

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

Dr. Kiencke 3. Teil
Journal-Auszug Nr. *254*

9. März 1942.

2168-30/4.03-12

Dr. Nienburg.

Kracken von hochmolekularem Paraffin auf
Oxydationsgätsch.

ca. 2 t hochmolekulares Paraffin in der Krackanlage Op. 3 g auf Oxydationsgatsch gekrackt. Die Anordnung war kurz folgende:

Durch den ca. 300 Ltr. fassenden Röhrenverdampfer wurden stündlich ca. 300 Ltr. hochmolekulares Paraffin gepumpt, so daß sich eine Verweilzeit von ca. 1 Std. ergibt. Als Aufgabeprodukt diente ein hochmolekularer Paraffinrückstand aus Schaffgotsch-Mitteldruck-Paraffin (Kobalt-Kontakt), der in Leuna bei der Vakuum-Destillation des Gesamtproduktes bis zu einem Übergang entsprechend 450° bei Normaldruck angefallen war. Der Röhrenverdampfer wurde auf einer Temperatur von 420 bis 445° gehalten. Nach dem Passieren des Röhrenverdampfers lief das schwerflüchtige Krackgut in eine Vorlage, während das Krackgas und die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte über die auf ca. 230° gehaltene eigentliche Krackkolonne abgetoppt wurden. Die Krackung des hochmolekularen Paraffins auf Oxydationsgatsch erfolgte also nur in dem Röhrenverdampfer und nicht in der eigentlichen Krackkolonne. Das kondensierbare Krackgut wurde durch Vakuumdestillation in Fraktionen zerlegt und zwar nach Siedegrenzen bei Normaldruck in Fraktion 1 bis 320°, in Fraktion 2 von 320 bis 450° und in einen Rückstand größer 450°.

Als Bilanz dieses Krackversuches ergaben sich folgende Ausbeuten:

Krackprodukt, kondensierbar	ca. 90,9 %
Krackgas	9,1 %
Fraktion 1 bis 320°	14,6 %
Fraktion 2 320 - 450°	40,9 %
Rückstand 450°	35,4 %
Demnach Umsatz und auf Umsatz bezogen:	64,6 %
Gas	14,1 %
Fraktion 1	22,6 %
Fraktion 2	63,3 %

Zu der auf Umsatz bezogenen Ausbeute von 63 % an Krackgatsch gegenüber 70 % in den Laborversuchen ist zu bemerken, daß bei diesem ersten technischen Krackversuch die Bedingungen noch nicht ~~die~~ optimalen* waren, vielmehr war die Kracktemperatur zeitweise reichlich hoch, so daß man relativ viel Gas und einen zu hohen Umsatz bei einmaligem Durchgang bekam.

In der folgenden Tabelle sind analytische Daten und Oxydationsergebnisse zusammengestellt von

1. Destillationsgatsch aus Schaffgatsch-Mitteldruckparaffin,
2. Destillationsgatsch mit H_2SO_4 behandelt,
3. Krackgatsch, Fraktion 2,
4. Krackgatsch, Fraktion 2, hydriert,
5. Krackgatsch, Fraktion 2, hydriert und mit H_2SO_4 behandelt.

Produkt	Oxydationswerte						Analyse des Gatsches						
	Zeit	S.Z.	V.Z.	E.Z.	CO.Z.	Farbe	Jodzahl	Mol. Gew.	C	H	O	d ²⁰	E.P.
1) Destillationsgatsch	15	70			12	44	1,3		84,93	14,98	0,09	0,764	43,4°
2) Destillationsgatsch mit H_2SO_4 behandelt	10	76			12	42	0,5		84,93	14,99	0,08	0,762	44,0°
3) Krackgatsch, Fraktion 2	12	85	155	70	24	220	29,4	318	84,45	14,55	1,02	0,775	44,2°
4) Krackgatsch, Fraktion 2, hydriert	24	80	142	62	40	170	3,4	332	84,59	14,70	0,75	0,770	43,0°
5) Krackgatsch, Frakt. 2, hydr. u. mit H_2SO_4	12	77			38	220	0,5		85,39	14,84	0	0,765	42,8°
6) Fischer-Gatsch	10	70			25	120							

An dieser Zusammenstellung fällt besonders die Verschlechterung der Oxydationswerte des Krackgatsches und seines Hydrierungsproduktes gegenüber einem Destillationsgatsch auf. Die Oxydationswerte liegen noch unter denen von Fischer-Gatsch und werden auch nicht besser, wenn man den hydrierten Krackgatsch noch einer Nachbehandlung mit konzentrierter Schwefelsäure unterzieht, um geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen zu entfernen. Da es sich bei dem hydrierten und mit H_2SO_4 nachbehandelten Krackgatsch um ein reines gesättigtes Kohlenwasserstoffgemisch handelt, das nach Ursprung und Siedebereich mit dem Destillationsgatsch identisch ist, muß die gefundene Differenz im Oxydationstest auf eine strukturelle Verschiedenheit der Kohlenwasserstoffgemische zurückzuführen sein.

