

Isomerisierungsenergie von fünf Hexanen. Frederick D. Rossini u. Edward J. R. Prosser, J. Amer. Chem. Soc. **62**, (1940) 2250-51.

Aus den Verbrennungswärmen für die 5 isomeren Hexane berechnen Verf. die sog. Isomerisierungsenergien. Es besteht ein beträchtlicher Energieunterschied zwischen 2-Methylpentan u. 3-Methylpentan.

USA 2.221.658; Holl. Prior. 23.8.1938 - 12.11.1940. Shell Dev. Co.

Umwandlung von Methan oder methanhaltigen Gasen. Naturgas wird in Ggw. von 1-10% aliphät. KW-Stoffen mit mindestens 4 C-Atomen oder Halogen- oder S-Deriv. dieser auf Temp. zwischen 1000 u. 1300° erhitzt. Der Zusatz an höheren KW oder -Derivaten erhöht die Aromatenausbeute.

USA 2.236.514; 17.3.1939 - 1.4.1941; Stand. Oil Co.

Katalysator, besonders für die Aromatisierung von Benzinen. Durch längeres Zulaufenlassen einer Lsg. mit 70-82 Mol.-% $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$ u. 19-30 Mol.-% $\text{Cr}(\text{NO}_2)_3$ zu einer Mischung, der gleichzeitig stets gerade soviel NH_4OH -Lsg. zugeführt wird, dass die zulaufenden Al - u. Cr -salze sofort gefällt werden, erhält man einen wirksamen Aromatisierungskontakt.

Kinetik und Chemie der Spaltung von Kohlenwasserstoffen.

M. F. Il'ichov, Oil Gas J. **39**, (1941) 49-50.

Bei der Spaltung von Olefinen verlaufen Spaltung u. Polymerisation nebeneinander. Die Spaltgeschwindigkeitskonstante nimmt bei 500 vom C_2H_4 zum C_6H_{12} ab, bei 600° steigt sie stark. Die Aktivierungsenergie ist prakt. unabhängig vom Mol.-Gew. etwa 40000 cal/Molekül. Bei den Olefinen ist die Spaltgeschwindigkeit wesentlich weniger von der Temp. abhängig als bei n-Paraffinen. Für arom. KW-Stoffe (Alkylbenzol-) wird die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten, der Zahl der C-Atome (n), beginnend mit 12 u. höher, u. der absol. Temp. (T) durch $\log k = \log(n-9,4) + 1,34 - (13130/T)$ wieder gegeben.

Reaktion von Kohlenwasserstoffen an aktiven Alumosilikaten.

A. P. Frost, J. phys. Chem. **14**, (1940) (russ.) 1313-1318.

Akt. Aluminumsilikate katalysieren bereits bei Zimmertemp. die Polymerisation von Olefinen vom Typ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$; bei 150-250° werden die gasförmigen Olefine polymerisiert. Bei 250-300° wird die Polymerisation von einer Isomerisation begleitet. Bei 400° tritt Spalttrkk. auf. Am leichtesten werden von Aluminumsilikat Olefine, schwerer Naphthene und Paraffine, am schwersten polyocyl. arom. KW-Stoffe gespalten. Olefine werden dabei isomerisiert, Naphthene bilden nach Ringsprengung Olefine, die weiterhin isomerisiert werden u. Bznn. mit verzweigten KW-Stoffen ergeben. Paraffine lassen sich nicht isomerisieren.

Katalytische Aromatisierung von Paraffinkohlenwasserstoffen. B...

Krasnitski, D. physik. Chem. **14** (1940) 1330-36. (russ.).

Hexan wird durch Pt und Ni aromatisiert, Pd begünstigt Olefinbildung. (ca 300°, Ausbeuten 10%). Auftragen auf A-Kohle, Al_2O_3 aktiviert. Elemente der 5. u. 6. Gruppe geben höhere Ausbeuten; z.B. Cr_2O_3 , V_2O_5 auf Al_2O_3 , SiO_2 , aber erst bei wesentl. höheren Temp.

90/15.12.1941

XII/43

05672

I 62.358, 23b, 1/04, I.G. 31.8.1938 - 20.11.1941

Fischerprodukte sollen im Gemisch mit paraffinbasischem Zink katalytisch gespalten werden.

K 152.951, 12g, 1/02, Heinr. Koppers GmbH.
31.12.1939 - 30.10.1941.

Die Beheizung von Reaktionsröhren für endotherme Reaktionen soll unter Rezirkulation von Rauchgas erfolgen, indem die Heizkammer oben und unten mit der seitlich davon liegenden Verbrennungskammer in Verbindung steht.

I 58.774, 23b, 1/04, I.G. 9.8.1937 - 13.11.1941.

Spaltkontakte erhält man durch Behandeln von Al_2O_3 -gel mit Forsturo.

St 58.962, 23b, 1/04, Stand.Oil Dev.Co. 29.7.1939-
20.11.1941 USL 30.7.1938.

Bei der katalytischen Spaltung sollen die Reaktionsrohre in einer Flüssigkeit liegen, die die bei der Kontaktregeneration frei werdende Wärme aufnimmt und an die Reaktionsrohre während der Spaltung abgibt.

N 43.660, 12c, 1/06 - N.V. de Bataafsche Petr. Mij.
7.11.1939 - 27.11.1941.

Isoparaffine lassen sich mit Dialkylsulfaten in konz. H_2SO_4 alkylieren.

USL 2.231.24, 9.8.1937 - 11.2.1941. Union Oil Co. of California.

Katalytische Gasreaktionen. Es wird ein staubförmiger Katalysator verwendet, der dem Gas beim Eintritt in die Rk.-Kammer beigemischt wird. Im Rk.-Raum ist die Gasgeschwindigkeit so gross, dass die Katalysatorförmchen in der Schwebe bleiben. Die Gase gelangen dann in einen Raum mit grösserem Durchmesser, in dem sich die Katalysatoren absetzen. Die abziehenden Gase werden durch elektr. Entstaubung von Katalysatorresten befreit.

Über die katalytische Cyclisierung des Isoamylbenzols. S.R.Serguianko; Lead.Sci.URSS 27, (1940) 960-53.

In Berührung mit einem durch Elemente der 6. Gruppe aktivierten Katalysator aus Al_2O_3 bei 475° oder an Pt-Holzkohle bei $320-325^\circ$ gingen 25-30 % des angewandten Isoamylbenzols in β -Methylnaphthalin über; Nebenprodd. waren Toluol, Äthyl-, Propyl- u. Butylbenzol. Die Cyclisierung des Isoamylbenzols erfolgt 2-2,5-mal leichter als die des n-Butylbenzols.

89/1.12.1941

XII/42

05673

P 64.855, 120, 1/06; Phillips Petr. Co.
23.2.1932 - 13.11.1941.

Gesättigte KW sollen in einer 1. Stufe unter Wärmezufuhr gespalten und in einer 2. Stufe ohne Beheizung polymerisiert werden, wobei in der 2. Stufe Temp. °C = 675 - 100 log Zeit (min.).

R 95.694, 23b, 1/04; Rohchemie I.G.
3.3.1936 - 9.10.1941.

Aus Ölen soll eine niedriger siedende, schwerer spaltbare Fraktion abgetrennt und nach Aufheizen bis auf Spalttemperatur in den Strom der weniger hoch-erhitzten, leichter spaltbaren, schwereren Fraktion eingeleitet werden.

I 60.663, 23b, 1/04; I.G. 28.2.1933 - 16.10.1941.
Öle sollen bis zum Einsetzen einer exothermen Rk katalyt. und dann ohne Kontakte unter Zufuhr hocherhitzter Gase weitergespalten werden.

I 62.047, 23b, 1/04; I.G. 27.7.1938 - 9.10.1941.
Beim zweistufigen katalyt. Spalten sollen in der 2. Stufe künstl. Al-silikate oder sturbenhandelte Bleicherden und in der 1. Stufe Eisenoxide, A-kohle oder in der zweiten Stufe verbrauchte Kontakte benutzt werden.

Brit. 529.914; 1.6.1939 - 25.12.1940. Elkington & Fife.

Nicht hydroaromatische Cycloparaffine können durch $AlCl_3 + HCl + H_2$ bei unter 200° in Hydroaromaten übergeführt werden.

Frz. 652.152; 8.12.39 - 28.2.41. Stand. Oil Co.

Herstellung verzweigter Kohlenwasserstoffe. Man behandelt geradkettige KW-stoffe vom sp. der Bznn. bei 150-288°, bes. bei 177-246°, 35-420 at in Ggw. von H_2 u. gasförmigen KW-stoffen, bes. von Propan oder Butan, mit $AlCl_3$, das durch Zusätze von Halogenwasserstoff oder organ. Halogenverb., die unter den Rk.-Bedingungen HCl abspalten, aktiviert wurde. Der Partialdruck der Bzn.-KW-stoffe soll nicht über 65-70 % betragen.

Frz. 362.379; 18.12.39 - 5.3.41. Stand. Oil Co.

Herstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen. Man behandelt geradkettige II. KW-stoffe vom Kp. der Schwerbenzine, bes. von etwa 93-317°, in Ggw. von $AlCl_3$, oder anderen Al-Halogeniden unter Zusatz von Aktivatoren, wie Halogenwasserstoffe bei etwa 93-246° u. Verweilzeiten von 1-150 Min., bes. von 1-5 Min. u. in Ggw. von niedrigsd. gesätt. KW-stoffen, bes. von Propan oder Butan. Das Verf. wird bei Drucken bis etwa 420 at durchgeführt u. dient bes. zur Herst. von Isobutan aus Dest.-Schwerbenzinen.

88/15.11.1941

ZII/40

05674

I 66.058, 23b, 1/04; I.G. 28.11.1939 - 30.10.41
SiO₂- (und Fe, Al oot.) haltige Spalt- und Druckhydrierungs-kon-
takte sollen Ba-verb. enthalten.

B 190.656, 12r, 1/03; Bergwerksges. Georg v.
Gloscho's Erben. 24.7.1939 - 30.10.1941.

Entfernt man aus Steinkohlenschwefelzren ca 4/5 der sauren Ole,
so lässt sich der Rest ohne Koksbildung auf Heizöl spalten.

P 79.619, 23b, 1/01; Process Manegement Co.
15.8.1939 - 30.10.1941

H₂-arme Olextrakte sollen in Ggw. H₂-reicher KW-gase gespalten
würden.

