

3042-78
3040

3	780000894	3042
<u>Mrs. Eise</u>		
<u>Katal. Tischbein (reiner)</u> <u>Leinwandstoff</u>		
Cot. 30/40w		

J. 3042

780000895

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe No 219
B. Nr. 458/44 *h*

Leuna Werke, Juni 1944

Dr. Weise

Katalytisches Cracken reiner Kohlenwasserstoffe

Wa.

780000896

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Einleitung, Problemstellung	3
A) Präparativer Teil (Herstellung der Ausgangsstoffe)	4
B) Analytischer Teil	6
1. Untersuchung der gasförmigen Spaltprodukte	6
2. Identifizierung der im Benzin-Siedebereich siedenden Kohlenwasserstoffe	7
3. Untersuchung der über dem Benzinsiedebereich siedenden Spaltprodukte und Koksbestimmung	9
C) Ausführung und Beschreibung der Versuche	10
I. Apparatur und Reaktionsbedingungen	10
II. Spaltversuche	10
a) Paraffine	10
b) Olefine	11
c) Aromaten	12
d) Naphthene	13
D) Diskussion der Versuchsergebnisse	15
E) Zusammenfassung	16
Tabellen (1 - 15)	
Destillationskurven der Crackbenzine (Bild 1 - 11)	

Einleitung

Problemstellung

Die Herstellung von Benzin aus Mittelölen nach dem katalytischen Crackverfahren beruht bekanntlich auf einem recht komplexen Reaktionsmechanismus. Neben dem Bruch von C-C-Bindungen treten Dehydrierungen der im Ausgangsöl vorhandenen cyclischen Verbindungen zu Aromaten auf; ferner können primär gebildete Spaltstücke auf Olefine alkylierend wirken, oder aber die Olefine polymerisieren sich zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen. Schließlich ist neben der Isomerisierung noch die Cyclisierungsreaktion zu nennen. Welche von den angeführten Nebenreaktionen überwiegt, hängt bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen von der Zusammensetzung des Ausgangsöles ab. Die Mineral- und Syntheseöle stellen ein Gemisch unendlich vieler Kohlenwasserstoffe dar, sodaß auch bei vollständiger Erfassung der Crackprodukte eine Aussage über den Reaktionsmechanismus ausgeschlossen ist. Einen Einblick in den Reaktionsverlauf gewinnt man nur dann, wenn man von reinen Kohlenwasserstoffen ausgeht.

Der vorliegenden Arbeit liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Reihe reiner Kohlenwasserstoffe auf ihre Spaltbarkeit zu untersuchen und dadurch einen Beitrag zur Klärung des katalytischen Crackprozesses zu liefern. Bei der Auswahl der Crackbedingungen und des Katalysators sollen frühere Versuchsergebnisse der katalytischen Mittelölspaltung berücksichtigt werden. Es wird auf eine Fahrweise Wert gelegt, bei der die bisher günstigsten Crackergebnisse erzielt worden sind. Unter diesen optimalen Bedingungen sollen sämtliche Spaltversuche durchgeführt werden. Dadurch ist ein direkter Vergleich der Crackergebnisse möglich, und es lassen sich Rückschlüsse auf die Spaltbarkeit von Ölen machen, deren Zusammensetzung annähernd bekannt ist. Reaktionskinetische und thermodynamische Betrachtungen sollen weniger in den Vordergrund der Untersuchungen gestellt werden, sondern es interessiert hauptsächlich das Spaltverhalten reiner Kohlenwasserstoffe im Hinblick auf den technischen Prozeß mit dem besonderen Ziel, durch weitgehende Analyse der Reaktionsprodukte Aussagen über die Hauptspalttrichtung und über die dabei auftretenden Neben- und Sekundärreaktionen, wie Dehydrierung, Cyclisierung, Alkylierung und Polymerisation machen zu können.

Bei der Auswahl der Ausgangsstoffe werden solche Verbindungen ausgeschlossen, deren Herstellung mit allzu zeitraubenden präparativen Arbeiten verbunden ist. Da ca. 1 Liter Produkt zur Durchführung eines Versuches erforderlich ist, ist die Produktbeschaffung teilweise mit Schwierigkeiten verbunden. Es werden fast nur solche Stoffe untersucht, die im Mittelölsiedebereich liegen und Bestandteile der Mineral- oder Syntheseöle sein könnten und die als charakteristische Vertreter bestimmter Kohlenwasserstoffklassen anzusprechen sind. Liegen einmal die Versuchsergebnisse einer Reihe derartiger Verbindungen vor, lassen sich dann Schlüsse auf das Spaltverhalten ähnlich gebauter Verbindungen ziehen.

780000898

A) Präparativer Teil

Herstellung der Ausgangsstoffe

Ganz allgemein ist zu sagen, daß die rektifizierende Destillation der Ausgangsstoffe in 1 1/2 m hohen mit Füllkörpern versehenen Kolonnen unter Atmosphärendruck erfolgte. Über 210° siedende Stoffe wurden in Widmer- oder in 30 cm hohen Füllkörperkolonnen im Vakuum destilliert. Die in den Klammern stehenden analytischen Daten sind entnommen: Egloff (x) (Phys. Const. of Hydrocarbons), Ward (xx) (Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. Vol. 10, Nr. 10), Beilstein (xxx).

n-Dekan

Aus einer im Siedebereich des n-Dekans liegenden Kogasinfraktion wurde eine 1-Grad-Fraktion herausgeschnitten, welche folgende physikalische Konstanten aufwies:

$$\begin{array}{ll} d_{20} = 0,732 (0,732)^x & \text{Sdp.} = 173/174^\circ (174^\circ)^x \\ \text{A.P.} = 77,5 & n_D^{20} = 1,4130 (1,4120)^x \end{array}$$

n-Heptadekan

Der Kohlenwasserstoff wurde durch fraktionierte Destillation aus technischem Cetan erhalten.

$$\begin{array}{ll} d_{20} = (0,778) (0,778)^{xx} & \text{Sdp.} = 300 - 310^\circ (303^\circ)^{xx} \\ \text{A.P.} = 99,0 & n_D^{20} = 1,4370 (1,4374)^{xx} \end{array}$$

iso-Dodekan

Aus dem bei der Herstellung von iso-Oktan durch Polymerisation von Butylen entstehenden höhersiedenden Rückstand wurde ein verzweigter Kohlenwasserstoff mit 12 Kohlenstoffatomen herausgeschnitten.

$$\begin{array}{ll} d_{20} = 0,758 & \text{Sdp.} = 186 - 195^\circ \\ \text{A.P.} = 82,3 & n_D^{20} = 1,4257 \end{array}$$

n-Decen

Als Ausgangsprodukt diente ein im C₁₀-Bereich liegender Synol-Alkohol, der durch Dehydratisierung über Tonerde bei 300°C in das entsprechende Olefin übergeführt wurde. Die nachfolgende Rektifikation ergab einen in Bezug auf die Lage der Doppelbindung nicht ganz einheitlichen Kohlenwasserstoff mit folgenden Daten:

$$\begin{array}{ll} d_{20} = 0,745 (0,743)^x & \text{Sdp.} = 166 - 175^\circ 1) (171^\circ)^x \\ \text{Br.Z.} = 115 (\text{theor. } 114) & n_D^{20} = 1,4260 (1,4217)^x \end{array}$$

1) Die Hauptmenge siedete bei 169 - 172°C.

n-Ceten

Die Herstellung erfolgte analog der des n-Decens aus Cetylalkohol.

$$\begin{array}{ll} d_{20} = 0,784 (0,781)^{xx} & \text{Sdp.} = 280 - 281^\circ (274^\circ)^{xx} \\ \text{Br.Z.} = 70,0 (\text{theor. } 71) & n_D^{20} = 1,4445 (1,4419)^{xx} \end{array}$$

Xylol

Als Ausgangsmaterial diente der bei der Toluolherstellung anfallende höhersiedende Witolrückstand, aus dem eine zwischen 136 - 145° siedende Xylolfraction herausgeschnitten wurde. Dem Siedeverlauf zufolge dürfte ein Gemisch der 3 isomeren Xylolverbindungen vorliegen.

Durol

Es wurde das handelsübliche Produkt verwendet.

Smp. = 79° (79°)^{xxx} Sdp. = 194° (194°)^{xxx}

sec. Amylbenzol (β-Phenylpentan)

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem bei der Alkylierung von Benzol mit Isobutylöl erhaltenen über 165° siedenden Rückstand durch fraktionierte Destillation isoliert

$d_{20} = 0,865 (0,862)^{xx}$ Sdp. 191/193° (193°)^{xx}
 $n_D^{20} = 1,4910 (1,4906)^{xx}$

Diphenyl

Als Einspritzprodukt diente das übliche Handelsprodukt.

Smp. = 70° (70°)^{xxx} Sdp. = 254° (255°)^{xxx}

Diphenylmethan

Die Herstellung des Ausgangsstoffes erfolgte nach Friedel-Crafts aus Benzylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Das Molverhältnis Benzylchlorid zu wasserfreiem Aluminiumchlorid betrug 3 : 1). Das im Überschuß angewandte Benzol diente gleichzeitig als Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur lag zwischen + 5 und + 10°C. Die Ausbeute an Diphenylmethan betrug ca. 70 % der Theorie.

Smp. = 26° (26°)^{xxx} Sdp. = 260/262° (261°)^{xxx}

β-Methylnaphthalin

Das Handelsprodukt enthielt außer der isomeren β-Verbindung noch Verunreinigungen in Form von Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure und einer rektifizierenden Destillation über Natrium wurde es weitgehend gereinigt.

$d_{20} = 1,004 (1,0005)^{xxx}$ Sdp. = 240 - 243° (241°)^{xxx}

Tetralin

Nach der Rektifikation wies das Tetralin des Handels folgende physikalische Daten auf:

$d_{20} = 0,973 (0,971)^{xxx}$ Sdp. = 205 - 207° (206°)^{xxx}
 $n_D^{20} = 1,5438 (1,545/17,8°)^{xxx}$

iso-Amylcyclohexan

Das vorher erwähnte sec. Amylbenzol wurde über einen Nickel-Wolframsulfid-Kontakt (3076) bei einem Wasserstoffdruck von 200 atü und 300°C in die hydroaromatische Verbindung übergeführt. Nach der Rektifikation wies das aromatenfreie Produkt folgende physikalische Konstanten auf.

$d_{20} = 0,817$ Sdp. = 195 - 198°
 $n_D^{20} = 1,4500$

780000900

Dicyclohexyl

Die Herstellung erfolgte durch Hydrierung von Diphenyl über Kontakt 58/2 (Wolfram-Nickelsulfid) bei 200 atü und 300°C. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Benzol und Cyclohexan. Der durch Destillation gereinigte Kohlenwasserstoff wurde zur Abtrennung geringer Mengen Aromaten mit conc. Schwefelsäure unter Eiskühlung ausgeschüttelt und redestilliert.

$d_{20} = 0,885 (0,885)^x$
A.P. = 46,3

Sdp. = 233 - 236° (234°)^x
 $n_{D,20} = 1,4800 (1,4796)^x$

Dicyclohexylmethan

Als Ausgangsstoff diente das Diphenylmethan. Die Hydrierung und Reindarstellung erfolgte wie beim Dicyclohexyl.

$d_{20} = 0,876 (0,8766)^x$
A.P. = 66,6

Sdp. = 250 - 253° (251,5)^x
 $n_{D,20} = 1,4763 (1,4755)^x$

Dekalin

Es wurde das handelsübliche Produkt verwendet.

$d_{20} = 0,880 (0,877)^{xxx}$

Sdp. = 185 - 190° (187 - 188°)^{xxx}

B) Analytischer Teil

Eine Aussage über den Hauptreaktionsverlauf und die spezifische Wirkung des Kontaktes beim katalytischen Crackprozeß ist nur dann möglich, wenn auf eine weitgehende Identifizierung der Crackprodukte Wert gelegt wird. Würde man sich bei der Aufarbeitung der Spaltprodukte nur auf die sonst übliche Trennung in gasförmige Anteile, Benzin und nicht umgesetztes Mittelöl beschränken, und die flüssigen Aggregate durch Bestimmung der Kohlenwasserstoffklassen charakterisieren, dann wäre auf Grund dieser Ergebnisse ein tieferer Einblick in den Reaktionsmechanismus unmöglich. Diese Erkenntnis war auch bestimmend für die angewandten Untersuchungsmethoden, die zum Ziel hatten, nach Möglichkeit sämtliche Kohlenwasserstoffe zu erfassen. Bis zu welchem Grad diese Aufgabe gelöst werden kann, und welche Fehlerquellen die Analysemethoden einschließen, soll an späterer Stelle dargelegt werden.

1. Untersuchung der gasförmigen Spaltprodukte

Aus den bei Raumtemperatur gasförmigen Spaltprodukten werden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff die schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffe verflüssigt und vom unkondensierbaren Gas abgetrennt. Das aus Wasserstoff, Methan, Äthan und Inertgas bestehende Gemisch wird nach Drehschmidt analysiert. Die Bestimmung des Äthylens erfolgt durch Bromabsorption.

Das kondensierbare Crackgas und die bei der Stabilisation des flüssigen Anfalls anfallende Tiefkühlung werden vereinigt und durch Destillation an einer Leunakolonne in eine C₂-, C₃-, nC₄- und iC₄-Fraktion zerlegt, deren Olefingehalt jeweils durch Bromabsorption bestimmt wird. Das Verhältnis von n-Butylen zu iso-Butylen kann hierbei nicht ermittelt werden. Der zum größten Teil aus Pentanen bestehende Destillationsrückstand wird mit der Benzinfraktion vereinigt.

2. Identifizierung der im Benzin-Siedebereich siedenden Kohlenwasserstoffe

Es ist vorausszuschicken, daß nach der Stabilisation des flüssigen Anfalls das Benzin an einer $1 \frac{1}{2}$ m hohen Füllkörperkolonne bis zum Siedebeginn des Ausgangsstoffes herausgeschnitten wird. Im allgemeinen lassen sich in dieser Kolonne bei Destillation unter Normaldruck Übergangstemperaturen von nur ca. 200°C erreichen. Liegen die Siedepunkte der Ausgangsstoffe höher, dann muß die Fraktionierung des höhersiedenden Rückstandes in geeigneteren Kolonnen erfolgen.