Diese Folgerung haben wir durch eine nähere Untersuchung des Krackgatsches im Vergleich mit dem Destillationsgatsch begründet.

Zunächst findet man nach der Isoparaffinbestimmung mit Antimonpentachlorid (Dr. Leithe) im Destillationsgatsch (nach H_2SO_4 -Behandlung) ca. 10 % mit Antimonpentachlorid reagierende Anteile, während im hydrierten Krackgatsch gleichfalls nach H_2SO_4 -Behandlung dieser Anteil 30 % beträgt. Ebenso hoch wird der Isoparaffingehalt im Fischergatsch gefunden. Dazu ist noch zu bemerken, daß, während das Ausrühren des Destillationsgatsches mit konz. H_2SO_4 keinerlei Schwierigkeiten bereitet, der hydrierte Krackgatsch wesentlich schwieriger auf diese Weise zu behandeln ist.

Das Ergebnis der Isoparaffinbestimmung mit Antimonpentachlorid haben wir durch Aufnahme der Dichte-Schmelzpunkts-Diagramme (vgl. Journalauszug Nr. 220, Dr. Nienburg) der durch Vakuumdestillation in Fraktionen zerlegten Gatsche bestätigen können.

In den Kurvenblättern 1 und 2 (vgl. Tabellen 1 und 2) sind die Schmelzpunkts-Dichte-Werte eines mit H_2SO_4 vorbehandelten Destillationsgatsches (1) und die Werte eines ebenso vorbehandelten hydrierten Krackgatsches (2) zusammen mit den auf einer Geraden liegenden Werten normaler Paraffine dargestellt. Während die Schmelzpunkts-Dichte-Werte des Destillationsgatsches dicht bei der normalparaffinischen Geraden liegen, sind die des Krackgatsches wesentlich überhöht. Einen Kurvenzug wie den letzteren liefert auch Fischer-Gatsch.

Der Vollständigkeit halber sind in den Kurvenblättern 3 und 4 (Tabelle 3 und 4) noch die Schmelzpunkts-Dichte-Diagramme des noch ungesättigten Krackgatsches (3) und des nur hydrierten aber nicht mit H_2SO_4 behandelten Krackgatsches (4) gezeichnet. Aus Blatt 3 ergibt sich, daß die Werte des olefinischen Krackgatsches auch wesentlich über denen von 1-normal-Olefinen liegen (Tabelle 5). Zu der Tabelle 5 ist zu bemerken, daß die Dichten der 1. Olefine bei 70° aus den von A.W. Schmidt angegebenen bei 20° mit den von Egloff angegebenen Temperatur-Koeffizienten von normalen Paraffinen umgerechnet wurden, was ohne weiteres zulässig erscheint. Die von Schmidt in derselben Arbeit veröffentlichten Dichtewerte für höhere normale Paraffine decken sich nicht mit den besten bisher bekannten Literaturwerten, sondern liegen für C_{26} und C_{30} nicht unwesentlich darüber. Schmidt gibt für C_{26} zwei Dichtewerte, nämlich $d_{70} = 0,7780$ und $d_{89} = 0,7691$. Rechnet man d_{89} auf d_{70} um, so findet man $0,7814$, also einen wesentlich

höheren Wert als den bei 70° direkt gemessenen. Für C₂₆ ist der bisher am besten bestätigte Wert $d_{70} = 0,7702$. Bei Schmidt müssen teilweise Meßfehler vorliegen.

Ob es sich bei dem hier nachgewiesenen nicht unbeträchtlichen Gehalt des Krackgatsches an nicht normalparaffinischen Kohlenwasserstoffen nur um isoparaffinische Beimengungen handelt oder ob auch alicyclische Anteile darin enthalten sind, kann nicht gesagt werden. Es bleibt auch offen, ob der gefundene nicht normalparaffinische Kohlenwasserstoffgehalt des Krackgatsches eine Funktion der Struktur des hochmolekularen Ausgangsmaterials ist, oder ob der Krackprozeß zu der Isomerisierung Anlaß gab.