Frz. 862.094; USA Prior.29.12.1939 - 26.2.1941 . Stand.Oil Dev.Co.

Durchführung katalytischer Reaktionen, bei denen die Katalysatoren
durch Kohleablagerungen inaktiv werden. Die Katalysatoren werden
langsam im Gegenstrom zu den zu behandelnden Dämpfen von oben nach
unten durch den Kontaktraum geführt, wobei für die Erhaltung von P
Form u.Grösse der Katalysatoren Sorge getragen wird. Vorzugweise
wird die Veränderungsgeschwindigkeit des Katalysators durch ein
vibrierendes Sieb geregelt, u.zwar so, dass der Katalysator beim Vor-
lassen des Kontaktraumes inakt. ist. In ähnlicher Weise wird anschlie-
send durch Abbrennen der Kohleablagerungen regeneriert.

Frz. 861.563; USA 21.12.1939 - 12.2.1941; Stand. Oil Co.

Katalytische Aromatisierung. Bznn. oder Schwerebenzine werden zu-
nächst einer Aromatisierung für die Naphthene bei etwa 455°, über
Al₂O₃-CrO₃, Pt-Mg-Chromit, Ni auf Mg-Chromit, oder Pt, Pd, Ni oder
Cu auf geeigneten Trägern gegebenenfalls in Ggw. von H₂ u. Drucken
zwischen 0,2 und 10 atm. unterworfen. Anschliessend werden die
Rk.-Produkte bei etwa -40 bis + 50° mit einem Lösungsm. für die
Aromaten behandelt. Die anfallende H₂-reiche Raffinatphase wird in
Ggw. von H₂ bei etwa 82-232° und 56-280 at einer Isomerisierung über
einen Kontakt aus einer Komplexverb. aus AlCl₃ u.KW-stoffen unter-
worfen.

Frz. 863.820; 10.10.1939 - 10.4.1941; - Stand.Oil Co.

Spaltverfahren. Zur Herst. hochlopffester Benznn. spaltet man
Gasöle in einer Erhitzer-schlang. unter Druck, 1.000 t die heissen
Spaltprod. nach Abtrennung von Spalttee bei etwa 371-420° über
Bleichherde oder ähnliche Entschwefelungsmittel u. arbeitet sie
dann wie üblich auf. Die Bleichherde wird von Zeit zu Zeit mit Luft
oxydativ regeneriert.

Frz.862.059; 2.12.39 - 26.2.41 - StandOil Dev.Co.

Geformte Katalysatoren. Für das Formen von Katalysatoren unter
Druck, bes. mit Hilfe einer Strangpresse, soll dem trocknen Kata-
lyatorstoff, bes. einem Gel, als Gleitmittel ein katalyt. wirken-
der feuchter Stoff zugemischt werden. Vorzugweise wird die Gel-
larfe zugemischt, die beim Eintrocknen das Gel liefert.

05675

87/1.11.1941

XII/40

Frz. 862.161; 8.12.1939 - 26.2.1941; Stand.Oil Co.

Spaltverfahren. Das zu spaltende Ausgangsöl wird mit Hilfe von Propen bei erhöhter Temp. in eine paraffin. u. eine nichtparaffin. Schicht zerlegt. Die paraffin. Schicht wird dann bei etwa 400-480 kat.lyt. gespalten, während die nichtparaffin. Anteile therm. bei etwa 425-540° gespalten werden.

Frz. 862.098; US. 6.12.1938 - 26.2.1941; - Stand.Oil Dev.Co.

Spaltverfahren. Man spaltet KW-stofföle in Ggw. von Katalysatoren aus Hydrogelen aus SiO₂ u. Al₂O₃, die durch etwa 1 % von Metalloxyden, bes. von Cr, Mo, W. oder U aktiviert sind.

Frz. 864.283; US. 22.3.1939 - 23.4.1941; - Stand.Oil Dev.Co.

Spaltverfahren. Man verwendet für die Spaltung von KW-stoffölen einen Al u. Si enthaltenden Katalysator, der eine scheinbare D. von mehr als 0,5 bes. zwischen 0,6 u. 0,7 aufweisen soll. Zur Herst. imprägniert man ein Kieselsäurehydrogel mit einer Al-Salzlsg. u. erhitzt bis zur Zers. des Al-Salzes, bes. von Al(NO₃)₃. Das Verhältnis von SiO₂:Al₂O₃ soll zwischen 2,5 u. 40:1 liegen.

Frz. 862.163; US. 31.12.1938 - 26.2.1941; - Stand. Oil Co.

Spaltkatalysator. Man verwendet als Spaltkatalysator für die Spaltung von KW-stoffölen ein mit ThO₂ imprägniertes Kieselsäuregel. Zur Herstellung imprägniert man Kieselsäurehydrogel mit einer Th-Salzlsg., die etwa 0,05 bis 1 Mol je Liter enthält, bei einem pH-Wert der Lsg. von etwa 1-4. Die Spaltung wird in der Dampfphase bei 370-565° durchgeführt.

Frz. 862.091; 4.12.1939 - 26.2.1941; - Stand.Oil Co.

Aromatisieren und Dehydrieren von leichten Kohlenwasserstoffölen. Bznn., die im wesentlichen aus paraffin. u. naphthen. KW-stoffen bestehen, werden auf klopfeste Bznn. verarbeitet, indem man zunächst die naphthen. KW-stoffe in Aromaten überführt u. anschliessend die paraffin. KW-stoffe zu Olefinen dehydriert. Für beide Stufen kann man Katalysatoren verwenden, die etwa 90 % Al₂O₃ und 10 % Cr₂O₃ enthalten.

US. 2.235.166; 8.2.1937 - 18.3.1941; - U.O.P.C.

O₂ und H₂-arme Gase zum Abbrennen von C-niederschlägen auf Kontakten werden durch Verbrennen von KW unter Druck ohne O₂-Überschuss erzeugt, mit H₂O gekühlt; bis auf 3 % H₂O getrocknet und wieder erhitzt.

Frz. 860.248; Holl.P.15.9.1938 - 9.1.1941; N.V.De Bataafsche Petr.Mij

Cyclisieren von Kohlenwasserstoffen. Man behandelt aliph. KW-stoffe mit 5-12 C-Atomen bei 400-500° über Katalysatoren aus 10 - 40 (%) Al₂O₃ u. 90 - 60 Cr₂O₃, die ausserdem auf je 100 Moll. Al₂O₃ u. Cr₂O₃ bis 30 Atome, bes. 15-20 Atome, Alkalimetall, als Oxyd, enthalten. Man erhält höhere Ausbeuten an Aromaten als ohne Alkalizusatz.

87/1.11.1941

XII/39

05676

H 156.592, 23b, 1/04; Chemical Conversion Comp.
23.7.1938 - 21.8.1941 USA 5.8.1937.

In Kontakttürmen zur katalyt. Spaltung sollen die einzelnen Schichten für sich an die Sammelleitungen für die KW-Dämpfe u. die Regenerationsgase an- u. abschaltbar und mit gesonderter Temp.-regelung versehen sein.

I 64.239, 121, 38/03; I.G. 30.3.1939 - 18.9.1941

Kieselgel für die Verwendung als Spaltkatalysator soll aus SiCl_4 mit alkylenoxyden hergestellt sein (alkalifrei).

R 105.206, 23b, 1/05; Ruhrchemie A.G.
8.5.1939 - 11.9.1941.

Benzine sollen mit Bleicherde bei 250-400° klopffest gemacht und dann mit der in der ersten Stufe benutzten, extrahierten Bleicherde bei unter 200° raffiniert werden.

I 61.472, 23b, 1/04; I.G. 27.5.1938 - 11.9.1941.

Das Erweichen schwermetallarmer Spaltkontakte kann durch Spalten bei Gegenwart von Wasserstoff rückgängig gemacht werden.

R 107.115, 23b, 1/04; Ruhrchemie A.G.
9.3.1940 - 4.9.1941.

Beim katalytischen Spalten soll durch geeignete Schaltung der Ofenabschnitte das Gas dieselbe Geschwindigkeit besitzen wie beim Regenerieren mit Luft.

Das Gulf-Polyform-Verfahren, P.Ostergaard u. E.P.Smoley.
Brennstoff-Chemie 22, (1941) 220-23.

Kurze Darst. des Spaltverf., bei dem in Ggw. von C_2 - u. C_4 -K^T gearbeitet wird, so dass gleichzeitig Polymerisation stattfindet.

USA 2.231.803; 25.7.36/11.2.41. Phillips Petr.

Klopffestmachen von Benzinen. Diese werden bei etwa 400° in der Dampfphase über Holzkohle bei Durchsätzen von etwa 2-4 Barrels fl. Bzn. je Stde. u. Liter Kontakt behandelt. Man kann auch bei erhöhten Drucken arbeiten; Man erzielt eine Erhöhung der Octanzahl um etwa 5 Einheiten.

USA 2.234.207; 19.10.1938 - 11.3.1941; - Stand.Oil Co.

Gasol soll selektiv zerlegt und das Raffinat gespalten werden, während der Extrakt zur Viskositätsherabsetzung des Spaltrückstandes dient.

86/1.10.1941

XII/38

05677

Frz. 859.847; USA. 7.1.1939 - 30.12.1940; Stand.Oil Dev.Co.

Isomerisieren von Kohlenwasserstoffen. Man behandelt geradkettige KW-stoffe, wie Butan, über festen Isomerisierungskatalysator (bes. Erden, wie Bauxit, Kieselsäure oder Bleicherde, vorzugsweise nach vorgegangener Säure- (H_2PO_4)-Behandlung bei $21-593^{\circ}$ ohne wesentliche Spaltung der KW-stoffe. Man kann die KW-stoffe auch bei $370-593^{\circ}$ über Friedel-Craftschon Katalysatoren behandeln.

Frz. 861.081; Holl. Patr. 21.10.1938 - 3.1.1941; N.V. De Batafachsche Patr. Mij.

Isomerisieren von Kohlenwasserstoffen. Man behandelt geradkettige KW-stoffe mit $AlCl_3$ u. HCl bei erhöhten Temp. u. unter Druck, wobei das $AlCl_3$ sich ganz oder teilweise in den KW-stoffen löst, zieht ab, lässt so weit abkühlen, bis sich die Hauptmenge der Halogenide ausscheidet und trennt von den KW-stoffen.

Frz. 865.523; USA. 27.5.39/29.5.41; Stand.Oil Dev. Co.