Voraussetzung für die Erfassung der Kohlenwasserstoffe im Benzin ist eine weitgehende Fraktionierung in einer gut trennenden analytischen Kolonne. Es wird die von Jantzen entwickelte Spiralrohrkolonne (12 m Rohrlänge und $1 \frac{1}{2}$ m Kolonnenhöhe) verwendet. Der Ansatz beträgt $300 - 400 \text{ cm}^3$, die Destillatannahme $3 - 4 \text{ cm}^3$ pro Stunde bei einem Rücklauf von einem Tropfen pro Sekunde. Die Wahl der Schnittpunkte richtet sich nach den im Gemisch vorhandenen Kohlenwasserstoffen. Durchschnittlich werden bis 185°C 50 Fraktionen abgenommen. Da vor der Destillation von einer Abtrennung der Olefine und Aromaten abgesehen wird, enthalten die abgenommenen Fraktionen gewöhnlich noch Olefine und die höhersiedenden auch noch Aromaten. Eine Ausnahme bildet der Spaltversuch mit Dekalin, bei dem die Aromaten und Olefine durch eine SO_2 -Extraktion entfernt werden. Bei den Spaltversuchen mit naphthenischen Kohlenwasserstoffen gestaltet sich die Auswertung der über 70°C siedenden Fraktionen insofern schwierig, als mit der Anwesenheit von Verbindungen sämtlicher 4 Kohlenwasserstoffklassen gerechnet werden mußte. Die Bestimmung des Verzweigungsgrades ist dann meistens nicht mehr möglich. Es soll nun im einzelnen auf die Identifizierung der Fraktionen eingegangen werden.

Olefinbestimmung

Da in den meisten Fällen mit der Anwesenheit von Olefinen zu rechnen ist, wird von jeder Fraktion die Bromzahl nach Winkler bestimmt und hieraus mit Hilfe des Molgewichtes der Prozentgehalt an Olefinen nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Gew.}\% \text{ Olefine} = \frac{\text{Br.Z.} \times \text{Molgew.}}{160}$$

Identifizierung eines aus zwei Komponenten bestehenden Gemisches

Die Bestimmung des Reinheitsgrades einer Fraktion erfolgt durch den Siedepunkt und den Brechungsindex. Zeigt der letztere eine geringe Abweichung von dem Refraktionswert des zu erwartenden reinen Stoffes, ist mindestens mit der Anwesenheit einer zweiten Komponente zu rechnen. Liegt ein solches 2-Stoffgemisch vor, dann kann aus den Refraktionen der beiden zu erwartenden reinen Kohlenwasserstoffe und der experimentell bestimmten Refraktion des Gemisches mit Hilfe der Mischungsregel der Prozentgehalt ausgerechnet werden. Hierbei wird vorausgesetzt, daß sich die Refraktionen additiv verhalten. Diese Voraussetzung ist nur bei Gemischen von Paraffinen und Naphthenen streng erfüllt.

Beispiel: $n_D 1$ = Refraktion der Komponente 1
 $n_D 2$ = " " " " " 2
 n_D Gemisch = Refraktion des Gemisches
 x = Prozentgehalt der Komponente 1
 $x \cdot n_D 1 + (100 - x) n_D 2 = 100 \cdot n_D \text{ Gemisch}$

Identifizierung eines aus 3 Komponenten bestehenden Gemisches

Sind neben dem Olefin noch 2 andere Kohlenwasserstoffe zu erwarten, dann wird zunächst aus der Bromzahl der Olefingehalt errechnet und die Refraktion des Gemisches bestimmt. Nach der Mischungsregel berechnet man unter Verwendung des bekannten Olefinwertes die Refraktion des olefinfreien Gemisches, woraus sich unter nochmaliger Anwendung der Mischungsregel der Prozentgehalt der reinen Komponenten ergibt.

Beispiel: x = % Olefine (aus der Bromzahl berechnet)

n_D Olefin = Refraktion des reinen Olefins

n_D Gemisch = " " olefinfreien Gemisches

n_D Fraktion = " " der olefinhaltigen Fraktion

Die Refraktion des olefinfreien Gemisches ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$x \cdot n_D \text{ Olefin} + (100 - x) \cdot n_D \text{ Gemisch} = 100 \cdot n_D \text{ Fraktion}$$

Aus der Siedekurve ermittelt man unter Berücksichtigung der errechneten Refraktion die Komponenten des olefinfreien Gemisches und berechnet ihren Prozentgehalt wie folgt:

y = Prozentgehalt der Komponente 1

n_{D1} = Refraktion der reinen Komponente 1

n_{D2} = " " " " " 2

$y \cdot n_{D1} + (100 - y) \cdot n_{D2} = 100 \cdot n_D \text{ Gemisch}$

Hierbei ist zu entscheiden, ob das olefinfreie Gemisch nur aus Paraffinen oder aus einem Paraffin-Naphthen-Gemisch bzw. Paraffin-Aromaten-Gemisch besteht. Bis zum Siedebeginn des Methylcyclopentans wird die Identifizierung der Fraktionen dadurch erleichtert, daß bis auf eventuell vorhandenes Cyclopentan nur mit der Anwesenheit von Paraffinen und Olefinen zu rechnen ist. Hohe Brechungsindices weisen auf die Anwesenheit von Naphthenen oder Aromaten hin. Enthält das Paraffin-Olefin-Gemisch entweder nur Naphthene oder nur Aromaten, wird bei der Auswertung nach vorherstehendem Beispiel verfahren. In solchen Fällen, wo eine Entscheidung über die Anwesenheit von Naphthenen bzw. Aromaten zweifelhaft erscheint, wird das Gemisch mit 98 %iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und aus dem Refraktionswert vom Restbenzin die fragliche Komponente ermittelt. Sehr häufig werden auch die Aromaten nach der Ultraviolett-Absorptions-Methode bestimmt und zwar besonders dann, wenn es sich um geringe Prozentsätze handelt. Diese Werte stimmen gut mit denen aus den Brechungsindices errechneten überein.

Identifizierung eines aus vier und mehr Komponenten bestehenden Gemisches

Mit steigendem Siedepunkt und der dadurch bedingten Zunahme des Isomerisierungsgrades wird auch die Bestimmung der in den einzelnen Fraktionen vorhandenen Kohlenwasserstoffe schwieriger. Bei den über 100° siedenden Gemischen ist meistens die Angabe des Verzweigungsgrades ausgeschlossen und zwar besonders dann, wenn es sich um die gleichzeitige Anwesenheit von Vertretern sämtlicher vier Kohlenwasserstoffklassen handelt. Mit dieser Möglichkeit ist jedoch nur dann zu rechnen, wenn Krackbenzine aus naphthenischen Kohlenwasserstoffen vorliegen. Bei der Spaltung von Olefinen, Paraffinen und Aromaten werden

Naphthene in nennenswerten Mengen nicht gebildet. In welcher Weise ein aus mehreren Kohlenwasserstoffen zusammengesetztes Gemisch identifiziert wird, soll in Folgenden kurz erläutert werden.

Nach der Berechnung des Olefingehaltes aus der Bromzahl und Bestimmung der Aromaten mit Hilfe der Ultravioletabsorption wird unter zweimaliger Anwendung der Mischungsregel der Brechungsindex des olefin- und aromatenfreien Gemisches ausgerechnet. Aus dem ermittelten Wert ergibt sich die Zusammensetzung des Gemisches. In Zweifelsfällen wird ein Teil der Fraktion mit 98 %iger Schwefelsäure ausgeschüttelt und vom Raffinat der Brechungsindex experimentell bestimmt.

Es sei darauf hingewiesen, daß gelegentlich für die Auswertung kleiner Zwischenfraktionen nur die Bromzahl und Refraktion zugrunde gelegt wurde, da infolge Produktmangel weitere Analysen nicht möglich waren. In diesem Fall ist die Bestimmung geringer Paraffinmengen neben Naphthenen und umgekehrt nur annäherungsweise möglich. Da die in Frage kommenden Fraktionen nur etwa 0,5 % vom Gesamtansatz ausmachen, ist der durch gemachte Fehler sehr gering. Er fällt umso weniger ins Gewicht, wenn man berücksichtigt, daß die Werte auf Einspritzung bezogen werden.

Untersuchung der über dem Benzinsiedebereich siedenden Spaltprodukte

Zur fraktionierten Destillation der bis ca. 200° siedenden Anteile wird die 1 1/2 m-Kolonne verwendet. Die Wahl der Schnittpunkte richtet sich nach den zu erwartenden Kohlenwasserstoffen. Treten keine ausgeprägten Haltepunkte auf, werden gewöhnlich 10°-Fraktionen abgenommen, von denen die Dichte, Refraktion, Anilinpunkt, Bromzahl und die mit 98 %iger H₂SO₄ bei 0°C absorbierbaren Anteile bestimmt werden. Wenn es sich als notwendig herausstellt, wird auch noch von dem olefin- und aromatenfreien Restbenzin der Brechungsindex bestimmt. Aus den vorliegenden analytischen Daten kann die Zusammensetzung der Fraktionen ermittelt werden. Daß hierbei zum größten Teil nur eine Trennung nach Kohlenwasserstoffklassen möglich ist, braucht nicht näher betont zu werden. Die Fraktionierung der höhersiedenden Anteile erfolgt unter den gleichen Gesichtspunkten in Widmer- oder Füllkörperkolonnen im Vakuum. Die Identifizierung geschieht im allgemeinen nach dem soeben beschriebenen Verfahren. Bei den hochsiedenden Fraktionen gelingt oftmals eine Trennung in flüssige und feste Bestandteile. Durch Umkristallisation werden reine Verbindungen isoliert, deren Identifizierung durch den Schmelzpunkt erfolgt. Mitunter werden auch aromatische Kohlenwasserstoffe aus dem flüssigen Gemisch in Form ihrer Pikrinsäureverbindungen abgeschieden und nach dem Umkristallisieren durch den Schmelzpunkt identifiziert.

Koksbestimmung

Der auf dem Kontakt abgeschiedene Koks wird bei der Regeneration mit Luft zu Kohlenensäure und Wasser verbrannt. Die vollständige Oxydation zu CO₂ wird dadurch erreicht, daß das Gasgemisch über erhitztes Kupferoxyd geleitet wird. Der CO₂-Gehalt ergibt sich aus dem Verbrauch einer eingestellten Barytwasserlösung. Die Koksmenge läßt sich dann leicht berechnen. Der geringe Wasserstoffgehalt des Kokses findet hierbei keine Berücksichtigung.

C) Ausführung und Beschreibung der Versuche

I. Apparatur und Reaktionsbedingungen

Zur Durchführung der Versuche wird ein elektrisch beheizter Ofen mit 1,7 l Kontaktinhalt verwendet. Eine Zahnradpumpe fördert das Produkt aus einem graduierten Vorratsgefäß über eine Heizschlange in den Ofen. Kohlenwasserstoffe, die infolge ihres hohen Schmelzpunktes bei Raumtemperatur fest sind, werden aus mit Wasserdampf beheizten Vorratsgefäßen eingespritzt. Die auf 0° heruntergekühlten flüssigen Krackprodukte werden in einem Rundkolben gesammelt. Die gasförmigen Anteile (H₂, C₁ - C₅) strömen über eine Fangflasche in einen Gasometer. Durch fraktionierte Kondensation werden sie in Trockengas, welches Wasserstoff, Methan und wenig Äthan enthält, und in kondensierbares Gas (C₂ - C₅) zerlegt. Nach jeder Krackperiode erfolgt vor der Regeneration eine längere Spülung (60 Min.) mit Stickstoff. Das Spülgas durchströmt zur Abscheidung mitgeführter Kohlenwasserstoffe 2 tiefgekühlte Vorlagen und einen Kohleturm. Die Wiederbelebung des Kontaktes geschieht durch allmählichen Luftzusatz zum Inertgas, wobei die Temperatur 550°C nicht übersteigen darf.

Die Krackbedingungen werden aus den in der Einleitung bereits erwähnten Gründen bei allen Versuchen konstant gehalten. Die Temperatur beträgt 420°C, die Belastung 0,6 v/v/h und die Dauer der Krackperiode 60'. Als Kontakt wird ein synthetischer Krackkontakt (Nr. 3248) verwendet, dessen Aktivität laufend überprüft wird.

II. Spaltversuche

a) Paraffine

n-Dekan

Der Kohlenwasserstoff zeigt unter den normalen Krackbedingungen nur eine geringe Zerfallsneigung. Trotz Verkürzung der Krackperiodenlänge auf 30' beträgt die Gesamtaufspaltung nur 26 % der eingespritzten Menge. Die Hälfte der Krackprodukte ist gasförmig. Bemerkenswert ist die bevorzugte i-Butanbildung und der starke Isomerisierungsgrad der Spaltprodukte. Neben der eigentlichen Spaltreaktion und der dadurch bedingten Olefinbildung von 3,5 % (bez. auf Einspritzung) tritt auch eine geringe Aromatisierung ein. Die Aromatenbildung nimmt in der Reihenfolge Benzol - Toluol - Xylol zu. Naphthene sind in nennenswerten Mengen nicht nachweisbar. Neben der Aufspaltung des Dekans zu Kohlenwasserstoffen mit kleinerer Kohlenstoffzahl entstehen auch durch Alkylierungs- oder Polymerisationsreaktionen Paraffine mit größerer Kettenlänge. Die auf dem Kontakt abgeschiedene Koks menge bewegt sich in Übereinstimmung mit dem geringen Spaltungsgrad in mäßigen Grenzen (Tabelle 1, Bild 1).

n-Heptadekan

Der Kohlenwasserstoff ist etwa doppelt so gut spaltbar wie das n-Dekan. Dieses experimentell gefundene Ergebnis zeigt deutlich, daß bei Paraffinen mit zunehmender Kettenlänge die thermische Beständigkeit der Verbindung abnimmt; die Abnahme der thermischen Beständigkeit ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der "Freien Energie."¹⁾

1) Über die Temperaturabhängigkeit der "Freien Energie" einiger Kohlenwasserstoffe
M. Marder, Motorkraftstoffe Bd. I, S. 239