Für die erstere Möglichkeit spricht die Tatsache, daß in dem hochmolekularen, bis 450° abgetroppten Paraffin durch Extraktionsversuche auch nicht-normalparaffinische Anteile mit hoher Dichte und niederm Schmelzpunkt nachgewiesen wurden (vgl. Notiz vom 27.2.40). Außerdem ist die Herkunft des hochmolekularen Paraffins offenbar nicht gleichgültig, denn Dr. Baumeister hat bei Krackversuchen auf Schmierölolefine gefunden, daß sich ein Extrahartparaffin der Brabag dabei wesentlich besser verhält als das hier verwendete Hartparaffin von Schaffgotsch (vgl. Labor-Bericht Nr. 1664).

Daß man aber auch dem Krackprozeß selbst in seiner Wirkung auf die Konstitution des Krackgatsches Aufmerksamkeit schenken muß, geht aus Untersuchungen von Watermann hervor (Journ. Inst. Petrol. Techn. 21. 959 (1935)), wonach beim Kracken von Rangoon-Paraffin ohne Wasserstoffüberdruck und ohne Überträger eine erhebliche Cyclisierung eintreten soll, die bei Anwendung von hohem Wasserstoffdruck teilweise bei Mitverwendung von Überträgern sogar ganz vermieden werden soll.

gez. Nienburg

gez. Keunecke

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai bis August 1941 neben anderen in der Gruppe Dr. Keunecke durchgeführt.

Tabelle 1. Destillationsgatsch aus Schaffgotsch-Mitteldruckparaffin, mit H₂SO₄ vorbehandelt und in Fraktionen zerlegt.

Fraktion	Kp 15	d ₇₀	E.P.	C	H	Diff. gegen 100 %
1	138/160	0,733	2,6°	84,83	15,09	- 0,08
2	160/170	0,740	12,9	84,78	14,97	- 0,25
3	170/180	0,745	17,6	84,78	14,97	- 0,25
4	180/190	0,746	22,7	84,97	15,24	+ 0,21
5	190/200	0,748	26,6	84,83	15,27	+ 0,10
6	200/210	0,751	31,2	84,95	14,80	- 0,25
7	210/220	0,756	35,2	85,41	14,76	+ 0,17
8	220/230	0,758	38,6	84,85	14,94	- 0,21
9	230/240	0,763	43,7	85,15	14,94	+ 0,09
10	240/250	0,764	46,0	85,16	14,97	+ 0,13
11	250/260	0,766	49,8	85,27	14,82	+ 0,09
12	260/270	0,769	52,7	84,86	14,90	- 0,24
13	270/280	0,771	57,6	84,93	14,88	- 0,19
14	280/290	0,772	59,8	85,16	14,90	+ 0,06
15	290/300	0,776	62,8	85,07	14,78	- 0,15
Rückst.		0,782 95°	72,2	85,17	14,69	- 0,14

Tabelle 2. Krackgatsch aus hochmolekularem Schaffgatsch-Paraffin, hydriert, mit H₂SO₄ behandelt und in Fraktionen zerlegt.

Fraktion	Kp 15	d ₄ ⁷⁰	E.P.	C	H	Diff. gegen 100 %	Jodzahl
1	135/170	0,747	9,6 ^o	85,09	14,35	- 0,56	0,5
2	170/180	0,750	15,1	85,01	15,00	+ 0,01	0,4
3	180/190	0,753	20,4	84,84	14,85	- 0,31	0,4
4	190/200	0,757	25,8	84,90	14,78	- 0,32	0,4
5	200/210	0,760	30,4	85,22	14,83	+ 0,05	0,5
6	210/220	0,762	33,6	85,00	14,86	- 0,14	0,5
7	220/230	0,764	37,4	85,11	14,88	- 0,01	0,6
8	230/235	0,767	42,8	85,08	14,78	- 0,14	0,6
8a	235/238	0,770	41,8	84,85	14,68	- 0,47	1,7
8b	238/240	0,770	41,3	85,02	14,74	- 0,24	4,4
9	240/250	0,770	45,2	85,26	14,87	+ 0,13	1,9
10	250/260	0,773	48,0	85,16	14,49	- 0,35	1,7
11	260/270	0,775	52,5	85,13	14,74	- 0,13	1,3
Rückst.			59,8	85,13	14,62	- 0,25	3,6

Tabelle 3. Krackratsch aus hochmolekularem Schaffgotsch-Paraffin
in Fraktionen zerlegt.