Dampfphasenspaltbenzine sollen bei $315-455^{\circ}$ über Bauxit, bei $170-260^{\circ}$ über Bleicherde geleitet werden. S-gehalt sinkt, Oz. u. Pb-empfindlichkeit steigen.

Frz. 857.972; 19.7.39/13.11.40; Ernest Alexander Oen.

Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette. Man unterwirft geradkettige aliphat. Alkohole einer reduzierenden Isomerisierung in Ggw. von H_2 -haltigen Gasen bei etwa $260-450^{\circ}$, etwa 1 st u. Durchsetzen von 50-500 l Ausgangsstoffen je Stde. u. Liter Kontaktraum. Als Katalysatoren sind bes. geeignet ZnO , Cr_2O_3 , CuO , MnO , bes. in Ggw. geringer Alkalimengen.

USA 2.235.133; 16.10.1939 - 18.3.1941; U.O.P.C.

Beim katalyt. Spalten mit einer Aufschlämmung von Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 -Gel. oder dergl. soll der für das Spalten einer leichten Fraktion gebrauchte Kontakt anschliessend zum Spalten einer schwereren benutzt werden.

USA 2.232.736; 20.10.1936 - 25.2.1941; - Philipps Petr.Co.

Beim katalytischen Reformieren und Entschwefeln (Bauxit 540°) soll durch Zusatz heissen Inertgases (CH_4) die Temperatur innerhalb 38° konstant gehalten werden.

USA 2.234.910; 21.6.1939 - 11.3.1941; The Texas Co.

Beim Spalten in einer Reihe von vom gesamten Prod. nacheinander durchströmten Spaltkammern sollen die Wände der letzten durch Einführen von Öl gekühlt werden, wodurch C-Abscheidung vermieden wird.

05678

86/1.10.1941

XII/37

Beitrag zur Kenntnis des thermischen Verhaltens von n-Hexan. Karl Bunte, Horst Brückner u. Gustav Choulat. Brennstoff-Chemie, 22 (1941) 205-10.

PtO₂ erschien als der günstigste Aromatisierungskontakt. Die Zersetzung von n-Hexan beginnt bei 450°, es entstehen niedrigere KW und wenig H₂, bei 685° treten Aromaten auf, bei 760° ist die Zersetzung vollständig. Maximum der Aromaten bei 860°, darüber Teer und Naphthalin.

Die isomerisierende Wirkung von cyclisierenden Katalysatoren. John Turkovich u. Harrison H. Joung Jr. J. Amer. Chem. Soc. 63, (1941) 519-20.

Durch Cr₂O₃, Al₂O₃ auf Cr₂O₃, Cr₂O₃ auf Al₂O₃ u. V₂O₅ auf Al₂O₃ wird bei einer Temp. von 475° 2,2,4-Trimethylpentan nicht aromatisiert, wohl dagegen n-Heptan. Bei gleichen Bedingungen gibt der Katalysator Mo₂O₃ auf Al₂O₃ mit 2,2,4-Trimethylpentan geringe aber definierte Mengen aromat. Prodd., wodurch die isomerisierenden Eig. dieses cyclisierenden Katalysators bewiesen sind. Die Olefinbildg. aus n-Heptan u. 2,2,4-Trimethylpentan durch aromatisierende u. isomerisierende Katalysatoren ist die gleiche, während bei den aromatisierenden nichtisomerisierenden Katalysatoren aus 2,2,4-Trimethylpentan mehr Olefin als durch n-Heptan gebildet wird.

Thermo-selektives Polymerisieren der höheren Erdöl-Fractionen in hochwertige Kraftstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe. I.V. Nicolescu. Ol u. Kohle 27, (1941) 661-68.

Beschreibung einer dreistufigen Dampfphasenspaltung bei 500-520°, 600-620° und 710-740° von Leuchtöl und Kogasin. Ausbeute 65 % Benzin OZ. = 92.

USA 2.234.984; 23.9.38/18.3.41. Socony-Vacuum Oil Co.

Alkylierungsverfahren. Aromat. u. gesättigte paraffin. KW-stoffe werden zusammen bei 450 - 535° über Bleicherdekatalysatoren behandelt. Z.B. werden 371 (Teile) Benz. u. 159 Pentan über 15 % (bezogen auf beide Ausgangsstoffe) Bleicherde bei 475° u. einem Enddruck von etwa 120 at etwa 90 Min. behandelt.

USA 2.215.950; 29.7.36/24.9.40. E.I. du Pont de Nemours u. Co.

Olefine. Cr- oder CrNi-Stähle kann man durch Vorbehandlung mit H₂O/850°, Luft/700° oder CO/1000° vor dem Angriff durch S-haltige Öle schützen. Zusatz von 5 % H₂O zum Öl hält die Schutzschicht intakt

USA 2.223.363; 27.6.1936 - 25.2.1941. - Philipps Petr. Co.

Olefine sollen bei 100-400°, über 7 Atm mit Zn-Halogeniden mit i-Paraffinen alkyliert werden, wobei die Olefine in mehreren Anteilen in die KR-zone eingeführt werden, so dass ihre Konz. 20 % nie übersteigt.

05680

84/15.2.1941

III/35

Frz. 854.874, U.A. 31.3., 4.5., 31.5., 17.7.1939 - 7.5.1941; -
Stand. Oil Dev. Co.

Beim katalyt. Reformieren soll bei Ggw. größerer Mengen unter
solchen Bedingungen gearbeitet werden, dass dieser nicht verbraucht
wird.

Frz. 855.922, USA 3.6.1939 - 9.6.1941; Stand. Oil Dev. Co.

Beim Regenerieren von Spaltkatalysatoren durch Abbrennen soll die
Stromungsrichtung häufiger umgekehrt werden, damit die Temperatur-
verteilung gleichmäßiger wird.

Frz. 855.923, USA 3.6.1939 - 9.6.1941, Stand. Oil Dev. Co.

Beim Regenerieren von Spaltkatalysatoren durch Abbrennen mit ver-
dünnter Luft sollen die letzten Reste Verunreinigungen mit O₂-armen
Regenerationsgasen entfernt werden, damit das Ausschließen vor der
Benützung zum Spalten fortfallen kann.

Frz. 860.288, 18.7.1939 - 10.1.1941. - Stand. Oil Co.

Schwerbenzin, Gasöl oder dergl. wird mit C₂-C₄-KW bei 35-70
Atm. in Ggw. von Cr₂O₃-kontakten auf 510-570° erhitzt, wobei
gleichzeitig Spaltung und Alkylierung stattfindet.

Frz. 861.564, USA Prior. 28.11.1938 - 12.2.1941, Stand. Oil Dev. Co.

Alkylierung von Paraffinkohlenwasserstoffen. Paraffine mit tert.
C und gasförm. Olefine werden bei 51-205° (70-210 Atm.) über
Al-Si-haltige Kontakte geleitet, ggf. bei Ggw. von Alkyhalogeni-
den.

Frz. 859.108, 17.8.39/11.12.40. Philipps Petroleum Co.

Umwandlung von niedrigsiedenden Paraffinkohlenwasserstoffen in hy-
persiedende Kohlenwasserstoffe. C₂-C₅ KW werden über Cr₂O₃ de-
hydriert, über Al-Silikaten polymerisiert, die im Benzinbereich
siedenden mit dem bei der Dehydrierung erhaltenen H₂ hydriert
und die schwereren Polymeren über Silikaten depolymerisiert.

USA 2.22.632, 8.10.38/26.11.40; } Socony-Vacuum-Oil Co. Inc.
USA 2.23.133, 1.9.38/26.11.40; }

Entalkylierung. Erdölfraktionen, die alkylierte Aromaten mit lan-
gen Ketten enthalten, werden durch Erhitzung zusammen mit Bzl.,
in Ggw. von Katalysatoren, in Aromaten mit kurzen Seitenketten
oder in Benzol übergeführt. Temp. über 450°, u. hohe Drucke.

I-62-170, 12g, 4/01; I.G. - 8.8.1937 - 17.7.1941.

Zur katalytischen Spaltung soll in langen Gefäßen mit wanderndem
Kontakt gearbeitet werden, der in der zweiten Gefäßhälfte re-
generiert wird.

USA 2.225.776; Universal Oil Products Co. - 17.1.1940 - 24.12.40

Isomerisieren von Paraffinkohlenwasserstoffen. Man behandelt geradkettige Paraffin-KW-stoffe bei Temp. bis etwa 300°, bes. bei etwa 150° über $ZrCl_4$ unter Zusatz von etwas HCl (etwa 4 %).

Frz. 859.121; D.Prior. 31.8.1938 - 11.12.1940. - I.G.

Spaltverfahren. Zwecks Gewinnung von hochklopffesten Bznn. werden paraffinbas. Erdöle oder deren Fraktionen in der Dampfphase zusammen mit KW-stoffen der KW-stoffsynth. aus CO u. H_2 katalyt., bes. über natürlichen oder künstlichen Silicaten, gespält. Durch die gemeinsame Spaltung der genannten Öle wird die Bildung gasförmiger KW-stoffe weitgehend zurückgedrängt.

USA 2.225.268; 20.12.1938 - 26.11.1940. Stand.Oil Co.

Spaltverfahren. Man spaltet Mineralöle in der Dampfphase über Katalysatoren, die in mehreren Schichten übereinander angeordnet sind, so dass sie von den Oldämpfen nacheinander durchströmt werden. Während der Regenerierung schaltet man aber alle Katalysatorschichten parallel zueinander. Hierdurch wird die Regenerierzeit gegenüber einer Hintereinanderschaltung wesentlich verkürzt.

Frz. 858.589; D.Prior. 10.8.1938 - 28.11.1940. - I.G.

Thermische Behandlung von Kohlenwasserstoffölen. Man behandelt KW-stoffe oder KW-stoffeile zwecks Spaltung, Hydrierung, Dehydrierung, Polymerisation, Alkylierung, Isomerierung bei etwa 300 bis 700° u. n. oder erhöhten Drucken in Spaltvorr. mit in Richtung des Stromens der Rk.-Teilnehmer abnehmendem freiem Querschnitt. Z.B. werden zunächst die Rk.-Teilnehmer durch zahlreiche parallelgeschaltete, dann durch weniger zahlreiche Röhre u. schliesslich nur durch ein Rohr geleitet.

Frz. 864.863; USA 30.3.1939 - 7.5.1941- Stand.Oil Dev.Co.

