

SELEKTIVITÄT DER HEPTAN-SPALTUNG BEI „SCHARFEN“ PYROLYSEBEDINGUNGEN

Ulrika KRÁLÍKOVÁ, Martin BAJUS und Jozef BAXA

*Lehrstuhl für Chemie und Technologie des Erdöls,
Slowakische Technische Hochschule, 812 37 Bratislava*

Eingegangen am 25. Juni 1985

Unter Bedingungen der „scharfen“ Pyrolyse wurde bei der Umwandlung von Heptan die Abhängigkeit der Hauptzerfallprodukte und der Koks menge von der Temperatur und der Verweilzeit untersucht. Die Zersetzung des Heptans erfolgte in einem Stahlrohrreaktor in Gegenwart von inerten Verdünnungsmitteln bei einem Druck von 0,1 MPa, im Temperaturbereich 700 bis 820°C und bei Verweilzeiten 0,02–0,7 s. Bei steigender Temperatur nimmt die Bildung von Methan, Wasserstoff und Koks zu, wobei die Bildung von Äthan nicht beeinflusst wird. Bis zu einer bestimmten Verweilzeit wird die Bildung der Alkene unterstützt. Ihre Überschreitung führt dann zu einer Abnahme der gebildeten Alkene. Ähnlich wie die Temperatur wirkt sich auch die Verlängerung der Verweilzeit auf die Bildung der angeführten Kohlenwasserstoffe aus.

In unserer vorhergegangenen Arbeit befassten wir uns ausführlich mit der Bestimmung der kinetischen Parameter der Wärmespaltung von Heptan und der Koks bildung unter Bedingungen der „scharfen“ Pyrolyse, welche durch hohe Reaktions temperatur, längere Verweilzeit (Pyrolyse ohne inertes Verdünnungsmittel) und ein vergrößertes Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Reaktors erreicht wurde¹. Wir haben festgestellt, dass die Heptan-Spaltung eine Reaktion erster Ordnung mit einem Frequenzfaktor $2,55 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und einer Aktivierungsenergie von 255 kJ mol^{-1} ist. Der Vergleich mit Versuchsdaten aus der Literatur^{2–6} zeigt, dass bei der „scharfen“ Pyrolyse die Heptan-Spaltung energetisch anspruchsvoller ist. Die Tatsache, dass die Koks bildung nicht von der Durchsatzmenge des Reaktanten, bzw. von der Verweilzeit abhängt, zeugt für einen entscheidenden Einfluss der inneren Reaktoroberfläche. Mit der Oberflächenqualität verändert sich auch die Koks bildungsgeschwindigkeit während des Versuches. Die kinetischen Parameter der Koks bildung, die mit nullter Reaktionsordnung vor sich geht, d.h. der Frequenz faktor $4,44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie 307 kJ mol^{-1} bestätigen unsere Annahmen.

Für das Studium des Mechanismus der Bildung von Kohlenstoffablagerungen bei der Kohlenwasserstoffpyrolyse ist die Kenntnis der kinetischen Parameter nicht ausreichend. Ein genauerer Einblick in den Prozess kann durch die Verfolgung der Bildung einzelner Pyrolyseprodukte gewonnen werden. In der Literatur begegnet man einem solchen Zutritt nur selten. Dieser Methodik bediente sich Bajus und

Mit.² bei dem Studium der Wärmespaltung des Heptans, allerdings bei „milden“ Pyrolysebedingungen und leitete aus den Ergebnissen den Mechanismus der Heptan-Spaltung ab. Die Mehrzahl der Autoren befasst sich jedoch nur mit kinetischen Aspekten der Koksbildung³⁻⁷. Untersucht wurde auch der Einfluss der Reaktionsbedingungen^{8,9} oder des Materials der Reaktorwand auf die Koksbildung^{10,11}. Die vorliegende Arbeit wurde unter Bedingungen der „scharfen“ Pyrolyse durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Pyrolyse des Heptans wurde in derselben Durchflussapparatur untersucht, die ausführlich in den vorhergegangenen Arbeiten beschrieben wurde^{3,12}. Die Spaltung verläuft in einem U-förmigen Stahlrohrreaktor, dessen Verhältnis der inneren Oberfläche zum Volumen des Reaktors S/V $6,66 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Das Heptan wurde von der Firma Lachema, Brno bezogen.