Fraktion	Kp 15	d_{70}^{20}	E.P.	C	H	Diff.ge- gen 100%	Jod- zahl	Mol- Gew.
1	134/160	0,761	- 1,0°	84,30	14,23	- 0,47	71,6	211
2	160/170	0,763	+ 7,2	84,78	14,34	0,88	64,1	223
3	170/180	0,764	10,8	84,75	14,36	0,89	59,3	235
4	180/190	0,765	15,7	84,91	14,42	0,67	55,3	245
5	190/200	0,768	22,2	84,86	14,46	0,68	49,2	247
6	200/210	0,769	28,4	84,95	14,53	0,52	41,7	257
7	210/220	0,772	32,4	85,01	14,51	0,48	36,9	300
8	220/230	0,773	34,2	85,01	14,54	0,45	29,3	304
9	230/240	0,774	37,0	84,72	14,49	0,79	30,2	320
10	240/250	0,775	40,2	85,14	14,42	0,44	27,1	326
11	250/260	0,778	43,8	84,91	14,47	0,62	25,2	306
12	260/270	0,779	48,2	85,27	14,54	0,19	22,6	364
13	270/280	0,780	51,6	85,06	14,65	0,29	18,8	375
14	280/290	0,786	55,8	85,12	14,51	0,37	15,5	413
15	290/300	0,786	60,0	85,02	14,46	0,52	12,5	374
Rückst.		0,799	64,0	85,24	14,56	0,20	14,9	560

Tabelle 4. Krackgatsch aus hochmolekularem Schaffgotsch-Paraffin, hydriert und in Fraktionen zerlegt.

Fraktion	Kp 15	d_{70}^{20}	E.P.	C	H	Diff. gegen 100%	+ Jodzehl
1	130/160	0,755	+ 7,8	84,31	14,77	- 0,92	9,7
2	160/170	0,757	15,4	84,45	14,71	0,84	6,5
3	170/180	0,759	20,7	84,52	14,71	0,77	5,8
4	180/190	0,761	23,5	84,84	14,74	0,42	5,2
5	190/200	0,763	26,0	84,91	14,75	0,34	4,3
6	200/210	0,764	28,8	85,10	14,81	0,09	4,1
7	210/220	0,766	31,5	85,04	14,74	0,19	4,2
8	220/230	0,768	36,0	84,82	14,62	0,56	3,9
9	230/240	0,772	41,0	85,09	14,58	0,33	3,8
10	240/250	0,774	44,6	85,10	14,55	0,35	3,4
11	250/260	0,776	48,2	84,79	14,65	0,56	3,4
12	260/270	0,778	51,0	84,92	14,56	0,52	3,2
13	270/280	0,780	53,4	84,94	14,60	0,46	3,2
14	280/290	0,782	55,2	85,16	14,47	0,37	3,0
15	290/300	0,784	59,0	84,97	14,61	0,42	3,3
Rückst.		0,789	61,6	85,07	14,44	0,49	10,0

Tabelle 5. Daten von n-Paraffinen¹⁾ und 1-n-Olefinen²⁾.

C-Atome	n-Paraffine		1-n-Olefine	
	E.P.	d^{70}	E.P.	d^{70}
16	18,13°	0,7405	+ 4,5°	0,7474
17	21,97	0,7442	11,0	0,7513
18	28,0	0,7484	18,0	0,7552
19	31,9	0,7521	24,0	0,7592
20	36,5	0,7556	30,0	0,7622
21	40,4	0,7586	35,5	0,7657
22	44,5	0,7614		
23	47,5	0,7641		
24	51,1	0,7665		
25	53,3	0,7692		
26	56,6	0,7702		
27	59,5	0,7726		
28	61,6	0,7738		
29	63,8	0,7757		
30	65,9	0,7771		
31	68,4	0,7794		
32	70,1	0,7804		
33	71,8	0,7801 ₇₂		