Beim Regenerieren von Spaltkontakten soll eine erhitzte Mischung von Luft und Inertgas so in verschiedene Höhen der Kontaktschicht eingeführt werden, dass 649° nicht überschritten werden.

Frz. 864.875; USA 1.4.1939 - 7.5.1941. - Stand.Oil Dev.Co.

Beim Katalyt. Spalten soll der Kontakt nacheinander eine Spalt- und eine Regenerationszone durchwandern.

Frz. 864.884; USA 8.4.1939 - 7.5.1941. - Stand.Oil Dev.Co.

Spaltkatalysatoren sollen aus gefälltem Al + Cr-oxyd (1:1) bestehen.

Frz. 864.889; USA 20.5.1939 - 7.5.1941. - The M.W.Kellogg Co.

Beim Spalten mit im Gasstrom suspendiertem Kontakt soll das Gew.-Verhältnis R von Kontakt zu Öl bestimmt werden nach $R = \frac{CH}{S \cdot (T_1 - T_2)} K$.

(C = unter C-Abscheidung zersetztes Ausgangsmaterial;
H = Heizwert des C-Niederschlags in cal/kg; S = spez. Wärme des Kontakts;
 T_1 = Temp., bei der der Kontakt seine Wirksamkeit verliert;
 T_2 = Temp. am Eintritt in die Regenerationszone; K = 0,2 bis 0,8).

84/15.8.1941

XII/33

05682

Russ. 53.762; 27.1.1939 - 31.1.1941; I.R. Seergijenko, UdSSR.

Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Aliph. KW-stoffe werden bei 460-475° über Cr-Co-Katalysatoren mit 6,5-11 % Co-Oxyd geleitet, die durch Niederschlagen von Cr- u. Co-Oxyden auf for-
biger Cr-Oxyd gewonnen wurden.

Frs. 864.283; USA 22.3.1939 - 23.4.1941 - Stand. Oil Dev. Co.

Als Spaltkatalysator soll man ein Silicagol mit scheinbarer Dichte
über 0,5 (0,6-0,7) benutzen, das mit Al_2O_3 imprägniert ist.

Frs. 864.777; USA 22.3.1939 - 5.5.1941 - U.O.P.C.

Raffination von Gasöl vor dem katalyt. Spalten mit Säuren, Metall-
halogeniden, Bleicherde etc. erhöht die Benzinausbeute und -quali-
tät sehr stark.

Frs. 860.802; USA 29.12.1938 - 24.1.1941 - Stand. Oil Dev. Co.

Spaltverfahren. Die verdampften Öle werden unter Druck mit wss.
Suspension eines SiO_2 -haltigen Kontakts versetzt und bei 7-70 at
bei über 371° gespalten.

Frs. 859.372; 13.5.1939 - 17.12.1940 - Soc. Nationale de Re-
cherches sur le Traitement des Combustibles.

Herstellung hochklopfester Benzine aus paraffinischen Erdöl-
destillaten. Hochsd. paraffin. Erdöle oder Erdöldestillate werden
zusammen mit KW-stoffen mit verzweigter C-Kette 1. bei
400-450° über mit Säure vorbehandelten akt. Silicaten, von der Art
der Bleicherde, oder Al-Silicaten vom Typus der Montmorillonite
oder Halloysite, deren SiO_2 -Geh. 70 % nicht übersteigt u. die nur
wenig Fe enthalten, gespalten, oder 2. bei 350-450° u. einem über
100 at liegenden H_2 -Druck über den aktivierten Silicaten u. einem
Hydrierungskatalysator einer spaltenden Hydrierung unterworfen,
oder 3. mit den Katalysatoren wie bei 2. bei Temp. über 500°,
aber nur massigen H_2 -Drucken von 10 < 70 at behandelt.

USA 2.220.599; 29.9.1937 - 5.11.1940; U.O.P.C.

Reformieren von Benzinen. Die höhersd. Bzn.-Anteile der 1. Refor-
mierungsprodd. sollen in Ggw. von Stabilisierungsgasen der reformier-
ten Bzn. in einer 2. Reformierungsstufe unter etwas strengeren
Bedingungen erneut reformiert werden.

Frs. 858.630, Holl.Prior. 9.8., 16.9., 10.11. u. 7.12.1938 -
29.11.40. N.V. de Bataafsche Petr. Mij.

Herstellung verzweigter Kohlenwasserstoffe. Garadkettige KW-stoffe
bes. solche mit 4-6 C-Atomen, werden unter 200° mittels
Al-Halogeniden, gegebenenfalls in Ggw. von etwas Halogenwasser-
stoff oder Alkylchlorid, isomerisiert. Die Isomerisation ver-
läuft bes. vollständig, wenn man ausserdem noch etwa H_2 zuführt,
bes. wird hierdurch das Auftreten von unerwünschten Nebenkk.
(Spaltung) zurückgedrängt.

05683

Die Anwendungen der Theorie der freien Radikale auf die Untersuchung der Pyrolyse der acyclischen Kohlenwasserstoffe.

V. Mayor, Rev. Chim. ind. Mon. sci. Quosnoville 49 (1940) 147-54.

Überblick über die Theorie der therm. Zers. der acyclischen KW-stoffe von Rice. Ausblick auf die Anwendungsmöglichkeiten der Theorie der freien Radikale auf techn. Unterss. (bes. der Polymerisation von KW-stoffen).

Die Darstellung von Äthyl- und Propyl- durch die Pyrolyse des Methans. V. Mayor, Ind. chimique 28, 45-46, (1941).

Literaturüberblick über die CH₄-Pyrolyse im Lichtbogen, durch elektr. Entladungen u. mittels Hocherhitzer Glas- u. Porzellanröhren, sowie über die unvollständige CH₄-Verbrennung.

Die Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe. V. Studium der Isomerisierung der Pentane und ihrer Gleichgewichtszustände.

B. Kozdowski und T. Misowkin. J. Chim. ser. 10 (1940) 143-88.

Im Kontakt mit AlCl₃ + CuSO₄ · 2HCl, AlCl₃ + HCl u. AlBr₃ besteht bei 25-90° ein Gleichgewicht n-Pentan, Isopentan. Gleichzeitig erfolgt schon bei niedriger Temp. die Bldg. niedriger- und höherer KW-stoffe. Erstere bestehen prakt. vollständig aus isomeren Pentanen im nahe dem Gleichgewicht liegenden Konzentrationen. Aus der graph. Darst. der gefundenen Beziehungen ergibt sich für das Temp.-Intervall 25-90° die Gleichung $\log K_p = (511/T) - 0,820$. In guter Übereinstimmung hierzu stehen die nach der Gleichung $\Delta F_T = -1930 + 1,83 T$ für die freie Energie berechneten Werte.

Über die Spaltgeschwindigkeit von ungen Erdölfractionen und ihren Mischungen. L. I. Borenz, Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. Techn. 1940 99-106. (Russ.)

Vf. untersucht das Spalten von ungen Erdölfractionen (187-202° u. 246,5-271°) für sich u. im Gemisch miteinander bei verschied. Mischungsverhältnissen. Erhöhung der Spalttiefe auf 50% führt zur Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit u. wird durch hemmenden Einfl. der Zers.-Prodd. erklärt. Die Geschwindigkeit der Rk. der Gemische der einzelnen Fractionen gehorcht nicht dem Gesetz der Additivität u. ist bedeutend geringer als die Geschwindigkeit der Zers. von einzelnen Fractionen.

Addition gesättigter Kohlenwasserstoffe an die Doppelbindung ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid. S. L. Yevanovitch und K. M. Pouilh. Bull. Soc. chim. Royaume Yougosl. 1939 159-62. (serb.)

Es wurde festgestellt, dass auch höhere gesätt. KW-stoffe in Ggw. von AlCl₃ an die Doppelbindung höherer ungesätt. KW-stoffe addiert werden können. 40 eines KW-stoffes JZ-55, Mol.-Gew. 270 (Kp. im Hochvakuum 156-200°) wurden in 160 g Normalbenzin unter Einleiten von trockenem HCl u. Röhren mit 6,3 AlCl₃ versetzt, im Vorlauf von 1 Stde. auf 60° erhitzt u. 1 Stde. bei dieser Temp. belassen. Nach 40 Stdn. resultierten 30,5 g eines gelben Oles vom Kp. 1; 130°, JZ. 3,74; Mol.-Gew. 314.

U5684

XII/31

I 61.004, 23b, 1/04; I.G. 4.4.1938 - 10.7.1941

Leitet man in heisse gasförmige Olefine unmittelbar nach der Herstellung Ole ein und leitet über Kontakte, so erhält man höhere Benzinausbeuten, als wenn nach der Spaltung einige Zeit vergeht.

USA 2.226.548; 11.8.1938 - 31.12.1940. - Stand.Oil Co.

Regenerierung von Katalysatoren. Der Katalysator wird wenigstens einmal unter Vakuum gesetzt, dann mit N₂ oder inerten Gasen (CO₂, Dampf, Methan) behandelt, anschliessend mit einer Mischung aus N₂ u. Luft, die nicht über 5 % O₂ enthält, hierauf mit Luft u. anschliessend unter vorangegangenen Evakuieren mit H₂. Zwischen diesen Arbeitsgängen kann jedesmal ein Vakuum eingeschaltet werden.

USA 2.225.544; 14.5.1938 - 17.12.1940. Union Oil Co. of California.

Alkylieren von Isoparaffinkohlenwasserstoffen. Auf Isoparaffine mit weniger als 7 C-Atomen, z.B. Isobutan, Isopentan oder Isohexane lässt man Olefine mit mehr als 2 u. weniger als 13 C-Atomen in Ggw. von konz. H₂SO₄ u. einer wasserentfernenden Verb. einwirken, z.B. Na-, K-, Zn-, Cd-, Hg-, Ag-, Cu-Salze der Pyroschwefelsäure oder Pyrophosphorsäure.

Frz. 857.721; USA Prior. 25.11.1938 - 26.9.1940. Stand. Oil Dev.Co.

Herstellung von Motortreibstoffen. Ein Gemisch von Isoparaffinen u. Olefinen wird bei Temp. zwischen -12 u. +93° u. Drucken bis zu 210 at in Ggw. eines Metallhalogenidkatalysators, sowie eines Alkylhalogenids zur Umsetzung gebracht, wobei Alkylierung der Isoparaffine erfolgt. Als Katalysatoren eignen sich Halogenide (bes. Chloride u. Bromide) des Al, Zn, Sb, Fe, Ni, T, Ta, Zr, Bi, Mo, V, Ti, Th oder Mischungen dieser oder Doppelsalze aus Alkali- u. Aluminiumhalogeniden. Als Alkylhalogenide kann man Äthyl-, Propyl-, tert. Butyl-, tert. oder sek. Amylchlorid verwenden.