Die Versuche wurden im Temperaturbereich $700-820^\circ\text{C}$ bei einem Druck von 100 kPa und in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt. Der Heptandurchsatz betrug 5 bis 80 g h^{-1} . Die Experimente wurden 1 Stunde lang fortgeführt. Binnen dieser Zeit stabilisierte sich bei den meisten Versuchen die Koksbildung¹. Die gebildete Koksmenge wurde durch Wägung festgestellt. Gleichzeitig wurde auch die Bildung von Spaltgas verfolgt. Die Durchflussmenge des Spaltgases wurde durch mehrmalige Messung mit einem Blasendurchflussmesser verfolgt. Die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert².

RESULTATE

Bei der Spaltung von Heptan bilden sich als Hauptprodukte Alkene, wie auch kleine Mengen von Methan und Wasserstoff. Die Menge des entstandenen Spaltgases beträgt $30-80$ Masse-% der gesamten Produktenmenge. Die Bildung des Spaltgases hängt vor allem von der Temperatur und der Verweilzeit ab. Bei einer Temperatur von 700 und 730°C erhöht sich mit Verlängerung der Verweilzeit die Menge des Spaltgases. Ein Anstieg der Temperatur über 750°C bringt bei längeren Verweilzeiten ein Absinken der Spaltgasmenge mit sich (Abb. 1). Gleichzeitig erhöht sich auch die Koksmenge. Die mittlere Fehlergrenze bei der Bestimmung der Spaltgasausbeute liegt auf Grund von $30-40$ Messungen der Durchflussmenge bei 13% . Die mittlere relative Molmasse der gasförmigen Produkte bewegt sich im Bereich von 18 bis 28 .

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung dieser gasförmigen Produkte ist aus Tabelle I ersichtlich. Die Ergebnisse geben den Einfluss der Temperatur auf die Bildung der einzelnen Kohlenwasserstoffe bei ungefähr gleichen Verweilzeiten wieder. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Ausbeute der einzelnen Kohlenwasserstoffe von der Temperatur bei einer Verweilzeit um $0,15 \text{ s}$ (Abb. 2, 3) zeigt, dass bei Temperaturanstieg die Menge des sich bildenden Wasserstoffes und Methans anwächst, die Äthanmenge verändert sich nur unwesentlich. Ein anderer

TABELLE I
Qualitative und quantitative Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte bei der Heptan-Spaltung