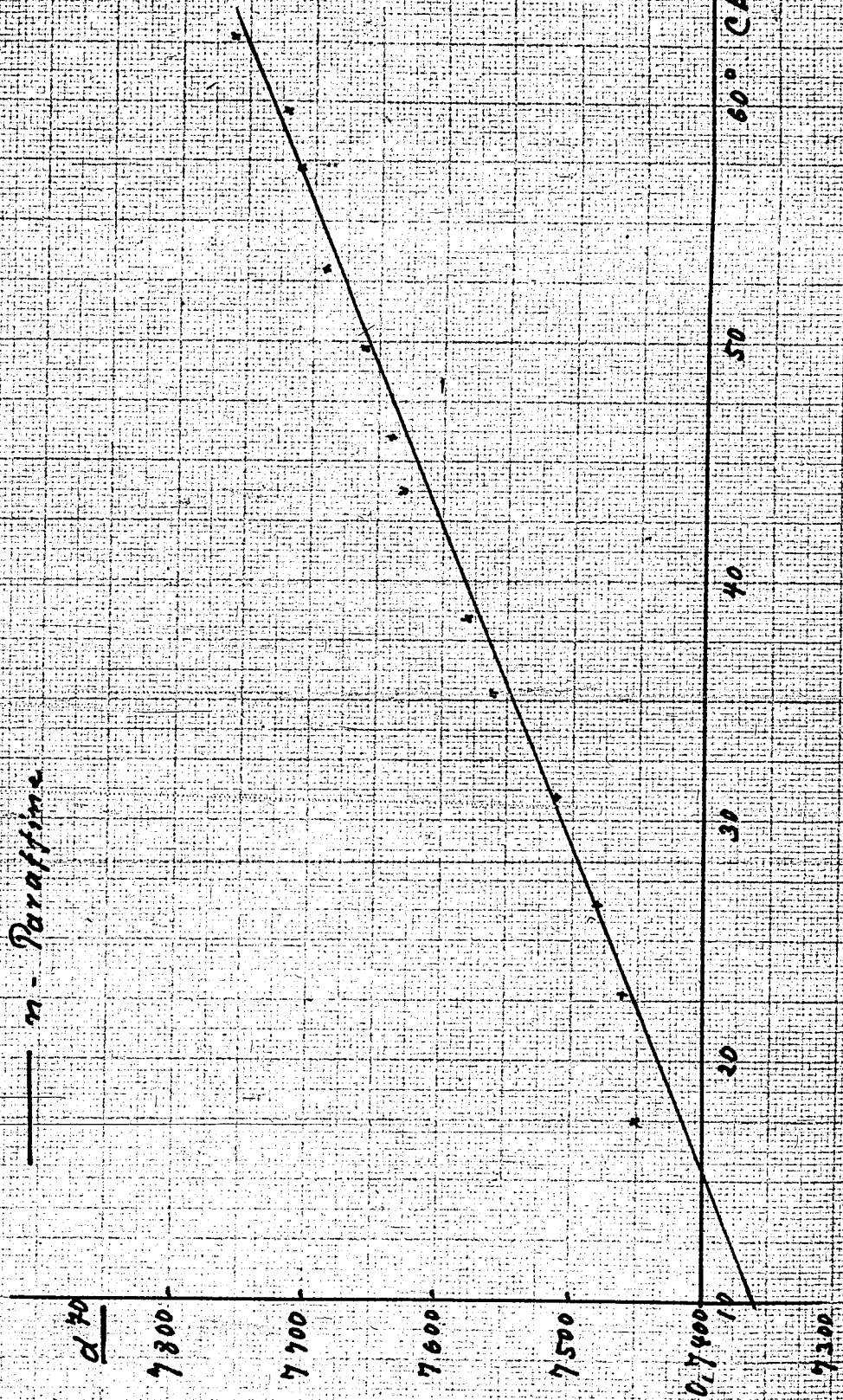
1) Nach Egloff, Physical Constants of Paraffin Hydrocarbons, Universal Oil Products Company.

2) Nach A.W.Schmidt, B.74, 1313 (1941), aus den Dichten für 20° mit den Temperatur-Koeffizienten norm. Paraffine aus Egloff umgerechnet.

Kurvenblatt 7

x x Destillationsgatsch aus Schaffgotsch - Mitteldruckparaffin, mit H_2SO_4 vorbehandelt u. in Fraktionen zerlegt.