Unter den Spaltprodukten sind nur die unterhalb des Ausgangsstoffes siedenden Kohlenwasserstoffe zu verstehen. Die aus primär gebildeten Spaltstücken entstandenen höhersiedenden Produkte sind hierbei nicht berücksichtigt. Der Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe an der Gesamtspaltung tritt beim Heptadekan im Vergleich zum Dekan etwas zurück, da infolge der größeren Kettenlänge die Tendenz zur Bildung flüssiger Spaltprodukte ausgeprägter ist. Mit der größeren Aufspaltung nimmt auch die Olefin- und Aromatenbildung zu. Unter den Spaltstücken überwiegen in Analogie zur Dekanspaltung die verzweigten Kohlenwasserstoffe. Der Anteil der verzweigten Paraffine an den Gesamtparaffinen beträgt ca. 80 %. Naphthenische Kohlenwasserstoffe werden in nennenswerten Mengen nicht gebildet. Infolge der größeren Aufspaltung ist die Koksbildung auch stärker als beim n-Dekan. Die mit der Molekülgröße abnehmende thermische Stabilität der Paraffine konnte auch Egloff¹⁾ nachweisen, der die Spaltbarkeit von n-Oktan und Cetan über Krackkontakten untersuchte. Infolge der anders gewählten Krackbedingungen lag bei Egloff die absolute Ausbeute an Spaltprodukten tiefer, jedoch kam auch hier deutlich zum Ausdruck, daß mit wachsender Kettenlänge die thermische Stabilität der Paraffine abnimmt. Die Ergebnisse der Heptadekanspaltung sind in der Tabelle 2 zusammengestellt (Bild 2).

iso-Dodekan

Der Kohlenwasserstoff liegt in seiner Spaltbarkeit nur wenig unter dem Heptadekan, dagegen neigt er viel leichter zum Zerfall als das n-Dekan. Die relativ starke Zerfallsneigung des iso-Dodekans ist sicherlich in dem hohen Verzweigungsgrad der Verbindung zu suchen. Unter den Spaltprodukten überragt die Butanfraktion mit 17,3 % (bez. auf Einspr.) die übrigen Fraktionen bei weitem. Diese bevorzugte Spaltrichtung findet ihre Erklärung in der Konstitution des Ausgangsstoffes (Tabelle 3, Bild 3).

b) Olefine

Decen

Der Kohlenwasserstoff ist im Vergleich zum n-Dekan unter den gleichen Krackbedingungen thermisch viel unbeständiger. Hinsichtlich seiner Spaltbarkeit übertrifft er das Paraffin gleicher Kettenlänge bei weitem. Mit einer 80 %igen Ausbeute an tiefersiedenden Spaltprodukten ist er etwa 3 x so gut spaltbar wie das entsprechende Paraffin. Dieses experimentell gefundene Ergebnis stimmt auch mit den von Francis²⁾ ermittelten Werten für die Temperaturabhängigkeit der Freien Bildungsenergie überein, wonach bei tieferen Temperaturen (katalytische Kracktemperaturen) die Olefine die größere Freie Energie und damit die geringere thermische Beständigkeit aufweisen.

Auch Egloff¹⁾ konnte am Beispiel des Oktens zeigen, daß das Olefin leichter spaltet als das Paraffin gleicher Kettenlänge. Berücksichtigt man die Tatsache, daß von dem eingesetzten Decen keine nennenswerten Mengen zurückerhalten wurden, dann erscheint die Aufspaltung noch größer. Denn die hochsiedenden Krackprodukte dürften zum Teil aus primär gebildeten Spaltstücken entstanden sein. Die bevorzugte Bildung von C₄-, C₅ und C₆-Kohlenwasserstoffen weist darauf hin, daß die Hauptspaltung in der Mitte des Moleküls erfolgt ist. Bemerkenswert ist der starke Olefingehalt der Spaltprodukte und die ziemlich beträchtliche Bildung an höhersiedenden Polymerisationsprodukten. Die überwiegende Bildung verzweigter

1) J. Amer. Chem. Soc. 61 3571 (1939)

2) l. c. Seite 10

Kohlenwasserstoffe läßt auch hier wieder die starke isomerisierende Wirkung des Kontaktes erkennen. Im Vergleich zur Dekanspaltung ist die Aromaten- und Koksbildung größer (Tabelle 4), Bild 4).

Ceten

Das Ceten übertrifft hinsichtlich seines Spaltungsgrades das Heptadekan bei weitem und spaltet noch etwas besser als das Decen. Es wird praktisch vollkommen umgesetzt und unterscheidet sich hinsichtlich der gebildeten Reaktionsprodukte und der Produktverteilung vom Decen nicht sehr wesentlich (Tabelle 5, Bild 5). Auch Egloff¹⁾ konnte die bessere Spaltbarkeit des Cetens gegenüber Ceten nachweisen.

c) Aromaten

iso-Amylbenzol

Wie zu erwarten, tritt beim iso-Amylbenzol im wesentlichen eine Abspaltung der paraffinischen Seitenkette ein. Die Hauptspaltstücke sind demnach Benzol (31,5 % bez. auf Einspr.) und Pentane (21,7 % einschl. Pentene). Unter den gasförmigen Anteilen überwiegt das i-Butan. Die Toluol- und Xylol- bzw. Äthylbenzolbildung tritt hinter der Benzolbildung sehr stark zurück. Nicht umgesetzt oder isomerisiert werden ca. 9 %. Die Ausbeute an höhersiedenden Produkten, welche vorwiegend aus alkylierten Naphthalinen bestehen, beträgt etwa 12 %. Die Bildung der alkylsubstituierten Naphthaline dürfte unter Ringschluß über das Tetrahydronaphthalin und anschließender Behydrierung erfolgt sein. Die geringen Paraffinmengen im C6- bis C9-Bereich weisen darauf hin, daß neben der Spaltreaktion auch eine sehr geringfügige Polymerisation kleinerer Spaltstücke zu paraffinischen Kohlenwasserstoffen erfolgt. (Tabelle 6, Bild 6)

α-Methylnaphthalin

Das Methylnaphthalin bildet nur sehr wenig tiefer siedende Spaltprodukte; der größte Teil bleibt unverändert oder wird zur β-Verbindung isomerisiert. Bemerkenswert ist die Bildung von 15 % höhersiedenden Aromaten, welche zum Teil aus Dimethylnaphthalinen und ββ'-Dinaphtyl bestehen. Wahrscheinlich lagert sich zunächst das α-Methylnaphthalin in die thermisch stabilere β-Verbindung um und erleidet dann eine Entmethylierung. Die beiden Naphthalinreste vereinigen sich dann, während die abgespaltenen Methylgruppen alkylierend wirken. Es ist anzunehmen, daß die für den Spaltungsgrad ziemlich beträchtliche Koksbildung auf Polymerisations- bzw. Kondensationsreaktionen des Naphthalinrestes zurückzuführen ist. Einen Hinweis auf diese Annahme gibt der Siedeverlauf des hochsiedenden Rückstandes, der ein Siedende von $\geq 400^\circ$ aufweist. (Tabelle 7)

Diphenyl

Der Kohlenwasserstoff erleidet unter Krackbedingungen keinerlei Zerfall.

Diphenylmethan

Wie zu erwarten, ist das Diphenylmethan gegenüber dem Diphenyl thermisch viel unbeständiger, es wird nahezu vollkommen aufgespalten. Der Bruch tritt hauptsächlich an der Methylenbrücke auf. Aus den großen Benzolmengen könnte man schließen, daß vorwiegend eine Abspaltung der beiden Phenylgruppen erfolgt, wobei die Methylenbrücke den zur Benzolbildung notwendigen Wasserstoff liefert und ihrerseits zu Kohlenstoff dehydriert wird. Auch die hohe Koksbildung (11 % der Einspr.) läßt diese Reaktionsrichtung durchaus wahrscheinlich

1) l. c. Seite 11 1)

erscheinen. Die ziemlich beträchtlichen Toluolmengen (20 % bez. auf Einspr.) deuten darauf hin, daß neben dieser bereits erwähnten Spalttrichtung auch ein Zerfall des Moleküls in Benzol und Toluol eintritt. Als Nebenreaktionen sind Alkylierungs- und Polymerisationsvorgänge zu nennen. Hierfür sprechen die alkylierten Benzol- und Naphthalinderivate. Die Entstehung der geringen Anthracenmengen dürfte so zu erklären sein, daß zwei Benzylreste zu 9-10-Dehydroanthracen kondensiert und anschließend dehydriert werden (Tabelle 8).

Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol)

Das Durol erleidet im wesentlichen eine Disproportionierung zu Trimethylbenzol und Penta- bzw. Hexamethylbenzol. Etwa 50 % der eingespritzten Menge bleiben unverändert oder werden isomerisiert. Die Koksbildung beträgt 3 %; gasförmige Kohlenwasserstoffe werden nur in Spuren gebildet (Tabelle 9).

Xylol

Die beim Durol beobachtete Disproportionierung tritt auch beim Xylol ein. Hier entstehen neben nicht umgesetztem Ausgangsstoff vorwiegend Toluol und Trimethylbenzol. Die gebildete Benzolmenge einschließlich der gasförmigen Spaltprodukte beläuft sich auf ca. 3 % (bez. auf Einspr.). Die geringe Bildung von höhersiedenden Aromaten dürfte so zu erklären sein, daß ein Teil des primär entstandenen Trimethylbenzols nochmals disproportioniert. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß abgespaltene Methylgruppen auf die Benzolringe alkylierend wirken und dadurch zur Bildung höhersiedender Aromaten beitragen. Zu erwähnen sind noch die Spuren an Olefinen und Paraffinen, die während des Reaktionsverlaufes gebildet werden (Tabelle 10).

Petralin

Das Petralin steht in Bezug auf seine Spaltbarkeit zwischen dem α -Methylnaphthalin und dem Dekalin. Einen Angriffspunkt für die Spaltreaktion bietet hauptsächlich der aufhydrierte Ring. Der eigentliche Krackvorgang wird von einer Dehydrierungsreaktion übertroffen, durch welche mindestens 27 % des Ausgangsstoffes in Naphthalin übergeführt werden. Das Dehydriergleichgewicht des Systems Naphthalin - Tetrahydronaphthalin liegt unter den Reaktionsbedingungen wahrscheinlich stark auf der Seite des Naphthalins. Die Krackreaktion scheint im wesentlichen so zu verlaufen, daß aus dem hydrierten Ringsystem kurzkettige Bruchstücke herausgespalten werden; die in ziemlichen Mengen nachgewiesenen monocyclischen Aromaten, unter denen das Benzol bei weitem überwiegt, bestätigen diese Annahme. Die ziemlich beträchtlichen Mengen an höheralkylierten Benzolen (im Siedebereich von 180 - 190°) weisen darauf hin, daß der hydroaromatische Ring in starkem Maße nur an einer einzigen Stelle aufgesprengt wird. Unter den Spaltstücken finden sich neben ganz geringen Olefinmengen (ca. 0,5 % bez. auf Einspr.) auch naphthenische Kohlenwasserstoffe und zwar vorwiegend Methylcyclopentan mit 1,4 % der Einspritzung. Der Anteil der Paraffine erstreckt sich im wesentlichen auf die gasförmigen Produkte (Tabelle 11, Bild 7).

d) Naphthene

iso-Amylcyclohexan

Der hydroaromatische Kohlenwasserstoff ist gegenüber dem Paraffin gleicher Kohlenstoffzahl leichter spaltbar. Nur 17 % des eingesetzten Produktes bleiben bis auf eine geringfügige Isomerisierung unverändert, etwa 65 % werden in tiefersiedende Kohlenwasserstoffe aufgespalten, der Rest ist höhersiedend. Die beträchtliche Butan- und Pentanbildung weist darauf hin, daß in bevorzugtem Maße die Spaltreaktion an der Seitenkette eintritt; der naphthenische 6-Ring wird größtenteils zu Methyl- bzw. Dimethylcyclopentan isomerisiert oder dehydriert. Die nachgewiesenen Mengen an Paraffinen und Olefinen mit 6 und mehr Kohlenstoffatomen sprechen dafür, daß - wenn auch nur in untergeordnetem Maße - eine Sprengung des Ringes erfolgt ist. Während beim aromatischen Kohlenwasserstoff gleicher Konstitution im wesentlichen eine Abspaltung der gesamten paraffinischen Seitenkette erfolgt, wobei der aromatische Ring erhalten bleibt, tritt beim iso-Amylcyclohexan die Pentanbildung zugunsten der Butanbildung

780000908

zurück. Beim iso-Amylbenzol bietet das die Seitenkette tragende quaternäre Kohlenstoffatom einen bevorzugten Angriffspunkt für die Spaltreaktion; das energetisch ausgeglichene Naphthen ist zur Pentanbildung nicht so prädestiniert. Erwähnenswert ist schließlich noch die geringe Koks- und Olefinbildung (Tabelle 12, Bild 8).

Dicyclohexyl

Im Vergleich zum Diphenyl, welches sich durch seine hohe thermische Beständigkeit auszeichnet, neigt das Naphthen gleicher Konstitution sehr leicht zum Zerfall. Der Ausgangsstoff wird praktisch vollkommen umgesetzt. Die Hauptspaltung tritt an der Verknüpfungsstelle der beiden Ringe ein, wobei gleichzeitig in ziemlich beträchtlichem Umfange eine Ringsprengung eintritt. Die gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe und die monocyclischen Naphthene sind ein Beweis für diesen Reaktionsverlauf. Ebenso wie beim iso-Amylcyclohexan erleiden die 6-Ring-Naphthene eine starke Isomerisierung zu den entsprechenden 5-Ring-Naphthenen. Hinsichtlich der Vergasung ist zu sagen, daß sie geringer ist als bei dem Naphthen mit Seitenkette. Zieht man das etwa ebenso gut spaltbare Ceten zum Vergleich heran, so liegt bei dem Olefin die Gasbildung doppelt so hoch wie beim Dicyclohexyl. Die Produktverteilung ist beim bicyclischen Naphthen in Bezug auf Benzinbildung eine besonders günstige. Zu erwähnen ist noch die starke Aromatisierung, welche in dem bicyclischen 6-Ring-System des Ausgangsstoffes begründet ist (Tabelle 13, Bild 9).