	700	730	750	780	800	820
Temperatur, °C	700	730	750	780	800	820
α/V_R , cm ³	4,7	4,03	3,88	1,99	1,86	2,16
Verweilzeit, s	0,16	0,12	0,13	0,36	0,16	0,33
Umsatz, %	35,3	62,3	73,5	91,5	90,2	95,1
Menge des Spaltgases, Masse-%	16,8	51,75	66,1	79,9	80,1	87,6
vom Durchsatz						
Koksmenge, Masse-%	0,12	0,20	1,39	8,0	10,1	8,9
	Mol/100 Mol abreagierten Heptans					
Wasserstoff	22,26	45,22	53,18	109,89	94,81	113,33
Methan	31,65	50,31	51,39	81,60	94,60	111,19
Äthan	26,43	30,87	30,82	36,11	28,34	24,56
Äthylen	60,52	119,81	142,71	149,98	147,78	186,81
Propen	0,97	1,78	1,67	1,71	1,02	0,82
Propen	21,47	48,69	45,57	32,73	21,54	20,09
Propadien	—	—	—	—	—	0,30
Methylpropan	—	—	0,07	—	—	—
Butan	0,30	0,66	0,58	0,48	0,17	0,10
C ₄ -Alkene	—	0,02	0,05	0,03	0,06	0,15
1-Buten + Methylpropan	8,37	15,16	7,12	9,18	3,52	0,71
trans-2-Buten	0,18	1,02	0,66	1,01	0,48	0,32
cis-2-Buten	0,12	0,84	0,54	0,58	0,91	0,62
1,3-Butadien	0,84	5,99	4,57	8,43	6,40	3,65
1-Penten	1,04	3,07	3,07	1,18	0,35	0,07
2-Methyl-1-Buten	0,01	0,07	0,01	0,08	—	—
trans-2-Penten	0,03	0,35	0,30	0,23	0,10	0,01
cis-2-Penten	0,01	0,20	0,13	0,18	0,05	0,01
2-Methyl-2-Buten	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01
Isopren	0,02	0,24	0,17	0,21	0,17	0,07
Kohlenwasserstoffe C ₆ ⁺	0,21	1,39	1,16	1,29	0,41	0,12

^a Äquivalentes Reaktorvolumen.

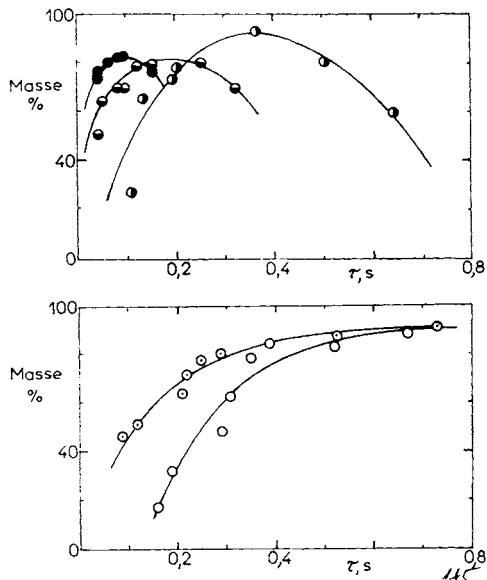


ABB. 1

Abhängigkeit der Ausbeute des Spaltgases bei der Heptan-Pyrolyse von der Verweilzeit bei 700°C ○, 730°C ⊙, 750°C ●, 780°C ⊖, 800°C ●

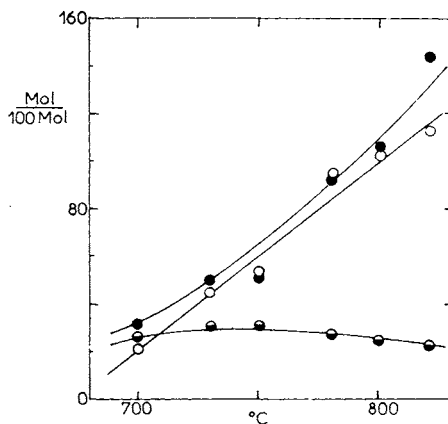


ABB. 2

Abhängigkeit der Wasserstoff- ○, Methan ●, Äthanausbeute ⊖ bei der Heptan-Pyrolyse von der Temperatur bei einer Verweilzeit von 0.15 s

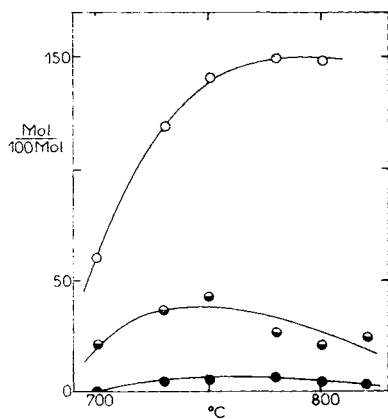


ABB. 3

Abhängigkeit der Äthylen- ○, Propen- ⊖, Butadienausbeute ● bei der Heptan-Spaltung von der Temperatur bei einer Verweilzeit von 0.15 s