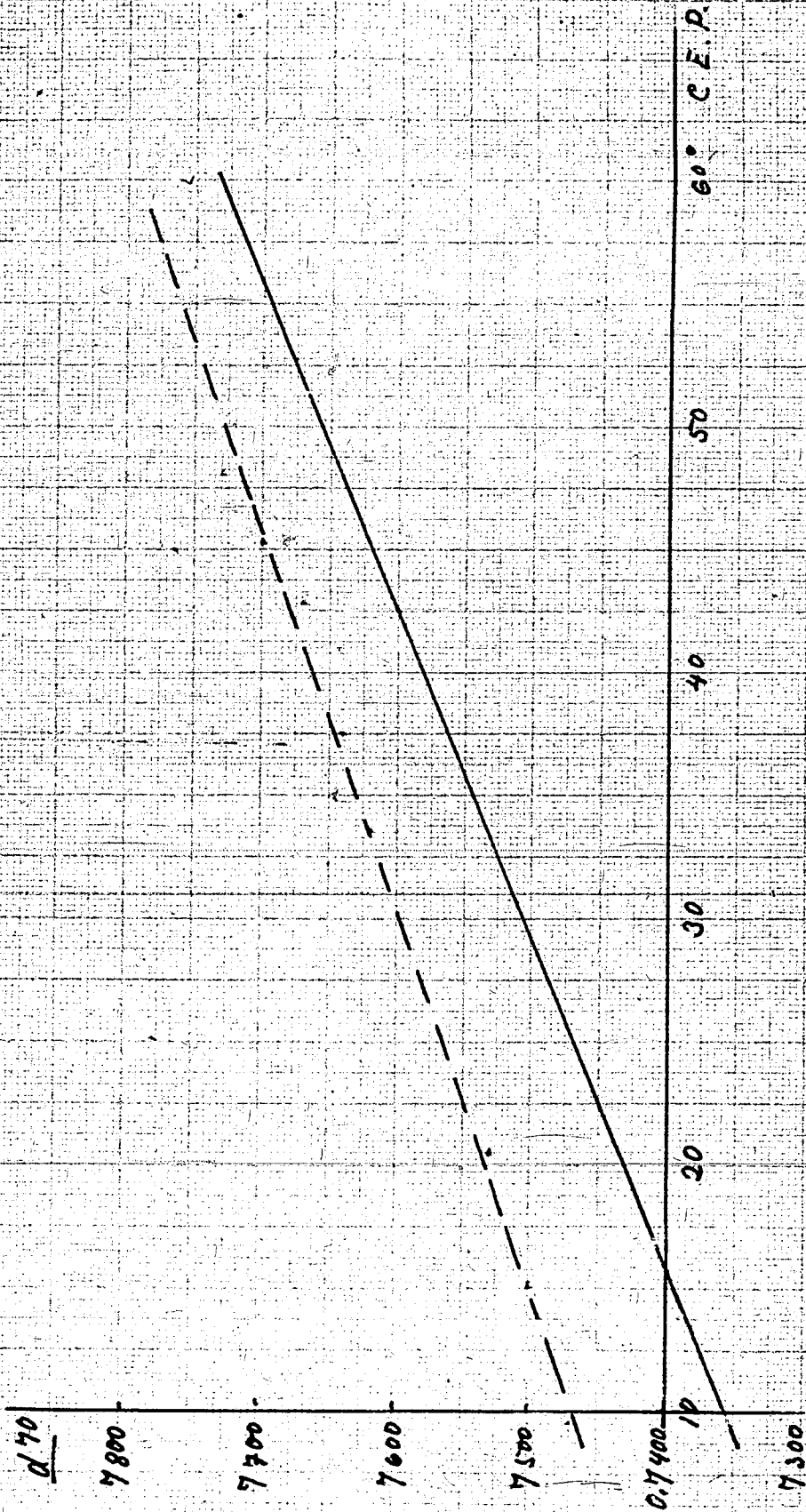
— n-Paraffine



Kurvenblatt 2.

--- Krackgatsch aus hochmolekularem Schaffgatsch-Paraffin, hydriert
mit H_2SO_4 behandelt u. in Fraktionen zerlegt.