Dicyclohexylmethan

In Bezug auf Spaltbarkeit und Produktverteilung unterscheidet sich der Kohlenwasserstoff vom Dicyclohexyl nur unwesentlich. Die Methylenbrücke beeinflusst die Hauptspaltrichtung nur wenig. Zu erwähnen ist vielleicht noch die stärkere Bildung an Dimethylcyclopentan, welche auf das die beiden Ringe verbindende Kohlenstoffatom zurückzuführen ist. Es ist anzunehmen, daß sich primär unter Abspaltung eines Cyclohexanringes Methylcyclohexan bildet, welches anschließend isomerisiert wird. Infolge des rein naphthenischen Charakters des Dicyclohexyls ist die Aromatenbildung etwas höher als beim Dicyclohexylmethan. (Tabelle 14, Bild 10)

Dekalin

Die Krackergebnisse bestätigen erneut die gute Spaltbarkeit der Naphthene. Die Verbindung ist thermisch etwas stabiler als die bereits untersuchten bicyclischen Naphthene, denn 24 % (bez. auf Einspr.) werden nach dem Krackprozeß unverändert zurückerhalten. Der Grund für die größere Beständigkeit ist in der unterschiedlichen Art der Ringverknüpfung zu suchen. Der Spaltvorgang besteht hauptsächlich in einer Sprengung des Ringsystems unter Abspaltung von i-Butan. Der unversehrt gebliebene naphthenische 6-Ring erleidet gleichzeitig eine Isomerisierung oder wird dehydriert. Desgleichen findet auch eine geringe Dehydrierung des Dekalins zu Naphthalin statt. (Tabelle 15, Bild 11)

D) Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Untersuchungen haben ergeben, daß der Spaltungsgrad und die jeweils entstehenden Krackprodukte stark von der Konstitution des Ausgangsstoffes abhängen. Die Olefine sind thermisch am unbeständigsten und somit am leichtesten spaltbar, während sich die Aromaten durch eine verhältnismäßig große thermische Beständigkeit auszeichnen. Von dem eingesetzten Decen und Ceten konnten keine nennenswerten Mengen unverändert zurückerhalten werden. Die olefinischen Kohlenwasserstoffe werden praktisch völlig umgesetzt, wobei zum allergrößten Teil tiefersiedende Spaltprodukte gebildet werden.

Die Paraffine sind schwerer spaltbar als die Olefine, mit zunehmender Kettenlänge nimmt die thermische Beständigkeit ab. Die verzweigten Paraffine neigen leichter zum Zerfall als die geradkettigen mit gleicher Kohlenstoffzahl.

Gut spaltbar sind die naphthenischen Kohlenwasserstoffe. Die bicyclischen Naphthene werden zum größten Teil aufgespalten, während sich die monocyclischen 6-Ringe zu den entsprechenden 5-Ringnaphthenen isomerisieren. Gleichzeitig tritt auch eine Ringsprengung ein. Der Spaltungsgrad wird bei bicyclischen Naphthenen durch die Art der Ringverknüpfung beeinflusst. So spaltet das Dicyclohexyl praktisch vollständig, während das Dekalin nur zu 75 % umgesetzt wird.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen schlecht spaltbar. Methylsubstituierte Verbindungen neigen leicht zu Polymerisationsreaktionen, wobei die primär abgespaltenen Methylgruppen alkylierend wirken. Sehr häufig tritt auch eine starke Disproportionierung ein. So entstehen z. B. aus Duroil (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) hauptsächlich Tri- und Pentamethylbenzol. Die Gasbildung ist beim Spalten methylsubstituierter Aromaten nur unwesentlich, dagegen ist der Anteil an höhersiedenden Polymerisationsprodukten ziemlich beträchtlich. Wird aber der aromatische Charakter eines Kohlenwasserstoffes durch die Einführung einer paraffinischen Seitenkette gestört, verliert die Verbindung zum Teil ihre thermische Beständigkeit und neigt leichter zum Zerfall. So erweist sich das iso-Amylbenzol als äußerst leicht spaltbar, da die Verknüpfung der Seitenkette mit dem aromatischen Kern nur eine sehr lockere ist. Auch beim Tetralin ist die Tendenz zum Zerfall viel ausgeprägter als beim α -Methylnaphthalin. Besonders stark ist der Unterschied in der Spaltbarkeit zwischen dem Diphenyl und dem Diphenylmethan. Das Diphenyl ist thermisch äußerst beständig, während schon durch die Anwesenheit einer Methylenbrücke eine praktisch vollständige Aufspaltung erreicht wird. Hinsichtlich der "Produktverteilung" ist zu sagen, daß die olefinischen Kohlenwasserstoffe eine hohe Gasbildung aufweisen; die leicht spaltbaren naphthenischen Verbindungen zeichnen sich dagegen durch eine mäßige Vergasung aus. Eine Erklärung für die Tatsache ist in der Beständigkeit des Ringes gegen eine direkte Aufspaltung zu suchen. Infolgedessen wird die Bildung kurzkettiger Spaltstücke nicht so begünstigt.

Betrachtet man den Aromatengehalt der einzelnen Krackbenzine, dann ergibt sich, daß die naphthenischen Kohlenwasserstoffe etwa doppelt so viel Aromaten im Benzinsiedebereich bilden wie die paraffinischen und olefinischen. Bei den letzteren erfolgt die Aromatenbildung nur durch Cyclisierungsreaktionen, welche energetisch nicht so begünstigt werden wie die Dehydrierung der Hydroaromaten, die unter den gewählten Versuchsbedingungen ziemlich leicht verläuft. Die leicht spaltbaren aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das iso-Amylbenzol, liefern ebenfalls aromatenreiche Benzine infolge der schon erwähnten thermischen Beständigkeit des Benzolringes.

Der Olefingehalt der Krackbenzine hängt ebenfalls stark von der Konstitution des eingesetzten Kohlenwasserstoffes ab; er nimmt in folgender Reihenfolge zu: Aromaten, Naphthene, Paraffine, Olefine. Die Aromaten ergeben den geringsten Olefingehalt im Benzin, wobei vorausgesetzt wird, daß der zu spaltende Kohlenwasserstoff keine längeren paraffinischen Seitenketten enthält. Besonders groß

ist der Gehalt des Krackbensins an ungesättigten Verbindungen, wenn man ein reines Olefin krackt. Naphthene sind nur dann im Krackbenzin anzutreffen, wenn der zu spaltende Kohlenwasserstoff bereits naphthenischen Charakter besitzt. Eine nennenswerte Neubildung an Naphthenen tritt nicht ein.

Zur Koksabscheidung ist zu sagen, daß mit zunehmender Spaltbarkeit auch die Koksbildung ansteigt. Etwas höhere Koksanteile geben die Olefine, während die Naphthene eine verhältnismäßig geringe Koksbildung aufweisen. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen hängt sie stark von der Konstitution ab. So ergibt das Diphenylmethan ca. 10 % Koks (bez. auf Einspr.) auf dem Kontakt, während z. B. das iso-Amylbenzol und Xylol nur etwa 2 % bilden. Da die Aromaten sehr leicht zu Polymerisationsreaktionen neigen, entstehen besonders bei bicyclischen Verbindungen - wie am Beispiel des α -Methylnaphthalins ersichtlich ist - aus mehreren Benzolringen bestehende Ringsysteme, die infolge ihrer hohen Siedepunkte bei Kracktemperatur in flüssiger Phase vorliegen und vom Kontakt absorbiert werden. Sie werden dann bei der Regeneration als Koks bestimmt.

Der hohe Anteil der Krackprodukte an verzweigten Kohlenwasserstoffen läßt die starke isomerisierende Wirkung des Kontaktes erkennen. Unter den verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen nehmen die monomethylverzweigten Verbindungen einen bevorzugten Platz ein. Besonders bemerkenswert ist die hohe iso-Butanbildung. Der Anteil des i-Butans am Gesamtbutan beträgt nach den vorliegenden Versuchsergebnissen ca. 80 %. Zu etwa dem gleichen Ergebnis kommt J. R. Bates¹⁾ bei der Untersuchung über die Zusammensetzung katalytischer Krackbenzine bei einer Reaktionstemperatur von 427°C. Er findet für den i-Butangehalt 85 %. Die von Rossini²⁾ aus der Freien Energie berechneten Werte ergeben, daß im Gleichgewicht bei 427°C nur 38 % i-Butan vorhanden sind. Setzt man voraus, daß die von Rossini angegebenen Werte stimmen, dann könnte man die starke Abweichung vom theoretischen Gleichgewicht wohl so erklären, daß der Spaltung eine Isomerisierung vorausgeht, sodaß hauptsächlich i-Butan abgespalten wird. Das Verhältnis i-Pentan zu Gesamtpentan beträgt aufgrund der vorliegenden Versuchsdaten durchschnittlich 0,9. Diese Zahl deckt sich mit den Angaben von J. R. Bates; der theoretische Wert liegt nach Rossini bei 0,7. Auch die Tatsache, daß von den gesamten Hexanen das 2-Methylpentan in bevorzugtem Maße gebildet wird, stimmt mit den Ergebnissen der oben genannten Autoren überein. Das 2,2-Dimethylbutan ist nur selten in nennenswerten Mengen im Krackbenzin zu finden. Theoretischen Gleichgewichtsberechnungen zufolge müßte der Anteil an der gesamten Hexanfraktion 20 Mol% betragen. In den katalytischen Krackbenzinen überwiegen die verzweigten Verbindungen, im thermischen Krackbenzin nehmen die geradkettigen einen bevorzugten Platz ein.

E) Zusammenfassung

Folgende Kohlenwasserstoffe wurden hergestellt und über dem Kontakt 3248 einer katalytischen Spaltung unterworfen:

- 1) Composition of Catalytically Cracked Gasolines J. R. Bates, F. W. Rose Jr. Ind. Eng. Chem. Vol. 34, Nr. 2
- 2) Rossini, Am. Chem. Soc. 62, 2250 (1940)
Rossini, Research Natl. Bur. Standards, 27, 529 (1941)

n-Dekan	n-Decen	Xylol	iso-Amylcyclohexan
n-Heptadekan	n-Ceten	Durpl	Dicyclohexyl
i-Dodekan		iso-Amylbenzol	Dicyclohexylmethan
		Diphenyl	Dekalin
		Diphenylmethan	
		2-Methylnaphthalin	
		Tetralin	

Die Crackprodukte der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden weitgehend analysiert, sodaß nahezu sämtliche bei der Spaltung gebildeten Kohlenwasserstoffe möglichst einzeln und quantitativ erfaßt wurden. Aus den zahlreichen Einzeldaten (Tabellen, Kurven) wurde jeweils ein Bild von dem Reaktionsmechanismus gegeben. Die Spaltergebnisse der gewählten Ausgangsstoffe wurden sinngemäß miteinander verglichen. Auf diese Weise konnten neue Erkenntnisse über den Verlauf der Aufspaltung beim Prozeß des katalytischen Crackens sowie insbesondere über den Einfluß der Ausgangsprodukte gewonnen werden.

Hf

Weise

Herrn Dir. Dr. Bütetisch
 " Dir. Dr. Herold
 HBS 3 x
 AWP 2 x
Herrn Dr. Kaufmann
 " Dr. Welz
 " Dr. Hartmann
 " Dr. Weise

780000912

Tabelle 1

n-Dekan

Krackprodukte in Gew.-% (bez. auf Einspr.)							
Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine	
gasförmig : 13,2	H ₂	0,1	Wasserstoff			0,1	
	C ₁	0,1	Methan			0,1	
	C ₂	0,3	Äthan und Äthylen	0,1		0,2	
	C ₃	4,3	3,3	Propan	1,0		3,3
			1,0	Propylen			
C ₄	8,4	2,3	n-Butan	0,8		7,6	
		5,3	i-Butan				
		0,8	Butylene				
C ₅	5,3	0,5	n-Pentan	0,6		4,7	
		4,2	i-Pentan				
		0,6	Pentene				
Benzin < 173° : 13,1	C ₆	4,0	0,4	0,7	0,1	3,2	
			1,8				n-Hexan (Spuren Methylcyclopentan)
			0,9				2-Methylpentan
			0,1				3-Methylpentan
			0,7				Dimethylbutane
			0,1				Hexene (vorwiegend Methylpentene)
C ₇	1,2	0,6	<0,1	0,5	0,6		
		<0,1				Heptane	
		0,5				Heptene	
C ₈	1,0	0,1	0,1	0,9	0,1		
						Toluol	
C ₉	0,6	0,2	0,1	0,3	0,2		
		0,1				Oktane + ca. 10 % Oktene	
		0,3				Xylole, Äthylbenzol (vorwiegend Xylole)	
C ₁₀	1,0	0,9	<0,1		0,9		
		<0,1				Nonane	
173 - 174°	C ₁₀	67,5	n-Dekan			67,5	
174 - 280°		3,9	vorwiegend Paraffine		1,4	2,5	
> 280°		0,6	Aromaten + Paraffine		0,3	0,3	
		1,7	Koks				
		100,0		3,5	3,5	91,3	

Tabelle 2
n-Heptadekan

780000913

Krackprodukte in Gew.-% (Einspr. = 100)							
Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine	
gasförmig : 20,5	H ₂	< 0,1	Wasserstoff			0,1	
	C ₁	0,3	Methan			0,3	
	C ₂	0,5	Ethan + 20 % Ethylen	0,1		0,4	
	C ₃	5,4	2,9	Propan	2,5		2,9
			2,5	Propylen			
	C ₄	14,2	1,9	n-Butan	3,4		10,8
			8,9	i-Butan			
			3,4	Butylene			
	C ₅	10,3	1,4	n-Pentan	3,4		6,9
			5,5	i-Pentan			
	C ₆	6,5	3,4	Pentene	1,5		5,0
			1,4	n-Hexan (wenig Methylcyclopentan)			
			2,6	2-Methylpentan			
			0,8	3-Methylpentan			
			0,2	Dimethylbutane			
C ₇	3,3	1,5	Hexene	0,9	0,3	2,1	
		0,2	n-Heptan				
		1,4	Monomethylhexane				
		0,5	i-Heptane				
		0,9	Heptene (vorwiegend Monomethylhexene)				
C ₈	2,6	0,3	Toluol (wenig Benzol)	0,4	1,1	1,1	
		1,0	Oktane (vorwiegend verzweigt)				
		0,4	Oktene "				
C ₉	2,6	1,1	Xylole, wenig Ethylbenzol	0,2	1,9	0,5	
		0,5	Nonane (vorwiegend verzweigt)				
		0,2	Nonene "				
		1,5	Trimethylbenzole, Propylbenzole, Ethyl-Toluole				
C ₁₀ /C ₁₁	0,9	0,5	Paraffine	0,4		0,5	
		0,4	Olefine				
185 - 300°	9,7		vorwiegend Paraffine	0,4	2,6	6,7	
300 - 310°	C ₁₇	33,0	Heptadekan			33,0	
> 310°		4,2	Polymerisationsprodukte				
		6,4	Koks				
		100,0		13,2	5,9	70,3	