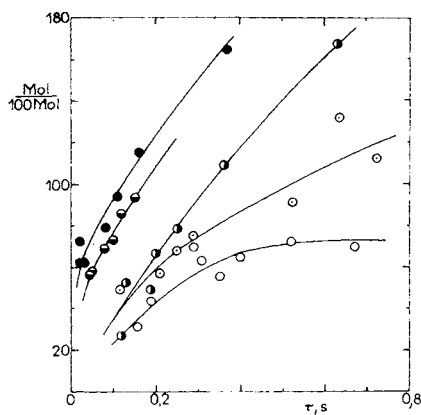


ABB. 4

Abhängigkeit der Methanbildung bei der Heptan-Spaltung von der Verweilzeit bei 700°C ○, 730°C ⊙, 750°C ●, 780°C ⊖, 800°C ●

Verlauf ergibt sich für die Alkene. Die Äthylenausbeute steigt an. Bei dem Propen bildet sich ein Maximum im Temperaturbereich um 730–750°C aus. Ein weiterer Temperaturanstieg verursacht ein Absinken der Propenausbeute. Die Bildung von 1,3-Butadien weist einen ähnlichen, aber nicht so markanten Verlauf wie bei Propen auf.

Bei dem Studium der Abhängigkeit der Ausbeute der sich bildenden Kohlenwasserstoffe von der Verweilzeit wird ein eindeutiger Verlauf im ganzen Temperaturbereich nur bei der Bildung von Methan und Wasserstoff beobachtet. Die Menge des sich bildenden Methans wächst bei Verlängerung der Verweilzeit an. Die Erhöhung der Temperatur fördert enorm seine Bildung (Abb. 4). Ein ähnlicher Verlauf wird auch bei der Bildung von Wasserstoff im oberen Temperaturbereich beobachtet. Für die Temperaturen 700°C und 730°C ist eine beträchtliche Streuung des Wasserstoffgehaltes ohne markante Änderungen charakteristisch (Abb. 5). Diese Streuung hängt nicht von den Fehlern der einzelnen Messungen ab, welche 15% sind. Im Bereich niedrigerer Temperaturen wird der Verlauf der Wasserstoffbildung von den Konkurrenzreaktionen, vor allem der Dehydrierungsreaktion beeinflusst.

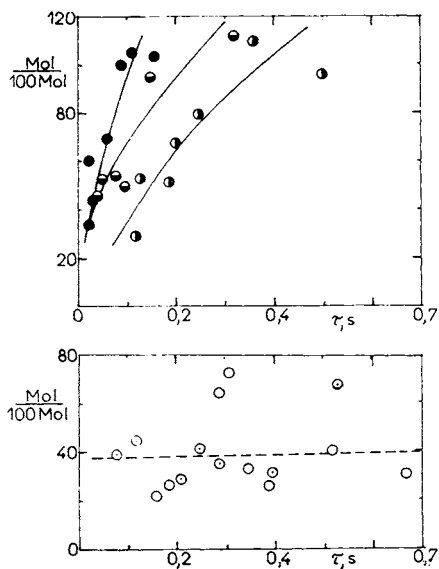


ABB. 5

Abhängigkeit der Wasserstoffbildung bei der Heptan-Spaltung von der Verweilzeit bei 700°C ○, 730°C ⊙, 750°C ●, 780°C ⊖, 800°C ●

