-Gatsch
und Sludgeöl unter Zusatz von 20 % Sludge

Menge % auf Spaltprodukte berechnet | Spez. Gew. | Anilinpunkt | Bromzahl | N.Z. | Viskosität E 50 | Schwefel %

<u>Paraffinum-liquidum</u>									
Fraktion									
I bis 120°C	21	0,682	64°	2,2					
II " 180 "	16	0,742	56,8°	1,8					
III " 250 "	22	0,787	56,9°	1,1	0				
IV " 300 "	18	0,834	57,6°	0,9				0,12	
V " 350 "	20	0,863	über 80°	1,2			1,37		0,18
<u>Gatsch mit 18%</u>									
Fraktion									
I bis 120°C	19	0,698	61,9°	7,1					
II " 180 "	17	0,760	59,1°	3,7					
III " 250 "	23	0,815	65,0°	3,4	0				0,23
IV " 300 "	25	0,834	76,8°	3,3					0,21
V " 350 "	15	0,861	über 80°	2,4			1,31		
<u>Sludge</u>									
Fraktion									
I bis 120°C	17	0,692	61,7	1,9					
II " 180 "	19	0,746	55,0	1,2					
III " 250 "	24	0,793	58,0	0,9	0				
IV " 300 "	23	0,837	55,8	0,9					0,34
V " 350 "	17	0,855	75,5	0,4			1,27		0,47

Gesamtausbeuten an Spaltprodukten
aus Paraffinum liquidum 76 %
Gatsch 76 %
Sludgeöl 70 %

A.S.T.M.-Destillation

	Sludgeöl und Sludge °C	! ! C	Paraffinum - liquidum und Sludge C
Siedebeginn	39		40
Vol. % 10	73		76
20	94		100
30	114		121
40	131		138
50	146		159
60	166		175
70	187		195
80	215		222
90	259		269
Sieende	280		306
Ausbeute	93 Vol. %		94 Vol. %
Rückstand	3 "		1 "
Verlust	4 "		5 "



Anlage 6

Motorische Untersuchung von Diesel-Kraftstoffen
erhalten durch Spaltung von Paraffingatsch mit Sludge als Katalysator

Spez. Gew. b. 15°C 0,809

nach d. Sulf. 0,782

Aromaten 25,5

20,0

Falmpunkt P.M. 38°C

Anilinpunkt 61 "

Stockpunkt ASTM -50 fl

Säurezahl 0,03 mg KOH

Verseifungszahl 0,08 mg KOH

Dieselindex 61

Cetanzahl 44

Farbe - 1/2 n./Union

Schwefelgehalt 0,18 %

Barometerstand 763,7 mm bei 0°C

ASTM-Destillation

Vol. %	Temperatur	Temperatur	Vol. %
Siedebeginn	153°C	175°C	13,5
10 %	172 "	200 "	42
20 %	181 "	225 "	66
30 %	188 "	250 "	82,5
40 %	198 "	275 "	90
50 %	209 "	300 "	96,5
60 %	219 "		
70 %	230 "	Rückstand	1 %
80 %	248 "	Ausbeute	99 %
90 %	275 "		
Siedende	310 "		