Siedebereich 185° - 26,2



780000914

Tabelle 3

iso-Dodekan

Krackprodukte in Gew.% (Einspr. = 100)

Siedebereich		Kohlenwasserstoff			Ole- fine	Aro- maten	Par- affine
gasförmig : 22,6	H ₂	< 0,1		Wasserstoff			< 0,1
	CH ₄	< 0,1		Methan			< 0,1
	C ₂	0,5		Ethan + Spuren Äthylen			0,5
	C ₃	4,6	2,0 2,0	Propan Propylen	2,6		2,0
C ₄	17,3	0,9	n-Butan	4,2		13,1	
		12,2	1-Butan				
C ₅	6,9	4,2	Butylene	1,4		5,5	
		0,4	n-Pentan				
		5,1	1-Pentan				
C ₆	4,5	1,4	Pentene	1,0	Spuren	3,5	
		0,1	n-Hexan				
		2,3	2-Methylpentan				
		1,1	3-Methylpentan				
C ₇	2,7	1,0	Hexene	0,6	0,8	1,5	
		1,3	Benzol in Spuren				
		0,6	Mono-Methylhexane (ca. 10 % Dimethyl- pentane				
C ₈	3,0	0,8	Heptene (vorwiegend verzweigt)	0,4	1,1	1,5	
		1,5	Toluol				
C _{9/10}	2,3	0,4	Octane (vorwiegend verzweigt)	0,1	1,6	0,6	
		1,1	Octene "				
		0,6	Xylole, wenig Äthylbenzol				
172 - 185°	6,7	0,1	Nonane/Decane } vorwiegend	0,1	1,6	5,0	
		0,1	Nonane/Decane } verzweigt				
185 - 196°	38,5	1,6	Trimethylbenzole, Äthyltoluole, wenig Propylbenzol	0,1	1,2	1,1	
		0,6	vorwiegend Paraffine				
196 - 230°	5,8		iso-Dodekan			38,5	
230 - 330°	2,4		vorwiegend Paraffine	< 0,1	1,5	4,2	
	4,6		Aromaten + Paraffine	< 0,1	1,2	1,1	
			Koks				
	100,0			10,6	7,8	77,0	

gasförmig : 22,6

Benzin < 185° = 26,1

Tabelle 4

n-Decan

Krackprodukte in Gew.-% (Einspr. = 100)							
Siedebereich				Kohlenwasserstoff	Org- fine	KG- maten	Par- affine
gasförmig : 28,1	H ₂	0,1		Wasserstoff			0,1
	C ₁	0,3		Methan			0,3
	C ₂	0,6		Äthan + Äthylen	0,1		0,5
	C ₃	6,5	2,1 4,4	Propan Propylen	4,4		2,1
↑	C ₄	20,6	1,6	n-Butan	9,9		10,7
			9,1	i-Butan			
			9,9	Butylen			
Benzin < 166° : 48,1	C ₅	19,2	1,3	n-Pentan	8,9		10,3
			9,0	i-Pentan			
			8,9	Pentene			
↓	C ₆	15,4	1,1	n-Hexan (Spuren Methylcyclopentan)	6,8	0,2	8,4
			4,0	2-Methylpentan			
			2,1	3-Methylpentan			
C ₇	4,4	1,2	Dimethylbutane	1,9	0,4	2,1	
		6,8	Hexene				
		0,2	Benzol				
C ₈	2,6	0,1	n-Heptan	0,5	1,3	0,8	
		2,0	iso-Heptane (ca. 70 % Monomethyl- hexane)				
		1,9	Heptene (vorwiegend Monomethyl- hexene)				
C _{9/10}	6,5	0,4	Toluol	1,4	1,0	4,1	
		0,8	Oktane (vorwiegend verzweigt)				
		0,5	Oktene " "				
166 - 175°	3,1	1,3	Xylole (ca. 5 % Äthylbenzol)	1,4	1,0	4,1	
		4,1	Nonane/Decane				
		1,4	Nonene/Decene				
175 - 200°	9,5	1,0	Propylbenzole, Äthyltoluole, Trimethylbenzole	0,1	0,8	2,2	
			vorwiegend Paraffine				
			Paraffine				
200 - 330°	5,9		mehrfach alkylierte Benzole	0,3	3,4	5,8	
			vorwiegend Aromaten				
			Koks				
	5,3						
	100,0				34,4	10,7	49,6

Tabelle 5

n-Crsten

Crackprodukte in Gew.% (Einspr. = 100)

Siedebereich				Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine
gasförmig : 28,0	H ₂	< 0,1		Wasserstoff			< 0,1
	C ₁	0,7		Methan			0,7
	C ₂	1,1	0,7	Athan	0,4		0,7
			0,4	Athylen			
	C ₃	6,9	1,7	Propan	5,2		1,7
			5,2	Propylen			
	C ₄	19,2	2,5	n-Butan	10,8		8,4
			5,9	i-Butan			
			10,8	Butylene			
	C ₅	15,4	1,3	n-Pentan	6,9		8,5
7,2			i-Pentan				
6,9			Pentene				
C ₆	12,1	1,1	n-Hexan (Spuren Methylcyclopentan)	4,4		7,7	
		4,2	2-Methylpentan				
		2,0	3-Methylpentan				
		0,4	Dimethylbutane				
C ₇	7,2	4,4	Hexene	2,3	0,6	4,3	
		1,2	n-Heptan				
		3,1	2(3)-Methylhexane				
		2,3	Heptene (vorwiegend Monomethylhexene)				
C ₈	6,5	0,6	Toluol	1,2	2,6	2,7	
		2,7	Oktane (vorwiegend verzweigt)				
		1,2	Oktene "				
C ₉	5,4	2,6	Xylole, wenig Athylbenzol	0,6	2,5	2,3	
		2,3	Nonane (vorwiegend verzweigt)				
		0,6	Nonene "				
		2,5	Propylbenzole, Trimethylbenzole, Athyltoluole				
C ₁₀	2,5	2,3	Dekane (vorwiegend verzweigt)	0,2		2,3	
		0,2	Decene				
165 - 185°	2,3		Aromaten, Paraffine	0,1	1,7	0,5	
185 - 270°	9,5		Aromaten, Paraffine	0,2	4,0	5,3	
270 - 288°	4,9		vorwiegend Paraffine		0,9	4,0	
> 288°	1,8		Paraffine + Aromaten	0,2	0,9	0,7	
	4,4		Koke				
	100,0			32,5	13,2	49,9	

Tabelle 6

780000917

iso-Amylbenzol

Krackprodukte in Gew.% (Einspritzung = 100)

Siedebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine
gasförmig : 7,6	H ₂	0,1	Wasserstoff			0,1
	C ₁	0,3	Methan			0,3
	C ₂	0,4	Äthan + wenig Äthylen	<0,1		0,3
	C ₃	1,8	1,2 Propan 0,6 Propylen	0,6		1,2
	C ₄	5,0	1,0 n-Butan 3,3 i-Butan 0,7 Butylene	0,7		4,3
Benzin < 191° : 69,9	C ₅	21,7	5,7 n-Pentan 12,7 i-Pentan 5,3 Pentene	5,3		16,4
	C ₆	32,9	0,6 2(3)-Methylpentane 0,4 Dimethylbutane 0,1 n-Hexan 0,3 Hexene 31,5 Benzol	0,3	31,5	1,1
	C ₇	3,4	0,6 Heptane 0,2 Heptene 2,4 Toluol	0,2	2,4	0,8
	C ₈	4,0	0,6 Oktane (vorwiegend verzweigt) 3,4 Xylole + Äthylbenzol Oktene in Spuren		3,4	0,6
	C _{9/10}	7,9	0,3 Nonane + Dekane 7,6 (mehrfach alkylierte Benzole von 145 - 191° (Olefine in Spuren		7,6	0,3
	191 - 200°	8,3	iso-Amylbenzole		8,3	
	200 - 240°	4,6	vorwiegend Aromaten		4,6	
	240 - 260°	2,5	ca. 80 % β-Methylnaphthalin		2,5	
	260 - 360°	3,6	z. T. mehrfach alkylierte Naphthaline		3,6	
	>360°	1,3	Aromaten (kondensierte Ringsysteme)		1,3	
	2,2	Koks				
	100,0			7,8	65,2	25,4

Tabelle 7

780000918

o-Methylnaphthalin

Krackprodukte in Gew. % (Einspritzung = 100)				
H ₂ C ₁ - C ₅	< 240° (Aromaten)	Methyl- naphthaline	Höherstei- dende Poly- merisations- produkte ⁺	Koks
0,6	3,3	76,4	15,0	4,7

⁺ Die Fraktion enthält Dimethylnaphthalin und
8,8'-Dinaphthyl

Tabelle 8

Diphenylmethan

Krackprodukte in Gew. % (Einspritzung = 100)

< 80° C ₁ - C ₆)	Benzol	Toluol	Xylole, Äthyl- benzol	140 - 200° vorwiegend Aromaten	200 - 250° (β-Methyl- naphthalin)	Diphenyl- methan	> 270° (Anthra- cen)	Koks
1,6	51,0	19,7	3,7	4,8	5,1	2,2	1,3	10,6

Tabelle 9

Durol

Krackprodukte in Gew. % (Einspr. = 100)

H ₂ C ₁ - C ₄	Toluol + Xylole (vorwiegd. Xylole)	Trimethyl- benzole ca. 90 % Pseudocumol	Durol + 1-Durol	Prehe- nitol	Penta- methyl- benzol	Hexa- methyl- benzol	Koks
ca. 0,1	3,0	21,8	50,2	3,6	12,8	2,4	3,1

Tabelle 10

Xylol

Krackprodukte in Gew. % (Einspr. = 100)

H ₂ C ₁ - C ₅	Benzol	Toluol	Xylole	Trimethyl- benzole	> 175°	Koks
1,8	1,3	8,5	59,5	14,3	2,5	2,1

Tabelle 11

780000919

Tetralin

Krackprodukte in Gew.% (Einspr. = 100)

Lebereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine	Naph- thene
H ₂	< 0,1		Wasserstoff			0,1	
C ₁ /C ₂	0,5		Methan + Äthan			0,5	
C ₃	1,0	0,9 0,1	Propan Propylen	0,1		0,9	
C ₄	2,9	1,1 1,5 0,3	n-Butan i-Butan Butylene	0,3		2,6	
C ₅	0,6	0,4 0,1 ca. 0,1	Pentane (vorwiegend verzweigt) Pentene Cyclopentan	0,1		0,4	0,1
C ₆	8,2	0,4 1,4 0,4 6,0	(Methylpentane Dimethylbutane u. Hexene in Spuren) Methylcyclopentan Cyclohexan Benzol	Spuren	6,0	0,4	1,8
C ₇	2,6	0,3 0,4 1,9	Heptane, sehr wenig Heptene (Dimethylcyclopentane wenig Methylcyclohexan Toluol	Spuren	1,9	0,3	0,4
C ₈	3,2	0,2 0,3 2,7	Oktane + Spuren Oktene (alkylierte 5- u. 6-Ring-Naphthene (100 - 144°) Äthylbenzol, Xylole	Spuren	2,7	0,2	0,3
C ₉	0,6	0,2 0,4	(Naphthene (144 - 160°) u. Spuren (Olefine + Paraffine Aromaten (144 - 160°)	Spuren	0,4	Spuren	0,2
160 - 180°	2,2		Aromaten + Naphthene Paraffine u. Olefine in Spuren	Spuren	1,5	Spuren	0,7
180 - 190°	17,9		Alkylierte Benzole (Diäthylben- zole, Dimethyläthylbenzole)		17,9		
190 - 200°	1,6		vermutlich Tetramethylbenzol		1,6		
200 - 210°	18,3		vorwiegend Tetralin (durch Naphthalin verunreinigt)		18,3		
	26,7		Naphthalin		26,7		
> 210°	12,3		Naphthalin, Naphthalinhomologe, höhersiedende Aromaten		12,3		
	1,3		Koks				
	100,0			ca. 0,5	89,3	5,4	3,5

Tabella 12

780000920

iso-Amylcyclohexan

Krackprodukte in Gew.% (Einspr. = 100)

Stoffbereich			Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Arb- maten	Par- affine	Naph- thene
H ₂	<0,1		Wasserstoff			0,1	
C ₁	0,2		Methan			0,2	
C ₂	0,5	0,2 0,3	Äthan Äthylen	0,3		0,2	
C ₃	3,6	2,6 1,0	Propan Propylen	1,0		2,6	
C ₄	13,4	1,4 11,2 0,8	n-Butan i-Butan Butylene	0,8		12,6	
C ₅	9,8	3,1 6,0 0,7	n-Pentan i-Pentan Pentene	0,7		9,1	
C ₆	8,0	<0,1 1,6 0,6 0,5 0,4 4,0 0,3 0,5	n-Hexan 2-Methylpentan 3-Methylpentan Dimethylbutane Hexene (vorwiegend verzweigt) Methylcyclopentan Cyclohexan Benzol	0,4	0,5	2,8	4,3
C ₇	11,5	0,8 0,5 5,8 3,0 1,4	Heptane Heptene Dimethylcyclopentane (Gemisch von Dimethylcyclopentan; Methylcyclohexan und Äthylcyclo- pentan Toluol	0,5	1,4	0,8	8,8
C ₈	6,7	0,5 0,7 1,7 3,7	Oktane Oktene (alkylierte 5- u. 6-Ring-Naphthene (110 - 140°) Xylole (m + p), Äthylbenzol	0,7	3,7	0,6	1,7
C ₉	2,6	0,1 0,2 2,3	Nonene Trimethylcyclohexane (Propylbenzole, Äthyltoluole, Trimethylbenzole	0,1	2,3		0,2
170 - 195°	8,0	0,1 5,5 2,4	Olefine Naphthene Aromaten	0,1	2,4		5,5
195 - 198°	17,3		iso-Amylcyclohexan				17,3
198 - 220°	11,8		vorwiegend Naphthene		2,6		9,2
220 - 300°	3,3		vorwiegend Aromaten (alkylierte Naphthaline)		2,6		0,7
>300°	1,1		Aromaten		1,1		
	2,1		Koks				
	100,0			4,6	16,6	29,0	47,7

Tabelle 13

780000921

Dicyclohexyl

Krackprodukte in Gew. % (Einpr. = 100)