USA 2.218.495; 29.7.36/15.10.40. Air Reduction Co., Inc.

Olefinhaltige Gasgemische. C₂H₄ u. C₂H₆-reiche Gase erhält man durch Spalten schwerer Öle bei 700-1040° in Ggw. der 0,1-2-fachen Menge H₂O-Dampf, der die Ni, Cr-haltigen Rohre vor dem Angriff durch S schützt.

Frz. 863.430; USA 16.2. u. 15.4.39/1.4.41. Stand.Oil Dev.Co.

Rohöl soll fraktioniert und die einzelnen Fraktionen für sich katalytisch gespalten werden, wobei für die einzelnen Fraktionen verschiedene Kontakte benutzt werden können.

Frz. 863.230; Brit. 3.2.39/27.3.41. Anglo Iranian Oil Co.

Isoparaffine (i-Pentan) können mit Äthylen bei Ggw. von H₂SO₄ + Hg-Cu-Sulfat alkyliert werden.

05685

XII/30.

T 41.067, 12o 1/06; Texaco Dev.Co.
13.7.1932 - 26.6.1941; USA 13.7.1931.

Gasförmige KW sollen bei 650-950° gespalten, die heißen Produkte mit klopfendem Benzin gemischt und bei 600-90° in klopfeste Treibstoffe verwandelt werden.

Frz. 863.502; 22.2.1940 - 3.4.1941; I.G. (= I.62.005 (XII/29))

Beim Spalten sollen die KW-Dämpfe zunächst mit wenig aufgewirbeltem Kontakt und dann mit größeren Mengen langsam bewegtem in Berührung sein.

Frz. 863.820; 10.10.1939 - 10.4.1941. - Stand.Oil Co.

Klopfestes Benzin erhält man durch thermisches Spalten, Überleiten der Dämpfe bei 371-426° über entschwefelnde Kontakte (Fullererde) und fraktionieren.

USA 2.230.464; 30.12.1937 - 4.2.1941; - Stand.Oil Co.

Zum Spalten sollen Kontakte aus Borverbindungen auf SiO₂-gel verwendet werden.

USA 2.230.552; 31.5.1939 - 4.2.1941. - Stand. Oil Dev.Co.

Zum Spalten sollen Gelmischungen von SiO₂ + Al₂C₃ bei 370-425° benutzt werden.

USA 2.229.353; 26.11.1937 - 21.1.1941; U.O.P.C.

Spaltkatalysatoren aus durch Fällung erzeugtem Al₂O₃ + SiO₂aq sollen sorgfältig von Alkali befreit werden.

Houdry-Verfahren zur katalytischen Spaltung von Erdkohlwasserstoffen, R. Schultze. VDI 85 (1941) 588-89.

Kurze Beschreibung der katalyt. Spaltenlage nach Houdry.

Synthese von Benzolkohlwasserstoffen aus Methan. Prof. Dr.Karl Bunte, Dr.Ing.-habil. Horst Brückner und Dipl.-Ing.Paul Schenk. GWF 84 (1941) 377-381.

Unters. der therm. Bildung von fl. KW aus CH₄. Die Rk. beginnt oberhalb 950°; C-Abscheidung läßt sich durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit vermeiden. Der Gesamtumsatz steigt mit der Temp., das Verhältnis leichte KW : Teer fällt. Unterss. der Einflüsse der Verweilzeit, des Rohrdurchmessers etc. auf Gesamt-, Aromaten- und C₂H₂-Ausbeute.

K 150.860, 23b, 1/04; Dr. Karl Kohlhardt.
1.6.1938 - 5.6.1941.

Beim Spalten soll das Rücklauföl von Koks bildnern durch längeres Erhitzen und Entfernen der Asphaltausscheidung befreit werden.

107.355, 23b, 1/04; Dr. Horace M. Weir.
7.3.1937 - 5.6.1941; USA 11.8.1938.

Beim Polymerisieren oder Spalten sollen hochsiedende Anteile aus dem Gasstrom durch eine Drallplatte (an der engsten Stelle einer Venturidüse) ausgeschleudert werden.

I 62.631, 23b, 1/01, I.G. 11.10.1938 - 27.3.1941
Zum katalytischen Spalten sollen Kontakte aus Kieselgel verwendet werden, das mit Lösungen von Metallsalzen ausgefällt worden ist.

I 60.979, 23b, 1/04; I.G. 1.4.1938 - 20.3.1941.
Frz.P.852.269, It.I.P. 372.217.

Zum Spalten oder Druckhydrieren H₂-reicher Öle sollen Hydrierkontakte verwendet werden, deren Aktivität bei Hydrierung anderer Öle geschwächt worden ist.

I 63.255, 23b 1/04; 22.12.1938 - 15.5.1941; I.G.
Kontaktträger für Spaltkontakte sollen aus SiO₂-ag aus Si-halogeniden + Metallsalzen hergestellt werden.

I 62.805, 23b 1/04; I.G. 2.11.1938 - 29.5.1941.
Beim katalytischen Spalten soll der Kontakt zunächst mit derselben Geschwindigkeit wie die Öldämpfe, denn erheblich langsamer bewegt werden.

R 104.875, 23b 1/04; Ruhrchemie AG.
27.3.1939 - 30.4.1941.

Für Mischkatalysatoren zum Aromatisieren soll ein aus K-Aluminatlösung + CO₂ erhaltene Al₂O₃ benutzt werden.

P 64.828, 12c, 1/06; Phillips Petroleum Co.
18.2.1932 - 26.6.1941.

Gasförmige KW sollen bei 670-950° in Olefine verwandelt und diese bei gleicher Temp. polymerisiert werden, wobei Temp. t und Zeit t (min) die Formel T=675-100 log t genügen, worauf man mit Olen abschreckt.

05687

XII/28

USA 2.228.510; 1.6.1939 - 14.1.1941; - Texas Co.

Bei der thermischen Spaltung schwerer Ole soll ein mit selektivem Lösungsm. gewonnenes Raffinat des Rücklaufgasöls katalytisch gespalten werden, während der Extrakt thermisch weiterverarbeitet wird.

USA 2.228.724; 11.3.1940 - 14.1.1941; Atlantic Refin. Co.

Das Reformieren von Benzin soll in Ggw. von SO₂ über Katalysatoren (aktive Silikate) bei 482-539° erfolgen.

USA 2.227.559; 26.2.1940 - 7.1.1941; Gulf Research & Dev.Co.

Die Alkylierung von iso-Paraffinen mit Olefinen soll mit konz. H₂SO₄+Ni-Metall bewirkt werden.

USA 2.228.113; Deutsche Prior. 9.5.1939 - 7.1.1941;

Frz.
Höhere C₁₀-Hydrierungsprodd. sollen mit H₂-ärmerem KW (Teermittelöl) über Bleicherde + MoS₂ gespalten werden.

USA 2.223.180; 19.12.1939 - 26.11.1940; Stand. Oil Dev.Co.

Isomerisieren von Kohlenwasserstoffen. Geradkettige KW-Stoffe mit mindestens 4-8 Atomen werden mittels Friedel-Craftscher Katalysatoren, denen geringe Mengen H₂SO₄, Fluor- oder Bromsulfonsäure zugesetzt sind, isomerisiert.

Frz. 859.311; 6.5.1939 - 16.12.1940. Comp. Francoise de Raffinage

Spaltverfahren. Bei der katalyt. Spaltung über Sulfiden von Cd, Mo, W, Bleicherden, Tonerde soll die Ggw. von organ. gebundenem Schwefel (5-6% schwefelreiche Ole, wie geschweißte Schmier- oder Mineralöle) die Klopfestigkeit der erhaltenen Benzins erhöhen.

Frz. 857.145; USA-Prior, 19.11.1938; - 26.8.1940;
Stand. Oil Dev.Co.

Alkylieren von Paraffinkohlenwasserstoffen. Zum Alkylieren sollen als Kontakt Doppelhalogenide des Al, Fe mit Alkalien, Sb, Hg etc., gegebenenfalls auf Trägern, benutzt werden.

N 40.917, 12o 1/06; N.V.De Bataafsche Petr. Mij.
5.7.1937 - 10.4.1941; Holland: 16.7.1936.

Bei der Alkylierung von Olefinen mit i-Butan in Ggw. 90-100%iger H₂SO₄ bei 10-115-130° sollen die Olefine nicht im Überchuss vorhanden sein.

USA 2.217.588; 27.12.1937 - 8.10.1940; Gasoline Products Co.

Spaltverfahren. Man führt die Spaltung von KW-stoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von äthylenreichen Gasen durch, indem man die anfälligeren Bznn. im Kreislauf durch eine Reformierungszone leitet. Hierbei werden die leichter spaltbaren Bzn.-Anteile auf gasförmige KW-stoffe gespalten; sobald die D. der umlaufenden Bznn. auf etwa 0,825 gesunken ist, nimmt die Gasbildg. stark ab. Die dann verbleibenden Bznn. zeichnen sich durch außerordentlich hohe Octanzahlen (90-100) aus.

USA 2.220.090)

USA 2.220.091) 24.11.1937 - 5.11.1940. - Stand.Oil Co.

USA 2.220.092)

Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit verzweigter C-Kette.

Geradkettige fl. Paraffin-KW-stoffe werden bei etwa 100-250° u. 14-280 at in fl. Phase mit gasförmigen gesätt. KW-stoffen in Ggw. von $AlCl_3$ oder $AlBr_3$, die durch Zusatz von Halogenwasserstoffen aktiviert wurden, alkyliert. Nach A.P. 2.220.090 mit einem Gemisch von KW-stoffen mit 3 u. 4 C-Atomen umgesetzt.

USA 2.224.102; 26.6.1939 - 3.12.1940. Stand.Oil Co of California.

Alkylieren von Paraffinen. Bei der Alkylierung von Isoparaffinen mittels Olefinen in Ggw. von konz. H_2SO_4 bei Temp. zwischen 15 u. 150° F erhält man fl. KW-stoffe von guter Klopfestigkeit, wenn die Menge des bei der Rk. intermediär entstehenden sauren Alkylsters weniger als 1 % bzw. beim Arbeiten unterhalb 40° F weniger als 2 %, gerechnet auf die Menge der anwesenden H_2SO_4 , beträgt.