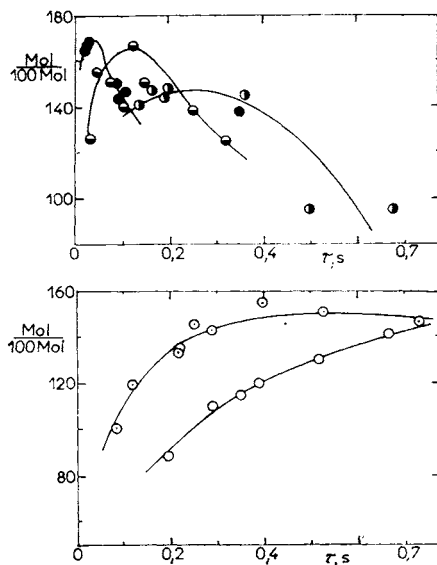


ABB. 6

Äthylen-Selektivität der Heptan-Spaltung bei 700°C ○, 730°C ⊙, 750°C ●, 780°C ⊖, 800°C ●

Der Verlauf dieser Reaktionen hängt von der katalytischen Aktivität der inneren Oberfläche des Reaktors ab, welche sich bei den einzelnen Experimenten in Abhängigkeit von der Grösse der gebildeten Koksschicht ändert.

Die Verweilszeitabhängigkeit der profilierenden Alkene, die bei den Temperaturen von 700 und 730°C gewonnen wurden, unterscheidet sich von denen, die bei höheren Temperaturen ermittelt wurden. Die Äthylen- und Propenmenge wächst bei Temperaturen von 700–730°C mit Verlängerung der Verweilszeit (Abb. 6, 7) an. Bei höheren Temperaturen von 750–820°C bildet sich bei kürzeren Verweilszeiten ein Maximum aus. Mit Verlängerung der Verweilszeit sinkt die Äthylenausbeute ab.

Die Ausbeute von Propen sinkt bei höheren Temperaturen im ganzen Bereich. Eine ähnliche Abhängigkeit wie bei Äthylen wurde auch bei 1,3-Butadien festgestellt (Abb. 8).

Bei der Pyrolyse entstehen neben gasförmigen auch flüssige Produkte, welche im Kühlsystem bei -18°C kondensieren. Bei der „scharfen“ Pyrolyse von Heptan wird in den meisten Fällen keine Spaltflüssigkeit gewonnen, oder ihre Menge ist nur sehr gering. Die Spaltflüssigkeit, die unter mildereren Bedingungen (Temperatur

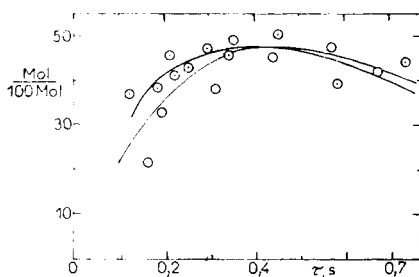
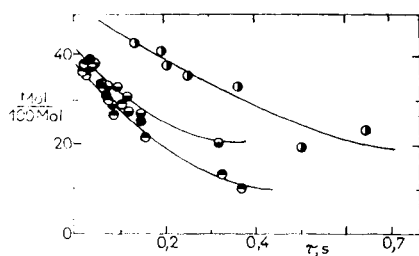


ABB. 7

Abhängigkeit der Propenbildung bei der Heptan-Spaltung von der Verweilszeit bei 700°C ○, 730°C ⊙, 750°C ⊚, 780°C ⊛, 800°C ⊜, 820°C ●

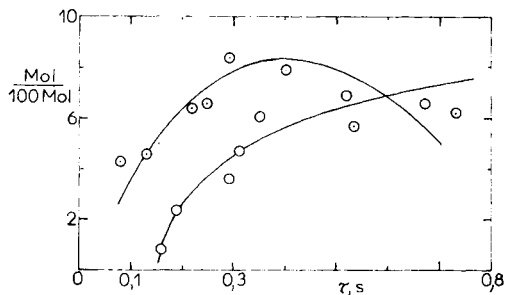
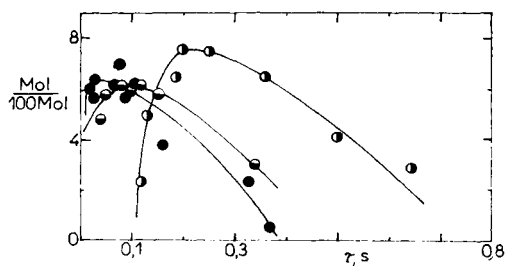