— n-Paraffine

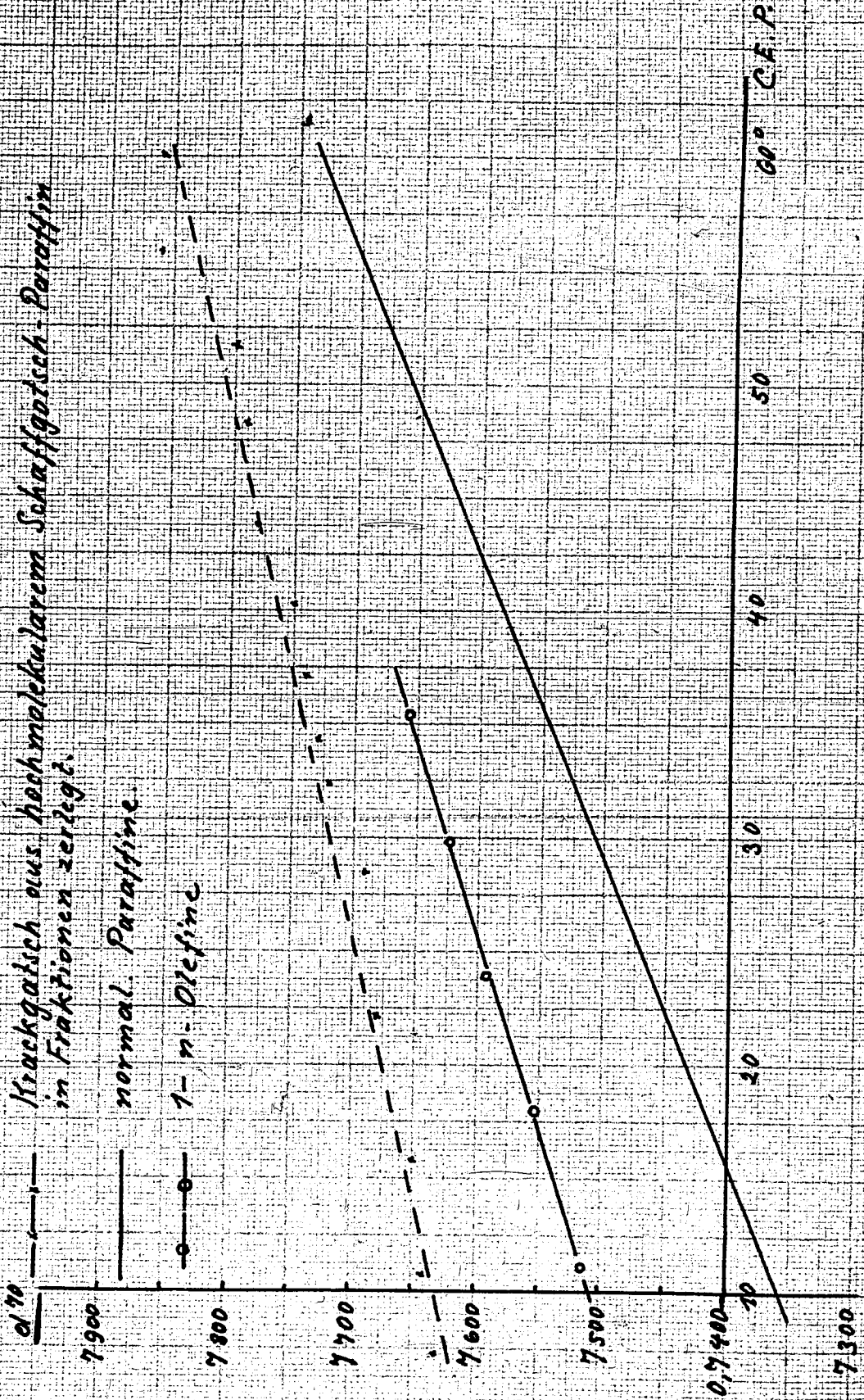


Kurvenblatt 3

Krackgatsch aus hochmolekularem Schaftgatsch-Paraffin
in Fraktionen zerlegt.