Siedebereich				Kohlenwasserstoff	Ole- fine	Aro- maten	Par- affine	Naph- thene	
gasförmig : 14,6	H ₂	0,1		Wasserstoff			0,1		
	C ₁	0,2		Methan			0,2		
	C ₂	0,5		Äthan, Äthylen in Spuren	<0,1		0,4		
	C ₃	3,4	2,7	Propan	0,7			2,7	
			0,7	Propylen					
	C ₄	10,4	1,9	n-Butan	0,5			9,9	
8,0			i-Butan						
0,5			Butylen						
C ₅	6,7	0,3	n-Pentan	0,1			5,6	1,0	
		5,3	i-Pentan						
		0,1	Pentene						
		1,0	Cyclopentan						
C ₆	16,9	0,7	n-Hexan	0,2	1,0	3,6	12,1		
		2,2	Methylpentane (vorwiegd. 2-M.)						
		0,7	Dimethylbutane						
		0,2	Hexene						
		11,4	Methylcyclopentan						
		0,7	Cyclohexan						
C ₇	10,9	0,8	Heptane	0,4	2,1	0,8	17,6		
		0,4	Heptene						
		5,1	Dimethylcyclopentane						
		2,5	(Gemisch von 1,2-Dimethylcyclo- pentan + Äthylcyclopentan + Methylcyclohexan						
		2,1	Toluol						
C ₈	12,9	0,7	Oktane	0,3	6,6	0,7	5,3		
		0,3	Oktene						
		5,3	(alkylierte 5- u. 6-Ringnaphthene (110 - 140°) (Xylole, vorwiegd. (m + p), Äthylbenzol						
C _{9/10}	10,3	0,4	Olefine + Paraffine (1 : 1)	0,2	8,2	0,2	1,7		
		1,3	Naphthene (140 - 165°)						
		0,4	Naphthene (165 - 185°)						
		6,6	(Aromaten (145 - 170°), vorwie- gend Äthyltoluole						
		1,6	Aromaten 170 - 185°						
185 - 230°	10,4		vorwiegend Aromaten	0,2	8,0		2,2		
230 - 240°	6,4		Aromaten + Naphthene		3,2		3,2		
240 - 260°	3,0		vorwiegend Aromaten		2,3		0,7		
260 - 330°	6,1		vorwiegend Aromaten	0,2	4,6		1,3		
> 330°	1,0		Aromaten		1,0				
	0,8		Koks						
	100,0			2,2	37,0	24,2	35,1		

780000923

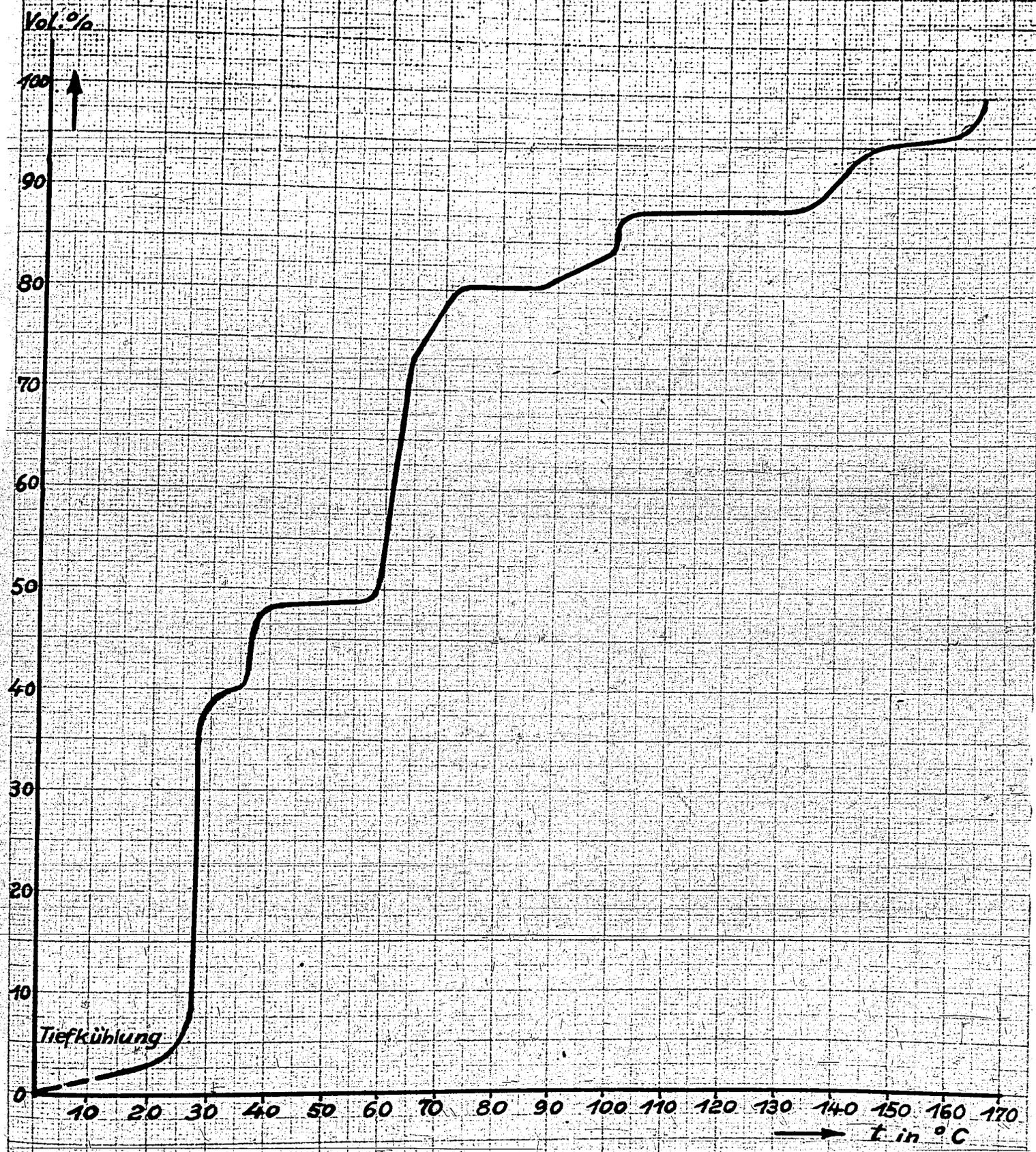
Tabelle 15

Dekalin

Krackprodukte in Gew. % (Einspr. = 100)							
Temperaturbereich			Kohlenwasserstoff	Paraffine Olefine	Aro- maten	Naph- thene	
gasförmig : 16,5	H ₂ , C ₁ , C ₂	1,0	Wasserstoff, Methan, Äthan, Äthylen	1,0			
	C ₃	2,5	Propan, Propylen	2,5			
	C ₄	13,0	2,0 11,0	n-Butan + Butylene i-Butan + Butylene	13,0		
		C ₅	6,1	Pentane + Pentene	6,1		
Benzin 185° : 40,7	C ₆	11,7	2,2 Hexane (vorwiegend 2-Methylpentan)	2,2	0,5	9,0	
			8,4 Methylcyclopentan				
			0,6 Cyclohexan				
			0,5 Benzol				
C ₇	6,9	0,4 Heptane	0,4	2,6	3,9		
		2,7 Dimethylcyclopentane (Gemisch von Dimethylcyclopentan (Methylcyclohexan, Äthylcyclo- pentan					
		1,2 Toluol					
		2,6 Naphthene (110 - 160°) (Xylole (ca. 90 % m + p), wenig (Äthylbenzol Aromaten (145 - 165°)					
C _{8/9}	10,3	4,9	0,6	5,4	4,9		
		3,0					
		2,4					
		0,6	Olefine (C ₆ - C ₁₀)	0,6			
165 - 185°	5,1		vorwiegend Naphthene		1,9	3,2	
185 - 190°	24,3		Dekalin			24,3	
190 - 230°	13,3		Aromaten		13,3		
	1,3		Naphthalin		1,3		
>230°	2,5		Aromaten		2,5		
	1,4		Koks				
	100,0			25,8	27,5	45,3	

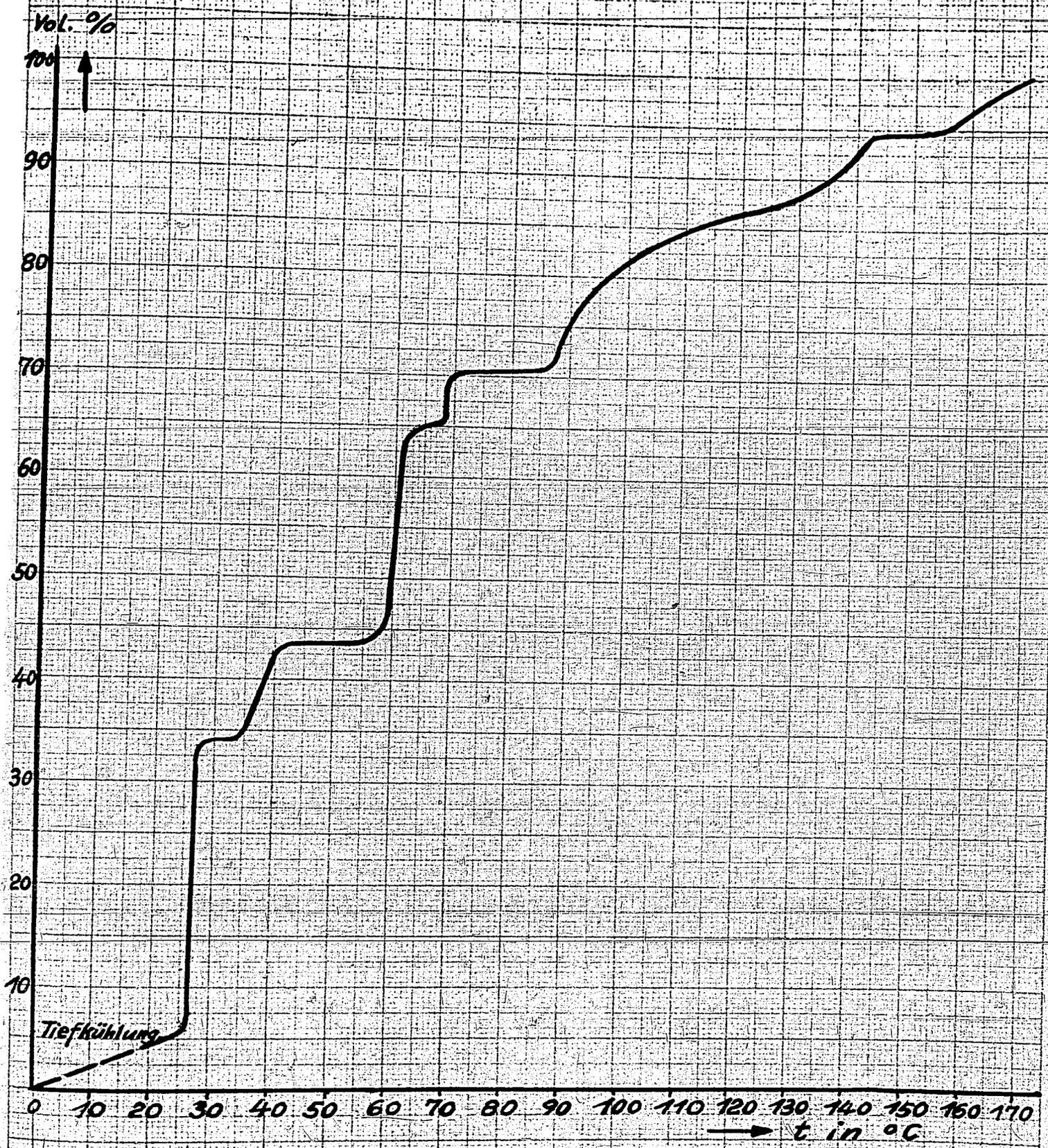
n-Dekan - Spaltung.

Benzin bis 165°C in Vol. %



Heptadekan - Spaltung.

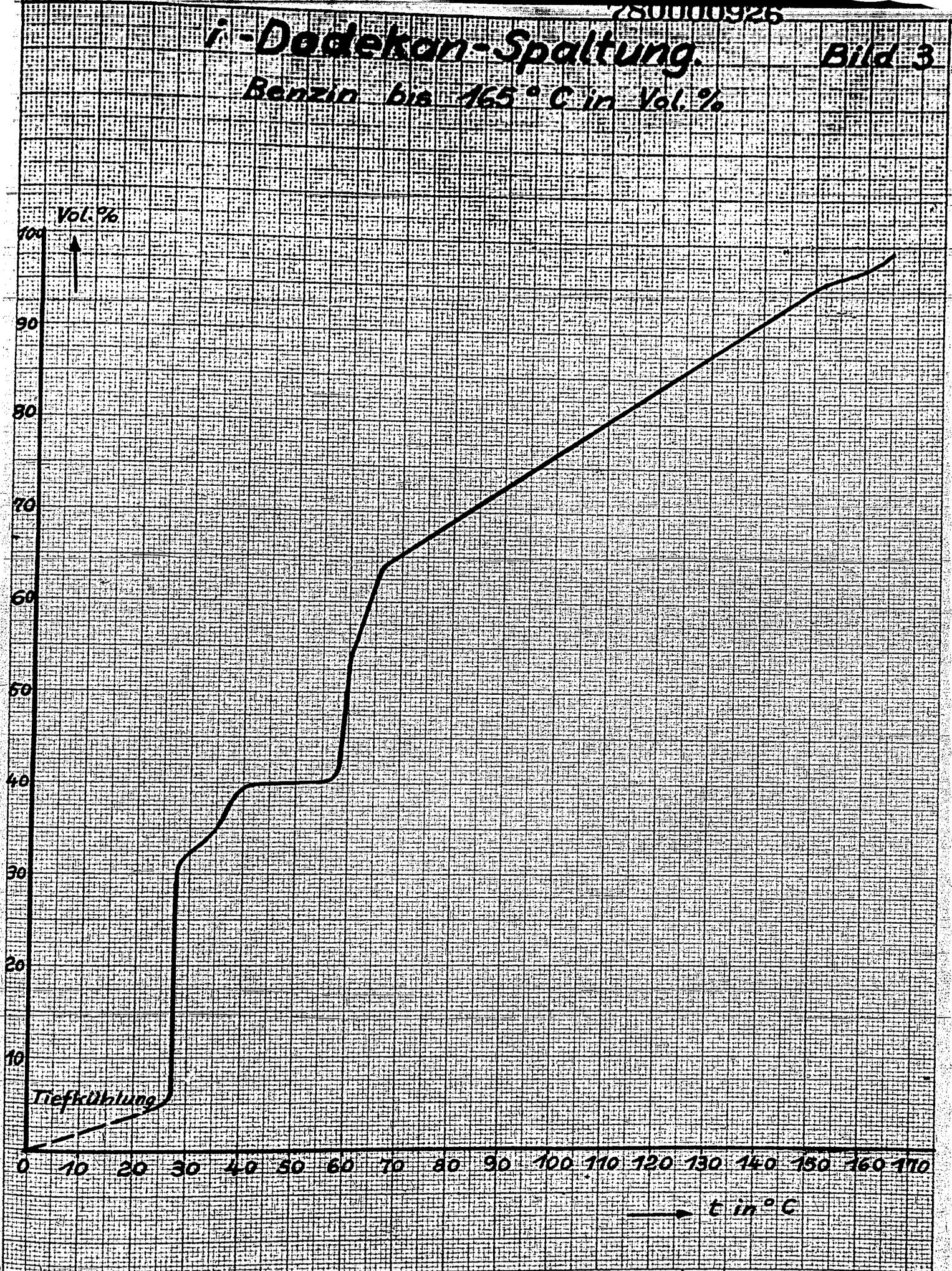
Benzin bis 165° C in Vol %



i-Dodekan-Spaltung.