USA 2.225.347; 30.7.1938 - 17.12.1940. - Sinclair Refining Co.

Umwandlung gasförmiger in flüssige Kohlenwasserstoffe. Die bei 720-775°, 35-70 Atm. fl. Anteile eines Paraffin-Olefinmischens werden über H_3PO_4 -Kontakten alkyliert und die gasförmigen bei niedrigem Druck und höherer Temp. polymerisiert.

Einfluss verschiedener Beimengungen auf die Aktivität von Aluminiumchlorid beim Spalten von Kohlenwasserstoffen. I. J. Friedmann, J.Chim.appl: 13 (1940) 1197-1203. (russ.)

Beim Spalten von Petroleum (Kp. 250-320°) mit ca. 10 % Aluminiumchlorid bei 220° wurde diesem 0,5 - 3 % an Chloriden 1. des Li, Na, K, Cu, Mg, Ca, Ba, ferner 2. des Cr, Sb, Fe beigelegt. Geringe Mengen der 1. Gruppe erhöhen die Bzn.-Ausbeute (bes. 0,5 % $CaCl_2$ oder $BaCl_2$; die Ausbeute stieg von 29 auf 37 %), bei weiterer Zugabe fällt diese auf 22 % u. mehr. Die 2. Gruppe erhöht die Bzn.-Ausbeute, wobei auch bei 3% Zusatz das Maximum nicht überschritten wird. Am besten hat sich eine Zugabe von $PbCl_2$ (0,6%) bewährt, man erhält hierbei ein leichtsd. Bzn. mit viel Isoverbindungen.

x) wird Schwerbznn. mit Isobutan, nach A.P. 2.220.091 mit einem Gasgemisch das mindestens 85 % Propan enthält u. nach A.P. 2.220.092

05589

XII/26

Houdry-Forschung strebt die Entwicklung wirksamerer Katalysatoren an. W.O. Wilcox, Wld. Petrol. 11 (1940) 52-55.

Ergebnisse einer Houdryanlage bei der Socony Vacuum Oil-Co/Buffalo.

Schwerbenzin Polyform- und Gasreversionsverfahren. J.E. Bock, P. Ostergaard und S.R. Smiley; Oil Gas J. 29 (1940) 13-14, 47. Wld. Petrol. (1940) 11 56-59, 62-7.

Beide Verff. bezwecken die Herst. hochklopfester Bznn. aus Schwerbenzinen u. KW-stoffgasen mit 3 u. 4- C-Atomen. Beim Polyformverf. werden Schwerbenzine u. Gas gemeinsam durch die Erhitzerschlange geleitet, bei hohem Verhältnis von Schwerbenzin zu Gas, während bei der Gasreversion die KW-stoffgase zunächst therm. gespalten u. in diese Prodd. vorgewärmte Schwerbenzine eingespritzt werden, worauf das Gemisch durch eine Spaltkammer oder Erhitzerschlange bei etwa erniedrigtem Druck geleitet wird.

Das erste technische Neohexan in einer Philips-Anlage hergestellt. H.W. Seyler; Wld. Petrol. 11 (1940) 48-51.

Beschreibung der techn. Herst. von Neohexan aus C_2H_4 u. Isobutan, die von der Philips Petroleum Co. durchgeführt wird. Das Neohexan (2,2-Dimethylbutan) ist verhältnismässig leicht von den übrigen KW-stoffen des Rk-Gemisches abzutrennen. Die Philips Petroleum Co. verwendet hierzu eine 60-Büdenkolonne, die bei Drücken von 4-10 at u. grossem Rückflussverhältnis (10:1) betrieben wird.

Das Gull-Polyform-Verfahren. F. Weinrotter; Brennstoff-Chemie, 22 (1941) 108/110.

Kurze Beschreibung des Verfahrens, bei dem Öle in Ggw. von C_3 - u. C_4 -KW gespalten werden.

Brit. 510.637; 19.7.1938 - 31.8.1939, N.V. de Bataafsche Petr.Mij.

Herstellung sekundärer Alkohole. Mit H_2SO_4 umgesetzte Paraffinspaltprodukte werden verdünnt, so dass die H_2SO_4 10-40 %ig ist. Die obere, Dialkylsulfate enthaltende Schicht wird hydrolysiert und zusammen mit der unteren Schicht mit KWW extrahiert und danach hydrolysiert.

Frz. 857.097; 29.6.1939 - 24.8.1940; USA P.15.10.1933
Stand. Oil Dev. Co.

Spaltverfahren. Man spaltet KW-stoffe über Katalysatoren, wobei die Oldämpfe hintereinander durch mehrere Kontaktschichten geleitet werden, während diese bei der nachfolgenden Regenerierung parallel geschaltet werden.

Frz. 852.563; 3.4.1939 - 27.2.1940; - USA Prior. 2.4.1938
M.W.Kellog Co.

Thermische Behandlung von Kohlenwasserstoffen. Diese werden zwecks Spaltung oder auch Polymerisation in der Dampfphase mit in Gasen suspendierten Kontaktmassen behandelt, wobei man die Kontaktmassen im Gegenstrom zu den Öldämpfen durch die Kontaktzone leitet. Man führt die Kontakte fortlaufend unten aus der Kontaktzone ab, unterwirft sie einer Regenerierung u. leitet sie oben der Kontaktzone wieder zu.

Frz. 854.041; 5.12.1938 - 3.4.1940; Alfred Claude Jessup.

Spaltverfahren. Man erzielt bei der Spaltung von KW-stoffen in der fl. Phase eine bes. weitgehende Entschwefelung, wenn man 2 Kontakte, z.B. Fe u. Cu, verwendet, von denen mindestens einer in feinverteilter Form vorliegen soll. Z.B. spaltet man über feinverteiltem Fe in Vorr. aus Cu. Vorteilhaft gibt man etwas H_2 hinzu, jedoch nicht so viel, dass eine starke Hydrierung stattfindet.

Brit. 515.309; 26.5.1938 - 28.12.1939; USA Prior. 29.9.1937,
Stand.Oil.Dev.Co.

Spaltverfahren. Für die Spaltung von KW-stoffen werden Katalysatoren verwendet, die man durch Behandlung von basenaustauschenden Stoffen, wie Zeolithen, wss. Lsgg. von NH_4 -Salzen von Sauerstoffsäuren von V,P,Mo,W,Sn,As,B,Cr,Mn,Te,Se, oder komplexen Phosphorsäuren u. anschließende Erhitzung auf etwa 450° erhält. Man erhält hochklopfeste Benzine.

Frz. 853.719; 2.5.1939 - 27.3.1940; USA Prior. 12.8.1938; Stand.Oil.Dev.Co.

Spaltverfahren. Man führt die Spaltung von KW-stoffen unter Verwendung von wasserlsl., aber wasserfreien Salzen bes. von Wolframat, Pyrophosphaten, Pyrovanadaten, Molybdaten oder Sulfaten, als Katalysatoren durch. Die Katalysatoren lassen sich bes. einfach regenerieren, indem man in W. löst, vom ungelöst gebliebenen C abfiltriert u. dann auskristallisieren lässt. Ausser zur Spaltung können die Kontakte auch zur Isomerisierung u. zur Reformierung von KW-stoffen verwendet werden.

Frz.PP. 854.744; 15.5.1939 - 23.4.1940, USA P.18.5.1938
und 854.703; 13.5.1939 - 23.4.1940, USA P.12.10.1938.
Stand.Oil.Dev.Co.

Spaltverfahren. Man spaltet KW-stoffe in der Dampfphase über Kontakten mit grossem Adsorptionsvermögen, wie aktivierten Hydroxylsilicaten oder aktivierten Al-Verbb., wobei man in der Kontaktzone aus 2 gegenüberliegenden Düsen die Öldämpfe u. den in Gasen suspendierten Katalysator gegeneinander versprüht.

USA 2.216.470, 9.7.1936 - 1.10.1940, Power Patents Co.

Reformieren von Benzinen. Diese werden zusammen mit KW-stoffgasen mit 3 u. 4 C-Atomen bei 375-450° u. etwa 17-42 at über Kontakte aus Salzen der Phosphorsäuren, H₂SO₄, HCl, Kieselsäuren oder Borsäure von Fe, Al, Cu, Zn, Mo, Cr, Mn, Ni, bes. über Fe-Phosphat geleitet.

Über die Pyrolyse von Undecan in Gegenwart und Abwesenheit von Aluminium als Katalysator. Henry Gault und Pao Ting Hsu; C.R. hebdomadaire Acad. Sci. 211 (1940) 393-395.

Bei Temp. von 450° bis 850° ohne Katalysator und in Ggw. von akt. Al bei 450 bis 750° wurden jeweils gasförmige und fl. Spaltprodd. erhalten, wobei in Ggw. von akt. Al ca. die doppelte Mol.-Zahl Spaltprodd. erhalten wurde wie ohne Katalysator. Von den fl. Spaltprodd. nehmen die olefin. und aromat. KW-stoffe mit steigender Temp. prozentual zu; die KW-stoffe mit C₇ und C₉ nehmen hierbei eine bes. Stellung ein, woraus Vff. schliessen, dass sich der Abbau des Undecans immer in Form geradzahliger Bruchstücke, wie C₂ und C₄, vollzieht. Bei Abwesenheit von Al ist bei den fl. Spaltprodd. der Anteil an Harz und Polymerisat sehr gross.

Benzinherstellung aus Dämpfen. 4. Herstellung von nicht gekühlten teerhaltigen Gasen der Kohlschwelung. Sci. Pap. Inst. physico-chem. Res. 38 Nr. 995/100. Bull. Inst. chem. Res. 19 (1940) 59. Masao Takizawa und Giichiro Yoshinaga.

Man spaltet die heissen, von der Schwelzone kommenden Dämpfe u. Gase bei 400 - 510° über akt. Kohle oder bei 450-520° über mit Säure akt. Tonen.

I 63.924, 23b 1/04; I.G. Farbenindustrie AG.
25.2.1939 - 3.4.1941.

Fischerprodukte sollen vor der Spaltung mit dehydrierend und isomerisierend wirkenden Kontakten (Bleicherde etc.) behandelt werden.

W 104.474, 12o, 1/06; Wilke-Werke AG.
7.10.1937 - 10.4.1941.

Mit Säuren aktivierte Bleicherde eignet sich besonders gut als Träger für AlCl₃ für Friedel-Crafts'sche Rk.