ABB. 8

Abhängigkeit der 1,3-Butadienausbeute bei der Heptan-Spaltung von der Verweilszeit bei 700°C ○, 730°C ⊙, 750°C ⊚, 780°C ⊛, 800°C ⊜, 820°C ●

700°C und Verweilzeit kürzen als 0,3 s) gebildet wurde, enthält 96–98 Masse-% des nichtabreagierten Heptans.

DISKUSSION

Neben der Wärmespaltung des Heptans als Hauptprozesses spielt sich auch noch eine ganze Reihe weiterer primärer und sekundärer Reaktionen ab. Auf Grund der angesammelten Ergebnisse setzen wir voraus, dass bei niedrigen Temperaturen (700–730°C) Spaltreaktionen unter Bildung von Alkenen (Äthylen, Propen, Butene, Pentene u.a.) und leichten Alkanen (Methan, Äthan) bevorzugt werden. Unter milderer Bedingungen verläuft die Pyrolyse in der Richtung, die auf Abb. 9 durch die waagrechten Linien a, b₁, b₂ veranschaulicht ist. Das Heptan spaltet sich durch primäre Kettenreaktionen. Aus den anfallenden Radikalen C₁–C₇ bilden sich in der Schlussphase Olefine und leichte Alkane. Ein solcher Ablauf ist im Detail in der Arbeit von Bajus und Mit.² beschrieben. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen

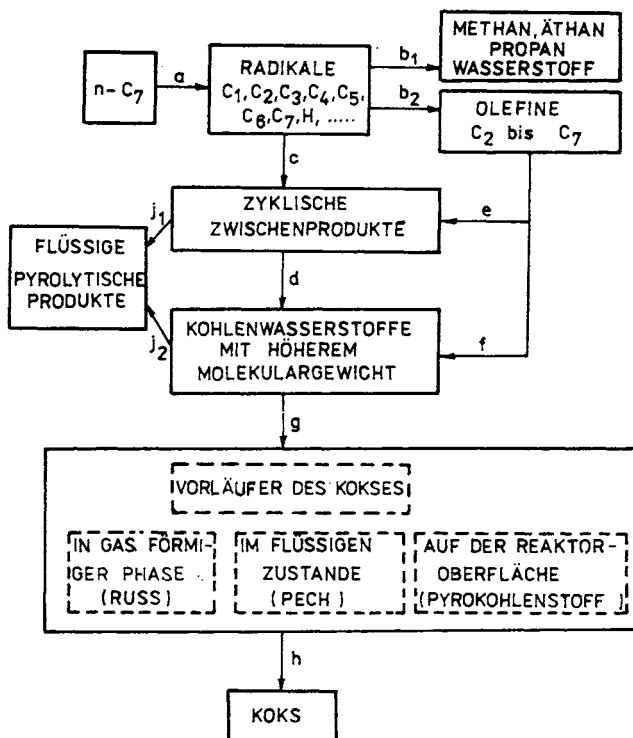
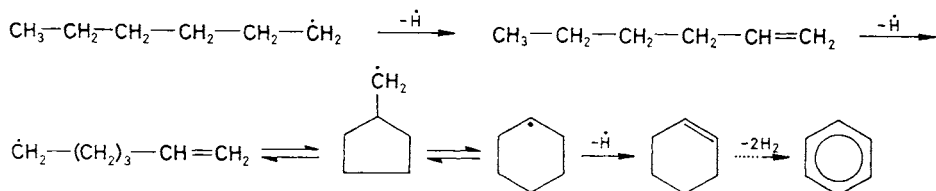