Bild 3

Benzin bis 165 °C in Vol. %

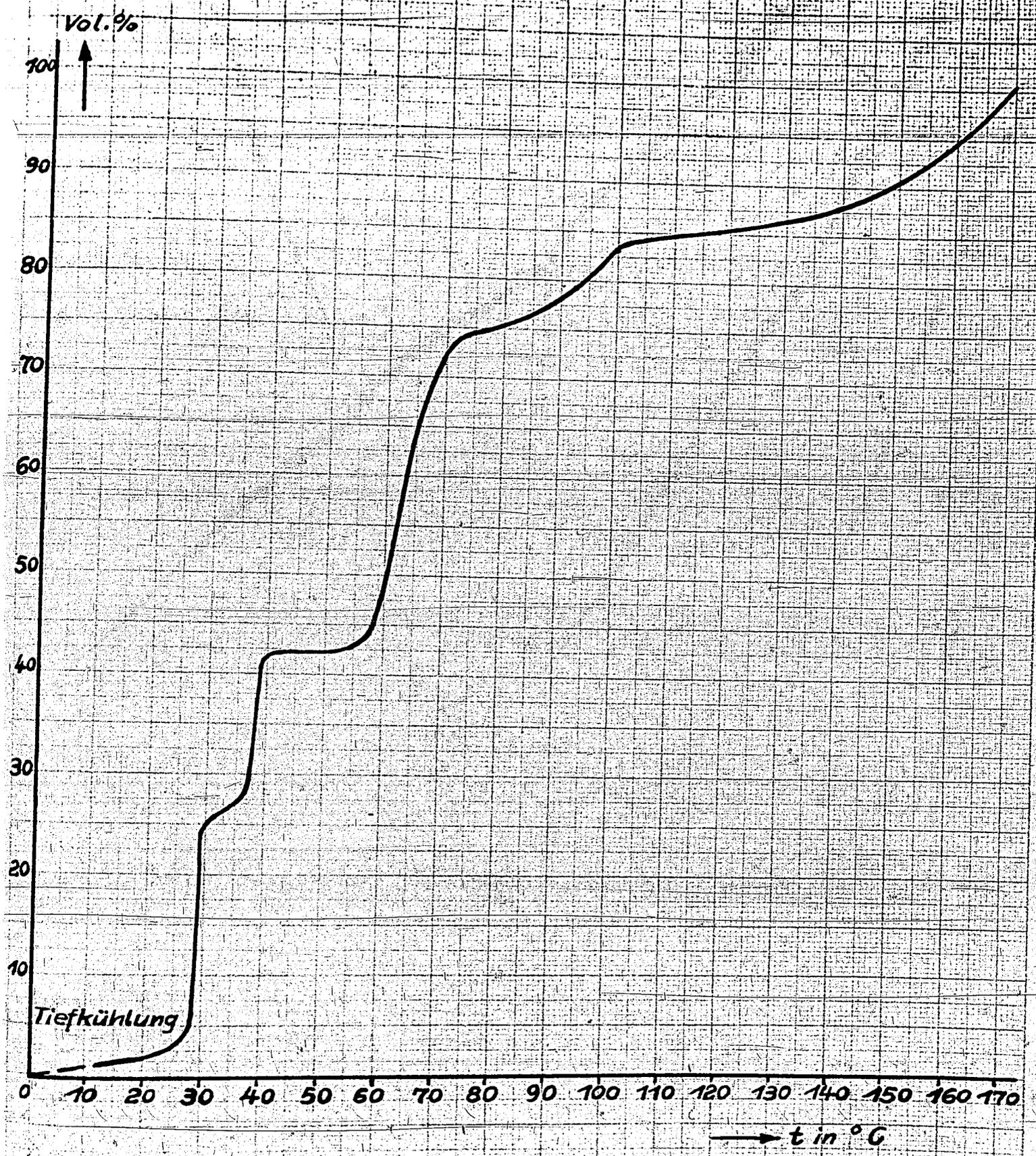


780000927

Bild 4

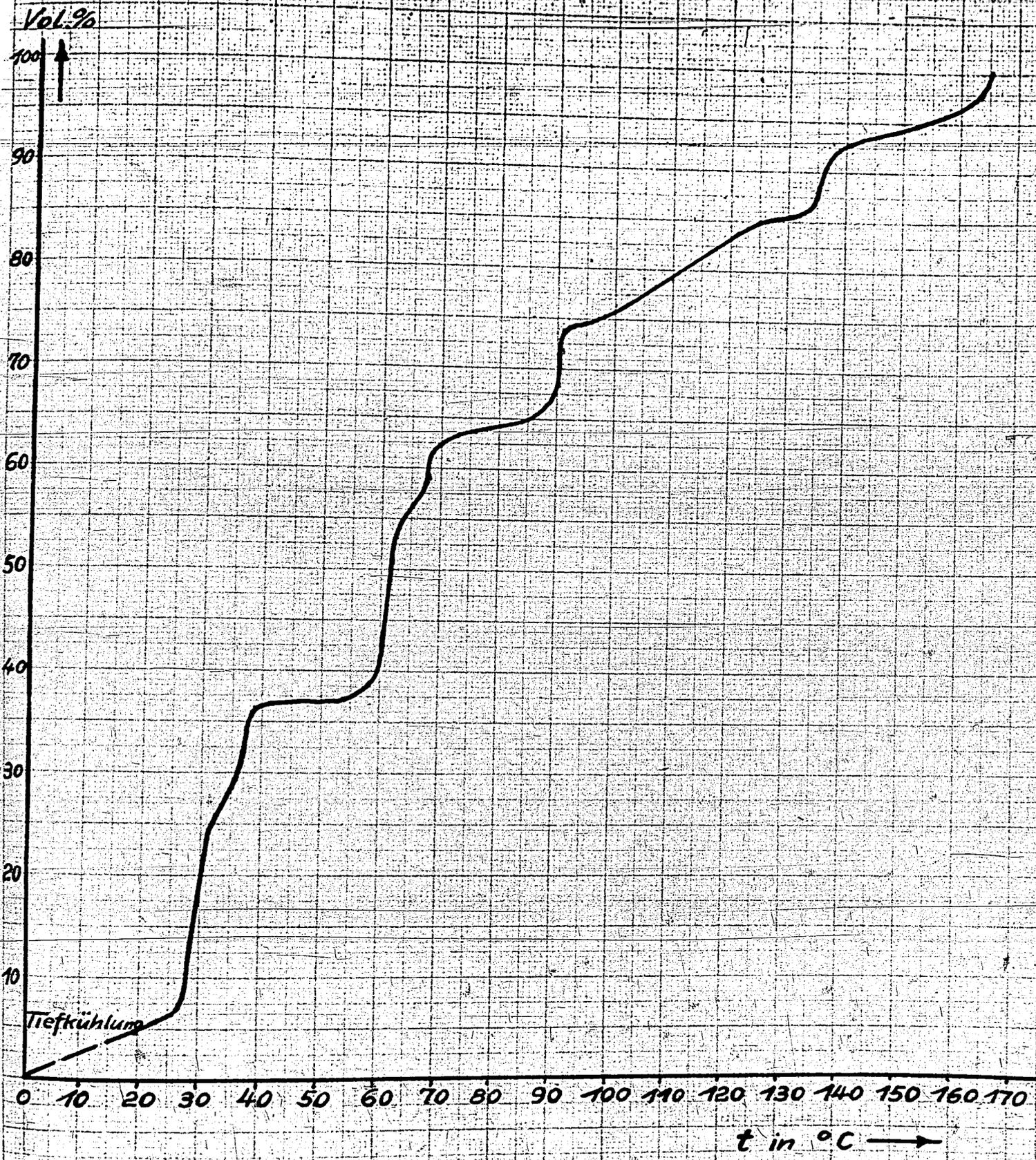
n-Decen - Spaltung.