I 60.664, 23b, 1/04; I.G. Farbenindustrie AG.,
28.2.1938 - 20.3.1941.

Als Spaltkontakt soll mit Metallsalzlsgg. gefällte SiO₂ benutzt werden, aus der das Metall teilweise herausgelöst ist.

05692

Frz. 858.992; 11.8.1939 - 7.12.1940; N.V.de Bataafsche Petr.Mij.
Umwandlung von Methan in Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt. Man erhitzt das CH_4 sehr kurze Zeit (Bruchteile einer Sek.) auf Temp. zwischen 1000 u. 13000 in Ggw. von Stoffen, die seine Zers. befördern. Hierzu eignen sich KW-stoffe, wie Propan, Butan etc., ferner Schwefel- oder Halogenverbb. von Kw-stoffen, wie Dimethylsulfid, Methylchlorid, ferner Cl_2 , Br_2 u. S. Man setzt sie dem Methan in Mengen von weniger als 5%, z.B. 1% zu.

Brit. 518.944; 9.9.1938 - 11.4.1940; I.G.Farbenindustrie AG.
Durchführung katalytischer Gasreaktionen. Diese, bes. Spaltungen von KW-stoffölen, werden in einem senkrechten Rohr durchgeführt, durch das man den Kontakt period. od. kontinuierlich hindurchleitet. Der obere Teil des Kontaktrohres dient als Rk.-Zone, während der untere Teil des Rohres zur Regenerierung der Kontakte verwendet wird. Damit keine Vermischung der Öldämpfe mit der Regenerierluft erfolgt, führt man in der Mitte des Kontaktrohres ein inertes Gas, wie N_2 , zu.

Frz. 852.060; 24.3.1938 - 23.1.1940; USA Prior. 24.3.1938.
Comp. Francaise des Procédés Howdry.

Kreislaufführung von Flüssigkeiten zur Temperaturregelung bei katalytischen Verfahren. Bei der Spaltung von KW-stoffölen oder auch bei der Polymerisation von KW-stoffen in Ggw. von Katalysatoren, wird in mehreren Kontaktbehältern, teils auf Rk., teils auf Regenerierung der Kontaktmassen gearbeitet, wobei in den Kontakttürmen die gewünschte Temp. mittels bes. Fll., die eingebaute Wärmeaustauschvorr. durchfließen, geregelt wird. Um nun die vorhandenen Wärmemengen möglichst wirtschaftlich auszunutzen, werden die von allen Kontakttürmen kommenden Regelfll. in einen gemeinsamen Sammelbehälter, von dort über Wärmeaustauscher, in denen die Wärme der Regelfll. zum Vorwärmen der Rk.-Teilnehmer u. zur Dampferzeugung ausgenutzt werden, zu einem Vorratsbehälter geleitet, von dem aus sie den einzelnen Kontakttürmen in genau geregelten Mengen zugeführt werden.

Frz. 858.029; 20.7.1939 - 15.11.1940; D.Prior. 27.7. und 14.12.38.
I.G.Farbenindustrie AG.

Spaltverfahren. KW-stofföle, bes. Schwerbenzine oder Mittellole, werden in 2 Stufen in der Dampfphase bei gleicher oder ansteigender Temp., aber mit von der 1. zur 2. Stufe fallendem Druck über festangeordneten Katalysatoren gespalten. Für die 2. Stufe werden hochwirksame Spaltkatalysatoren, bes. künstliche Al-Silicate od. mit Säuren (HF) aktivierte Bleicherde oder Tonerde oder A-Kohle, die auch mit Oxyden von Cr, Mo, W, Mn, Mg, Zn imprägniert sein können, verwendet.

05693

XII/22

Frz. 857.179; 1.7.1939 - 29.8.1940, D-Prior. 16.7.1938, N.V. Internationales Hydrogeneringsoctroon Mij.

Druckhydrierungs- und Spaltkatalysator. Man vermischt die trockenen NH_3 -Sulfosalze von Metallen der 6. Gruppe, bes. des Mo oder W, mit Salzen von Metallen der 8. Gruppe, wie Fe, Ni oder Co, mit CO_2 oder organ. Säuren, wie Oxal- oder Essigsäure, vorzugsweise im Atomverhältnis 1 : 2. Das Gemisch wird, vorzugsweise in Ggw. von H_2 , H_2S , CO_2 u. dgl., auf $300 - 500^\circ$, vorzugsweise 375 bis 475° , erhitzt, bis die NH_3 -Zntw. anhört.

USA 2.222.128; 29.1.1937 - 19.11.1940, The Purdie Co.

Reine Aromaten können aus therm. hergestellten Polymerbenzinen durch Aufteilung in enge Fraktionen und Hydrierung der Olefine zu gesättigten, wobei deren KP sinkt, und erneute Fraktionierung gewonnen werden.

Frz. 851.190; USA-Prior. 1.9.1938; veröffentlicht: 4.1.1940; Standard Oil Dev. Co.

Zur Regeneration mit C verunreinigter (Spalt-) Kontakte soll die Kontaktschicht an einem Ende entzündet und dann Luft vom anderen Ende her zugelassen werden, so dass die Flamme entgegen dem Luftstrom wandert.

Isomerisierung von Polymethylenkohlenwasserstoffen unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid. VI. Isomerisierung von Isopropylcyclopentan. M.B. Turawa-Poljak und T.A. Slowochotowa; J.Chim.gen. 10, (1940), 1435-38. (russ.)

I-Propylcyclopentan liefert bei $125 - 130^\circ$ in 87 %iger Ausbeute 37,7 % p- und m-Dimethylcyclohexan, 9,4 % Pentamethylen und 2,9 % Paraffine.

Kinetik von Reaktionen, die an Mischkatalysatoren verlaufen. W.I. Kersnow und P.S. Sserokin; J.physik.Chem. 12, 42-49. (russ.)

Über einem Cr-Katalysator erfolgt im Bereich von $450-500^\circ$ vorzugsweise beim n-Heptan eine Aromatisierung, während beim n-Dekan diese durch Crackerkk. Überlagert wird. Im genannten Temp.-Intervall wird die Temp.-Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit der Aromatisierung durch folgende Gleichungen gut wiedergegeben: $lg K(\text{Heptan}) = 9,005 - 7834/T$ u. $lg K(\text{Dekan}) = 11,962 - 9,15/T$ (bei Atmosphärendruck)

I 62.086; 23b, 1/04; 30.7.1938 - 27.3.1941; I.G.

Beim katalytischen Spalten sollen Druck und Temperatur während der Spaltung um mindestens 5 at bzw. 10° steigen.

Holl. P. 49.622; 16.12.1938 - 15.11.1940; N.V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij.

Alkylieren von Paraffinkohlenwasserstoffen. Man erhält gesätt. im Siedebereich von Motorbenzin sd. KW-stoffe, wenn man Butane u. bezw. oder Pentane bei Temp. zwischen -50 u. $+100^{\circ}$ in Ggw. von Aluminiumhalogeniden u. aktivierend wirkenden Stoffen, wie HCl oder Alkylchloride, mit Olefinpolymerisaten zur Rk. bringt.

USA 2.221.165; 15.10.1937 - 12.11.1940; Texas Co.

Umwandlung von niedrigrisiedenden Paraffinkohlenwasserstoffen in höherisiedende. Ein Gemisch von n. u. verzweigten Paraffin-KW-stoffen, wie n-Butan u. Isobutan, wird in Ggw. eines Gemisches von dehydrierend, sowie von polymerisierend u. alkylierend wirkenden Katalysatoren bei n. oder Überdruck auf Temp. zwischen 450 u. 1100° F erhitzt. Das Katalysatorgemisch besteht aus Cr_2O_3 in Gelform oder auf Trägern aufgebracht, u. einem Metallhalogenid, wie $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BCl_3 . Anstelle von gasförmigen Paraffinen kann man auch fl. oder eine Mischung von gasförmigen u. fl. Paraffinen verwenden.

Frz. 857.177; 1.7.1939 - 29.8.1940; D.Prior. 5., 18. u. 31.7. 1938; I.G.Farbenindustrie AG.

Spaltverfahren. KW-stofföle, bes. solche aus Synth. aus den Oxyden des C u. H_2 , werden katalyt., bss. in der Dampfphase, auf bes. Bznn. gespalten, indem man während der Spaltung allmählich oder stufenweise den Druck um mindestens 5, besser um 10 at u. gegebenenfalls auch die Temp. um mindestens etwa 10° erhöht. Die Druck- und Temp.-Erhöhungen werden vorgenommen entsprechend dem Abklingen der Aktivität der verwendeten Katalysatoren. Als Katalysatoren werden bes. natürliche oder künstliche Al-Silicate, Tonerde, A-Kohle, verwendet, gegebenenfalls zusammen mit Oxyden von Cr, Mo, W., Mn, Zn, Mg.

Brit. 519.721; Bakelite Ltd. 30.8.1938 - 2.5.1940.

Entalkylierung von Alkylphenolen.

Man leitet ein Gemisch von 1 Vol. eines Alkylphenols u. 4-4,5 Vol. H_2 über einen auf $400 - 600^{\circ}$ erhitzten Katalysator, der durch Erhitzen von NiS oder von Silicaten, Oxyden oder Sulfiden von Ba, Cd, Fe, Al oder Zn im H_2 -Strom erhalten ist.

USA 2.212.018; 28.6.1937 - 20.8.1940; Universal Oil Products Co.

Herstellung von Naphthalin. Man behandelt alipat. KW-stoffe mit 10 C-Atomen, wie n-Decen oder n-Decen, bei $500 - 650^{\circ}$ 0,1 - 15 Sek. über Tonerde mit weniger als 15, vorzugsweise etwa 5 % Cr_2O_3 .

Brit. 521.687; 21.7.1938 - 27.6.1940. I.G.Farbenindustrie AG.

Spaltverfahren. Man spaltet KW-stofföle, bes. aus CO u. H_2 gewonnene; in der Dampfphase über fest angeordnete Katalysatoren u. erhöht im Laufe der Spaltung den Druck um mindestens 5, besser um 10 oder mehr at u. gegebenenfalls gleichzeitig oder auch ohne Drucksteigerung die Temp. um mindestens 10° . Man erhält dann bes. klopfeste Bznn.

Katalytische Cyclisierung von Paraffinkohlenwasserstoffen.
Katalysatoren enthaltend Chromoxyd aufgebracht auf Tonerde.
 B.A. Kezansky, I.B. Lossik und N.D. Zelinaky. C.R. (Doklad)
 Acad. Sci. URSS 27 (1940) 565-70 (russ.).