ABB. 9

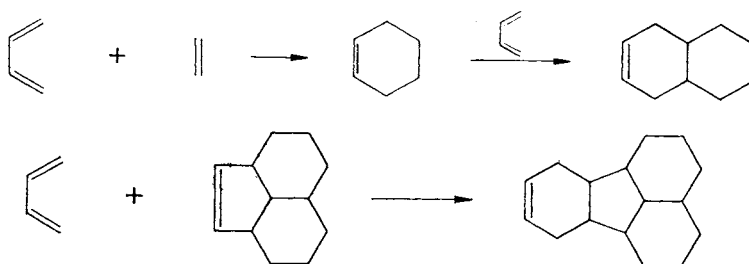
Schema der Heptan-Spaltung

(700, 730°C) ist der Anteil der sekundären Reaktion minimal. Zyklische bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe als Zwischenprodukte der Koksbildung können aus grösseren ungesättigten freien Radikalen C₅, C₆, C₇ durch Zyklisierungs-, Isomerisierungs- und folgende Dehydrierungsreaktionen entstehen (c):



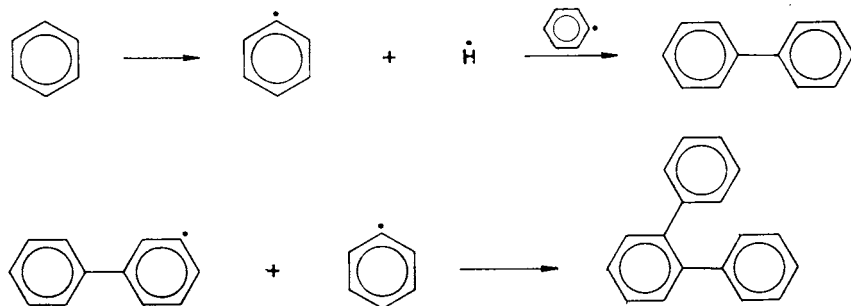
Bei einer Erhöhung der Pyrolyseschärfe (Temperaturen über 750°C) und bei kurzen Verweilzeiten kommt es zur Heptan-Spaltung, wobei sich Alkene bilden (b₂). Eine weitere Erhöhung der Verweilzeit bringt eine Intensivierung sekundärer Reaktionen mit sich, wobei sich hauptsächlich Reaktionszwischenprodukte aus Olefinen entweder durch die Diels-Alder Reaktion (e) oder durch die Polymerisations- und Dehydrozyklisierungsreaktionen bilden (f). Die gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe verändern sich durch die Polymerisation zu Kohlenwasserstoffen mit höheren Molmassen (d). Aus den hochmolekularen Anteilen, die wahrscheinlich aromatischer Beschaffenheit sind, bilden sich Koks vorläufer (g). In gasförmiger Phase bildet sich Russ. Das hochmolekulare Pech, welches bei hoher Temperatur in flüssiger Form anfällt, erstarrt auf der inneren Oberfläche des Rohres in kühleren Teilen des Reaktors. Durch den katalytischen Einfluss der Reaktorwand entsteht Pyrokohlenstoff. Alle diese drei Komponenten führen im Endeffekt zu Koks.

In den Arbeiten mehrerer Autoren^{13,14} wird angeführt, dass der Koks Anteile mit hoher Molmasse enthält, welche aus hochmolekularen Aromaten besteht. Bei der Heptan-Spaltung kann angenommen werden, dass sich Cycloalkene und Aromate hauptsächlich aus Alkenen durch Reaktionen vom Diels-Alder-Typ bilden:



Dies hängt wahrscheinlich mit dem Absinken der Ausbeute an Äthylen, Propen und Butadien zusammen, das bei schärferen Pyrolysebedingungen beobachtet wird.