Benzin bis 165°C in Vol. %

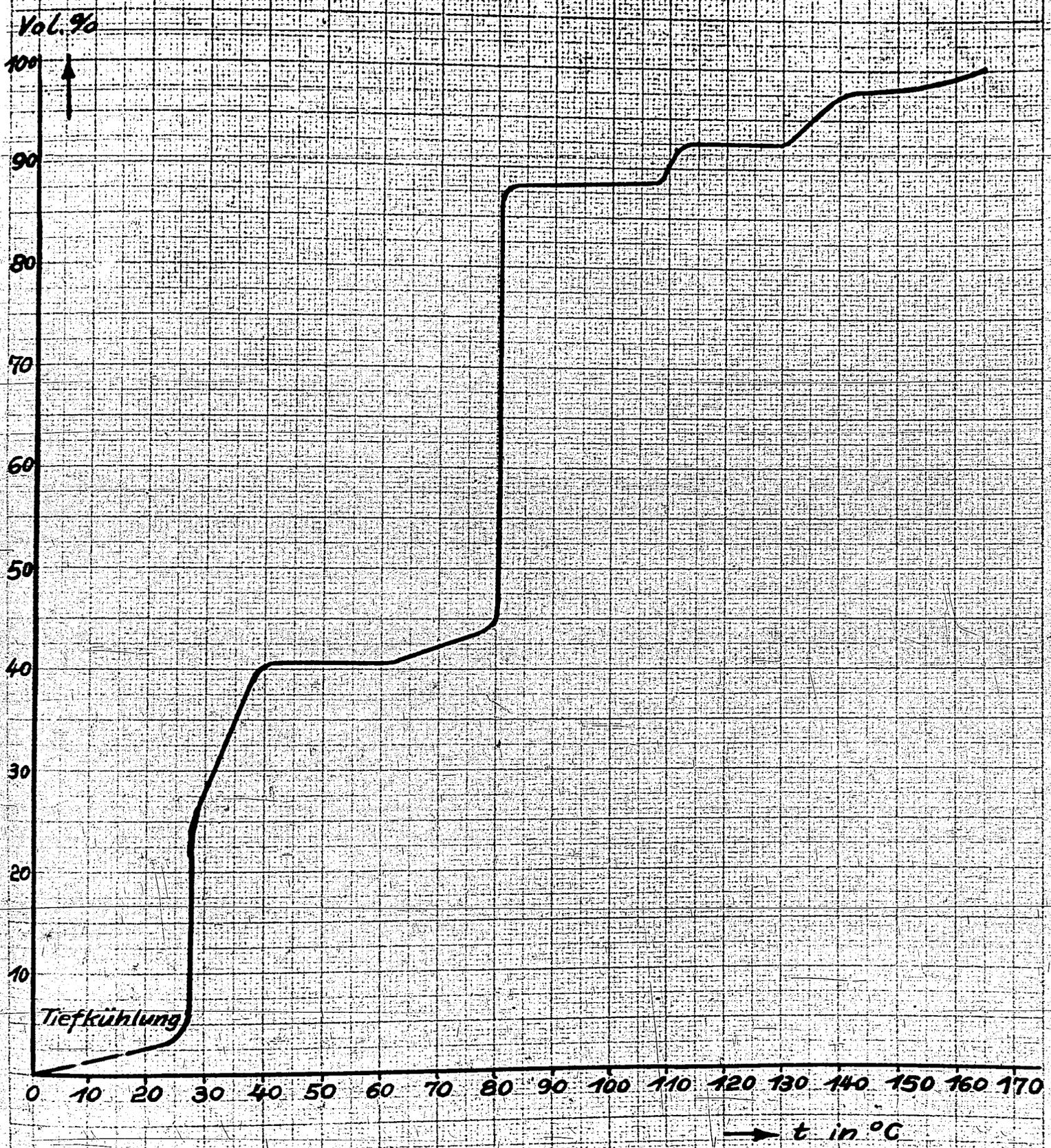


01/1447/4

n-Ceten-Spaltung. Benzin bis 165 °C in Vol. %



iso-Amylbenzol-Spaltung. Benzin bis 165°C in Vol. %

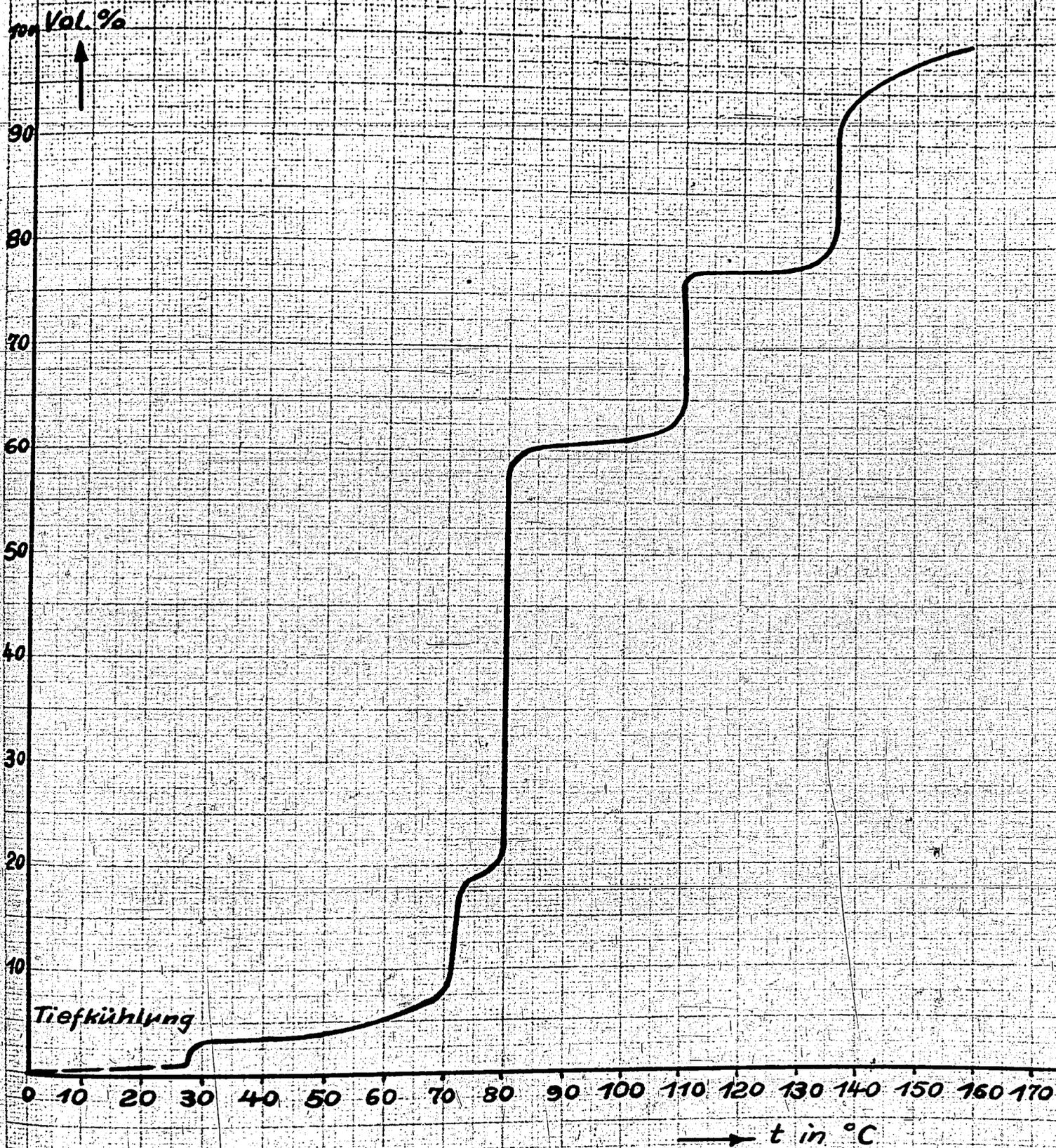


780000930

Bild 7

Tetralin-Spaltung

Benzin bis 160°C in Vol. %

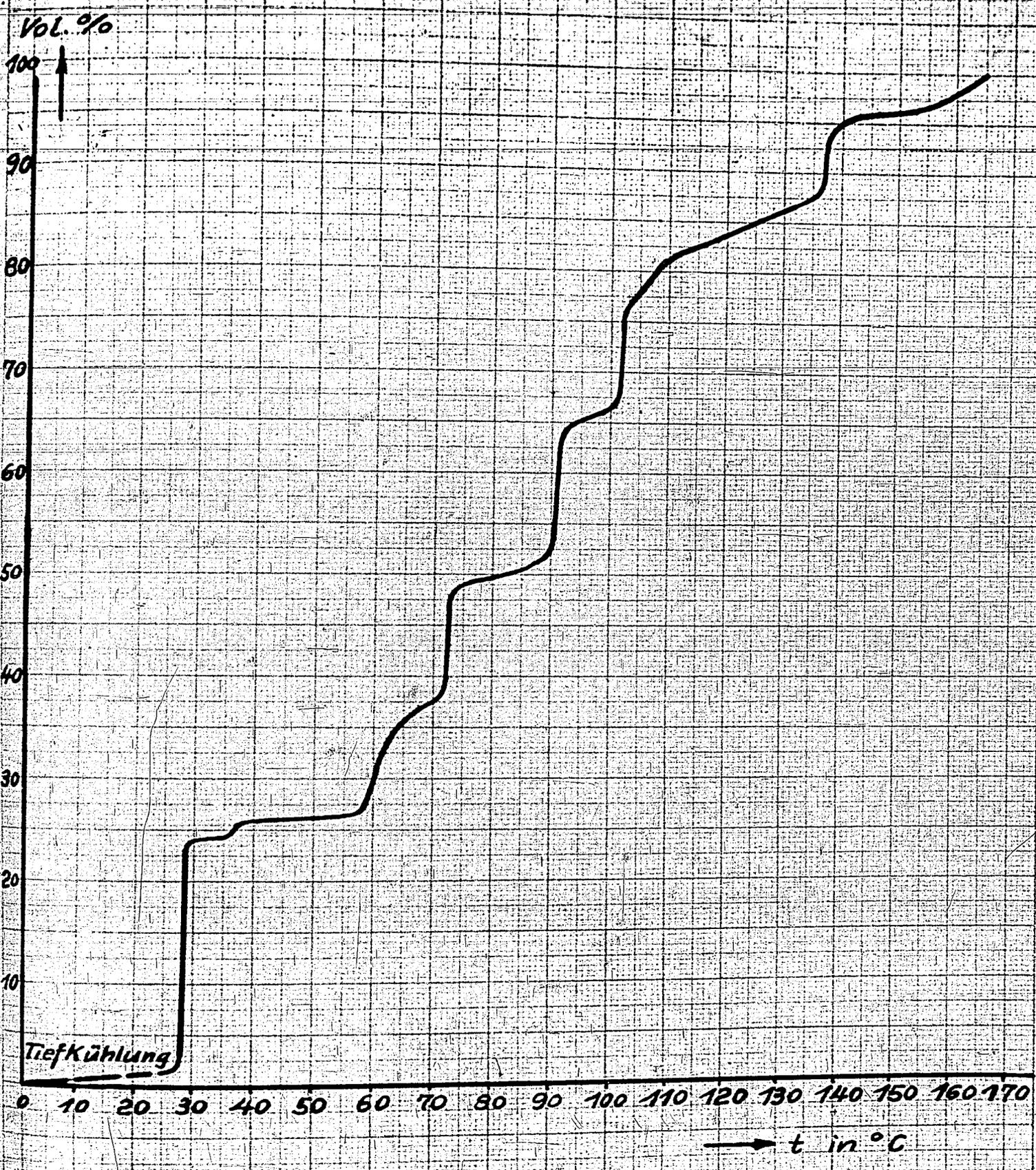


780000931

Bild 8

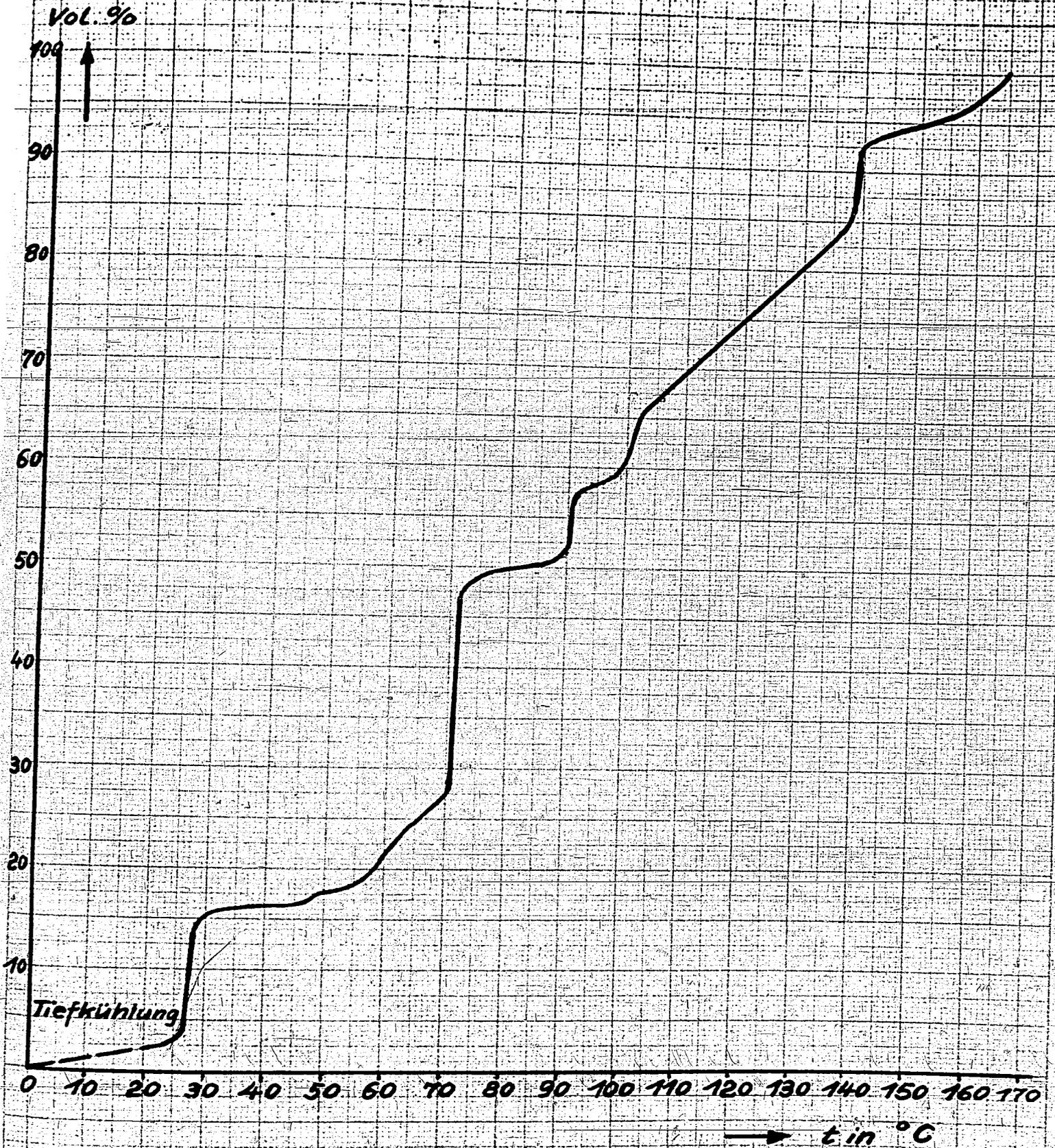
iso-Amylcyclohexan-Spaltung.

Benzin bis 165° in Vol. %



Dicyclohexyl-Spaltung.

Benzin bis 165°C in Vol. %

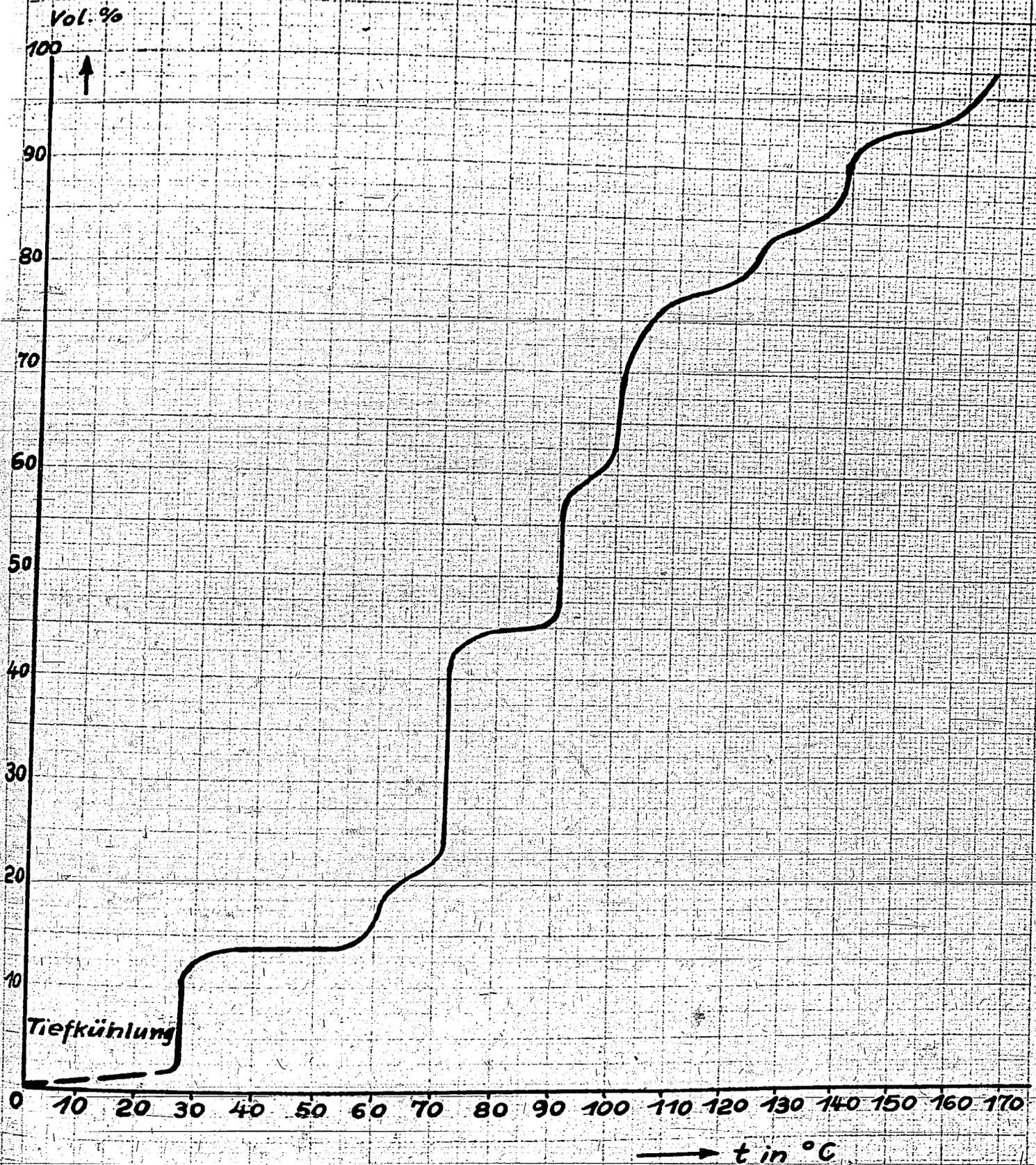


780000933

Bild 10

Dicyclohexylmethan-Spaltung.

Benzin bis 165 °C in Vol. %



011447/10

Dekalin-Spaltung.

780C0C934

Bild 1

Benzin bis 145°C in Vol. %