normal. Paraffine

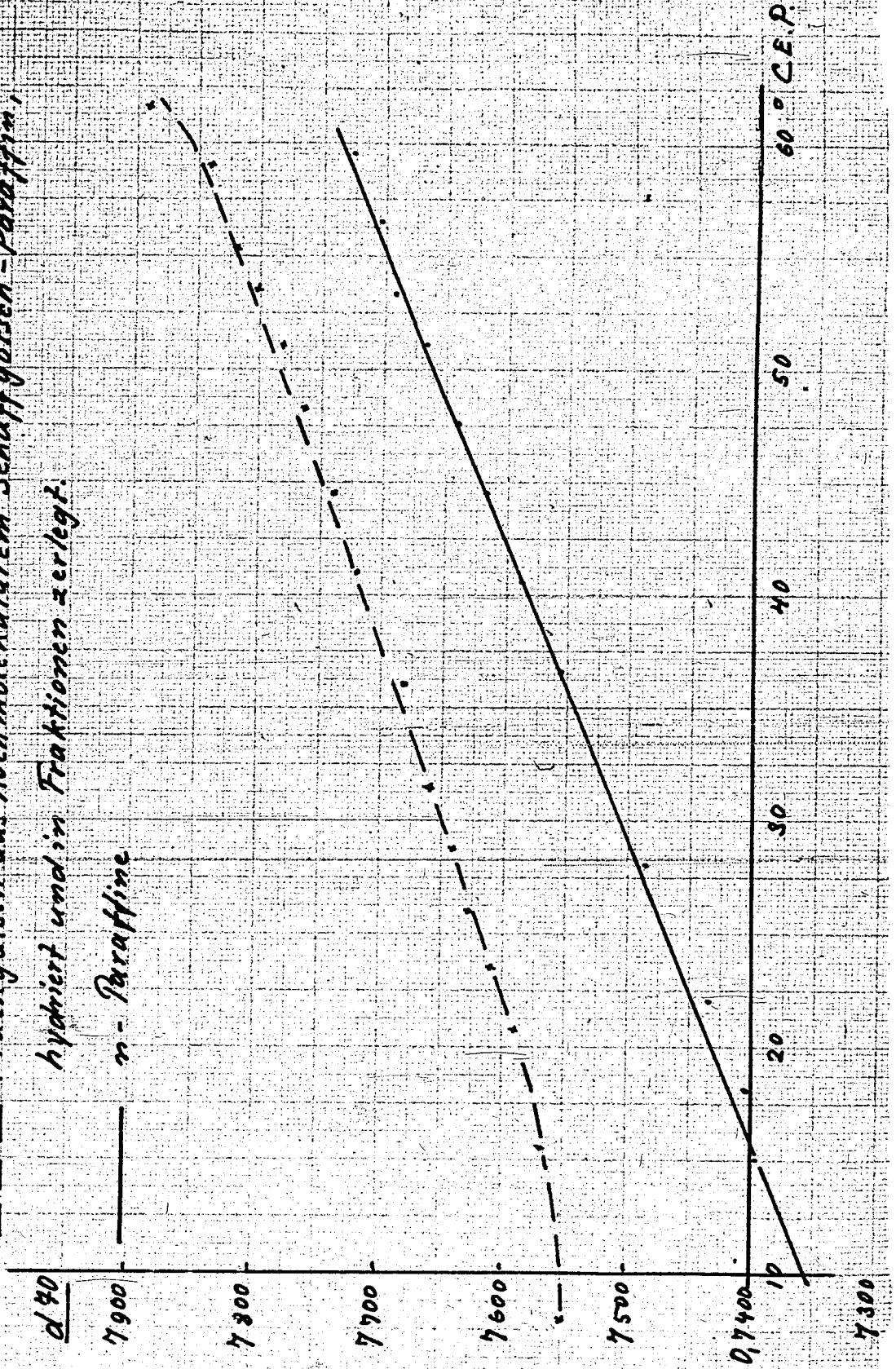
1-n-Olefine



Kurvenblatt 4

--- Krackgatsch aus hochmolekularem Schaffgölsch-Paraffin,
hydriert und in Fraktionen zerlegt.

— n-Paraffine



gez. G. Wietzel

Kracken von hochmolekularem Paraffin auf Oxydations-
gatsch.

In der Notiz vom 27.2.40 und in dem Journalauszug Nr. 242 vom 7.5.41 (Br.Nienburg) ist die Krackung synthetischen Makroparaffins verschiedener Herkunft schon kurz beschrieben worden. Dabei war in Laborversuchen die Krackung entweder durch eine krackende Destillation unter schwach vermindertem Druck oder bei Normaldruck durch Rieseln über V2A-Späne bewerkstelligt worden. Die Ausbeute an Oxydationsgatsch mit den Siedegrenzen 320 bis 450° lag bei etwa 70 % auf den Umsatz bezogen. Die Oxydationsergebnisse^{x)} bei einem solchen durch Kracken gewonnenen Gatsch waren - ob hydriert oder nicht hydriert - stets deutlich schlechter als bei der entsprechenden Gatschfraktion, wie man sie aus Mitteldruckparaffin ohne Kracken durch Destillation unter gutem Vakuum herausschneiden kann. Bei einem Mitteldruckparaffin der Ruhrchemie (Kobaltkontakt) wurden z.B. folgende Werte gefunden:

	Zeit	S.Z.	CO.Z.	Farbe
Gatsch aus Syntheseprodukten mit Siedegrenzen 320-450°	13	70	12	44
Krackgatsch aus den hochmol. Anteilen obigen Produktes	13	70	23	140
Krackgatsch hydriert	15	70	29	120

Dieser Befund machte es wahrscheinlich, daß "Destillationsgatsch" und "Krackgatsch" strukturell nicht identisch sind, daß vielmehr der Krackgatsch auch nach der Hydrierung Verbindungsklassen enthält, die sich auf die Güte des Oxydationsproduktes nachteilig auswirken. Es war deshalb wünschenswert, die Natur des Krackgatsches vergleichsweise mit dem Destillationsgatsch näher zu charakterisieren und gleichzeitig die Krackung unter ähnlichen Bedingungen zu fahren, wie sie für die Krackung von Paraffin auf Schmierölolefine technisch entwickelt worden sind. Zu diesem Zweck wurden von Herrn Dr.Baumeister

x) Die Oxydationsversuche wurden von Herrn Dr.Kürzinger durchgeführt.