In der weiteren Phase verläuft ein Komplex von Reaktionen, wobei es zur Dehydrierung der Zykloalkene unter Bildung von zyklischen Kohlenwasserstoffen mit aromatischem Charakter kommt, die sich in Multiphenyle folgender Typen umwandeln können:



Bei diesen Reaktionen kommt es zur Abspaltung des Wasserstoffes, was sich durch eine beträchtliche Erhöhung seines Gehaltes in den Produkten bemerkbar macht. Gleichzeitig steigt auch der prozentuale Anteil des sich bildenden Kokes an.

Bei dem Studium der Koksbildung bei der Heptan-Spaltung kann vorausgesetzt werden, dass Hauptanteil des Kokes der Pyrokohlenstoff ist, der sich durch die Reaktion der Pyrolyseprodukte mit aktiven Zentren an der Reaktoroberfläche bildet. Demzufolge ist die Geschwindigkeit der Koksbildung im Anfangsstadium der Pyrolyse am höchsten und sie verringert sich allmählich mit der Zeit. Dies hängt mit der Bedeckung der aktiven Zentren der Metalloberfläche mit einer Kohlenstoffschicht zusammen. Die gebildete Koks menge hängt von den Eigenschaften der Reaktorwand ab. Auf die katalytische Wirkung der inneren Reaktoren oberfläche deutet auch die konstante Koks bildungsgeschwindigkeit, ohne Rücksicht auf die Durchsatzmenge des Reaktanten, hin.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Bei niedrigeren Temperaturen (700–730°C) spielen sich vor allem primäre Spaltreaktionen unter Entstehung von Alkenen und leichten Alkanen ab. Sekundäre Reaktionen laufen unter den Bedingungen einer milderen Pyrolyse nur minimal ab, womit auch die geringe Bildung von Pyrokohlenstoff zusammenhängt.

Die Erhöhung der Pyrolyseschärfe bringt eine Intensivierung der sekundären Reaktionsumwandlungen mit sich. Durch Polymerisations-, Dehydrierungs- und Polykondensationsreaktionen bilden sich aus den anfallenden Radikalen und Alkenen Zwischenprodukte zyklischen Charakters (Polyaromate) mit einer hohen Molmasse, aus welchen sich dann weiter Koks bildet. Dies steht im Einklang mit der Feststellung, dass es bei einer intensiven Verkoksung zu einem Absinken der Ausbeute

an Äthylen, Propen und Butadien und zu einer Erhöhung des Wasserstoffgehaltes kommt.

LITERATUR

1. Králíková U., Bajus M., Baxa J.: diese Zeitschrift 51, 2553 (1986).
2. Bajus M., Veselý V., Leclercq P. A., Rijks J. A.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 18, 30 (1979).
3. Illes V., Welther K., Pleszkatz I.: *Acta Chim.* 78, 357 (1973).
4. Appelby W. G., Avery W. H., Meerboth W. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2279 (1947).
5. Ivanus G., Pop G., Damian G.: *Rev. Chim.* 34, 108 (1983).
6. Ivanus G., Pop G., Damian G.: *Rev. Chim.* 34, 197 (1983).
7. Ionescu M. I., Iosif I., Bozesamu M., Pop G.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 264, 1209 (1983).
8. Kopinke D. F., Porzel E., Bach G., Zimmerman G.: *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie*, 34, 204 (1981).
9. Sundaram K. M., Froment G. F.: *Chem. Eng. Sci.* 34, 635 (1979).
10. Starshov I. M., Ivanova G. Ja., Paimuchin P. P.: *Neftepererabotka Neftechim.* 2, 67, (1974).
11. Tamai Y., Nishiyama Y.: *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 12, 16 (1970).
12. Bajus M., Veselý V.: diese Zeitschrift 45, 238 (1980).
13. Thompson B. H., Broojs C. T.: *An. Chem. Soc., 165th Natl. Meet., Dallas, Texas* 1973.
14. Albright L. F., Mc Connell CH. F.: *Thermal Hydrocarbon Chemistry*, p. 205, American Chemical Society, Washington D.C. 1979.