Prüfung von Kontakten mit Cr_2O_3 : Al_2O_3 = (7-67) ; (93-33) an
 Fischer-Synthin-Fraktion 85-183°. Hoher Cr_2O_3 -gehalt scheint
 Aktivität und Stabilität zu fördern. Regeneration mit Luft.
 5% WO_3 und CuO erhöhen die Aktivität.

Aufarbeitungsmethoden bei Primärprodukten des Synthesever-
fahrens und ihre Anwendung auf der Erdölverarbeitung. Dr. H.
 Velde, Öl und Kohle, 37 (1941) 143-148.

Fischer-Tropsch-Primäröle u. auch andere lassen sich durch
 katalytische (Kontakte nicht angegeben) Isomerisierung sehr
 stark verbessern; diese besteht sowohl in einer Verlagerung
 der Doppelbindung nach der Mitte als auch in einer (geringen)
 Verzweigung der Kette. - Kurze Übersicht über die Polymerisa-
 tion und Aromatisierung.

I 66.072, 12o, 1/01; I.G. Farbenindustrie AG.,
 15.3.1938 - 6.2.1941.

Schwer reduzierbare oxydische Hydrierungs- und Dehydrierungs-
kontakte (WO_3) isomerisieren unter hohem Druck Paraffine.

I 49.735, 12o, 1/06; I.G. Farbenindustrie,
 18.5.1934 - 6.2.1941.

Beim Spalten von Kohlenwasserstoffgasen in Wärmespeichern
 sollen so viel Ölrückstände zugesetzt werden, daß Koksabschei-
dung zur Aufheizung ausreicht.

P 78.016, 22f, 14; E.I. de Pont de Nemours Co.,
 6.10.1938 - 2o.2.1941; USA Prior. 6.10.1937.

Bei der elektrothermischen Zersetzung von KW im Lichtbogen
 soll eine bewegliche Elektrode benutzt werden, die zeitweilig
 zwecks Kühlung und Entfernung der Spaltprodukte stromlos ist.

I 61.293, 23b, 1/04; I.G. Farbenindustrie AG.,
 9.5.1938 - 2o.2.1941.

Die katalytische Spaltung von Fischerprodukten zwecks Her-
 stellung klopfester Benzine soll bei >350 at in Ggw. von Iner-
 ten oder H_2 durchgeführt werden.

Frz. 850.497; Deutsche Prior. 28.2.1938 - 18.12.1939; I.G. Farben-
 industrie AG.

Die Spaltung hochsiedender Öle soll katalytisch nur so lange
 vorgenommen werden, bis exotherme Rkk. einsetzen; man schaltet
 dann, ggf. unter Zusatz heißer Spaltgase, nicht katalytisch
 weiter.

Frz. 850.726; Brit. Prior. 22.2.1938 - 23.12.1939; Anglo Iranian
 Oil Co.

Die Alkylierung von Olefinen mit Isoparaffinen soll bei Ggw.
 von höhsiedenden Alkylierungsprodd. bewirkt werden, die da-
 bei aufspalten und Benzin liefern.

05696

I. 53.264, 120, 1/06; I.G. Farbenindustrie AG.,
21.9.1935 - 30.1.1941.

Benzin gewinnt man durch Erhitzen von Gasen in einem Rohr aus SiC, aus dem die Gase in das umgebende Gefäß treten.

Kontaktcyclisierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen.
B.A. Kazansky, S.R. Serguïenko u. N.D. Zelinsky; Acad. Sci. URSS, 27 (1940) 664-69. (russ.)

Untersuchung der Aktivität von Cr_2O_3 (?), MoO_3 , U_2O_8 . Akt. C scheint als Träger eine besondere begünstigende Rolle zu spielen.

Katalytische Cyclisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu Aromaten. Aristid V. Grosse, Jacques C. Morrell und William J. Mattox; Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 32 (1940) 528-31.

Aliph. KW-stoffe werden bei 450 - 500° über dehydrierenden Oxyden der Metalle der 4., 5. u. 6. Gruppe des period. Syst. zu Aromaten, Benzol etc. cyclisiert. Doch lassen die Katalysatoren schnell infolge von Kristallisationserscheinungen nach, wenn man sie nicht auf Trägern (Al_2O_3 , MgO) verwendet. Wirksamer sind noch Kontakte, die 2 oder 3 der Oxyde auf Al_2O_3 oder MgO enthalten. Bei einmaligem Überleiten können bis 75 % Aromaten erhalten werden, über 90 % bei Kreislaufführung der aliph. KW-stoffe.

Kontaktcyclisierung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Katalysatoren mit Vanadiumpentoxyd und Thoriumdioxyd.
B.A. Kazansky, A.F. Platé, T.E. Bulanova und N.D. Zelinsky; Acad. Sci. URSS. 27 (1940) 658-63 (russ.)

Aluminat, V_2O_5 cyclisieren für sich nicht, wohl aber in Mischung bei 500°. Wahrscheinlich ist ein niederes V-Oxyd aktiv. ThO_2 erreicht ein Maximum der Wirksamkeit, was auf intermediäre Bildung einer Th-C-Verb. zurückgeführt wird. ThO_2 auf akt. C. ist von Anfang an aktiv.

Brit. 519.613; 15.7.1938 - 25.4.1940; I.G. Farbenindustrie AG.

Behandeln der Produkte der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H_2 durch spaltende Druckhydrierung, Spaltung oder Dehydrierung in der Dampfphase katalyt. auf Motortreibmittel, wobei man cycl. Öle vom Ep. der Mittelöle, die unter den Rk.-Bedingungen wenigstens teilweise verdampfen, zusetzt, um die Bldg. von unerwünschten gasförmigen Prodd. zu verhindern.

Brit. 516.521; 30.5.1938 - 1.2.1940. USA Prior. 25.6.1937; Texaco Dev. Co.

in
Motortreibstoff. Um die Crackdestillate (Crackbenzin) enthaltenden Olefine in gesätt. KW-stoffe überzuführen, erhitzt man das Destillat in Ggw. von konz. H_2SO_4 zusammen mit einem niedrigs. Isoparaffin, wie Isobutan oder Isopentan od. diese enthaltende Mischungen, auf Temp. von 70 - 90° F oder höher, wobei Alkylierung eintritt. Die Menge des Isoparaffins soll mindestens gleich der Menge der in dem Crackdestillat enthaltenden Olefine sein.

Belg. 435.665; 27.7.1939 - 29.2.1940, Holl.Prior.9.8., 16.9., 10.11. und 7.12.1938, N.V.De Bataafsche Petrol.Matschappij.

Herstellung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette. Man behandelt gesätt. KW.-stoffe mit gerader Kette bei 2000 nicht übersteigenden Temp. in Ggw. von Aluminium-halogeniden mit H_2 . Die erhaltenen Prodd. sind als Motorreibstoffe geeignet.

GM 1.494.901, 23b; 31..5.1938 - 12.12.1940; Mannesmannröhrenwerke.

Für Destillations- und Spaltanlagen sollen nahtlos gewalzte Rillenrohre verwendet werden.

I 36.698, 12c, 1/06; 7.1.1929 - 23.1.1941, I.G. Farbenindustrie AG.

Gasförmige KW sollen in periodisch betriebenen Wärmespeichern dehydriert oder in Aromaten umgesetzt werden.

B 181.000, 12i, 1/01; 2.12.1937 - 23.1.1941; Bergbau Aktiengesellschaft.

Die Methanspaltung soll in einer waagerechten, mit Füllmaterial ausgesetzten Reaktionszone erfolgen, die von den Regeneratoren durch leere Heizschächte getrennt ist.

Kinetik und Reaktionsablauf des Zerfalles von Kohlenwasserstoffen. Untersuchung über den Verzögerungseffekt von ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf den Zerfall von Paraffinkohlenwasserstoffen. Referat nach M.P.Eshevskaya, Refiner natur.Gasoline Manufacturer 19, 264/67 (1940) Aug. - Brennstoff-Chemie, 22 (1941) 20.

Die Spaltgeschwindigkeit von i-Oktan bei 550° wird durch 5-20 % C_4H_6 , Cyclohexan, Isohexen, weniger von Propan und i-Buten, nicht von C_2H_4 , i-Oktan und n-Buten herabgesetzt, 10 % C_4H_6 verzögern um die Hälfte.

Das Isomerisierungsgleichgewicht von n-Butan und Isobutan und der dritte Hauptsatz der Thermodynamik. G.H.Messeryly, J.G. Aston und R.M.Kennedy, J.Amer.chem.Soc. 62 (1940) 1630-31.

Aus den therm.Eigg. der Butane errechnet sich für die Entropiedifferenz n-Butan \rightarrow i-Butan -3,7 cal/grad/Mol, aus den Gleichgewichtswerten -4,0.

Die Kinetik der Zersetzungsreaktionen der niederen Paraffine. VI. Lethan. E.W.R.Steacie und Gerald Shane. Canad.J.Res.Sect. B.18 (1940) 203-215.

Die Aktivierungsenergie des Athanzerfalls wird zu 69,7 Kcal, also erheblich kleiner als von anderen gefunden ermittelt. ($CH_3 = 79,4$; $C_2H_5 = 63,3$; $n-C_3H_7 = 58,7$). Für die höheren Homologen ist Zerfall nach einem Kettenmechanismus wahrscheinlich.

USA 2.207.552; 8.12.1936 - 9.7.1940; James T. Pitt.

Herstellung aromatischer Kohlenwasserstofföle. Man trennt aus Mineralölen, Kp. 38-425°, zunächst mit selektiven Lösungsmitteln, wie fl. SO₂, die paraffin. Anteile als unlösl. Fraktion ab, entfernt aus der Lsg. das Lsgmittel u. spaltet die gelösten KW-stoffe bei etwa 565° mit Hilfe hocherhitzter Gase. Man erhält leicht hocharomat. KW-stofföle mit sehr gutem Lsgs-Vermögen für Lacke und Harze.

USA 2.199.837 838; 18.3.1938 u. 13.8.1937, veröffentlicht: 7.5.1940; Standard Oil Dev.Co.

Regenerieren von Katalysatoren durch Abbrennen von organischen Ablagerungen. Die Regeneration soll bei erhöhtem Druck mit Gasen zunächst geringen O₂-Gehaltes vorgenommen werden.

USA 2.215.304; 5.4.1938 - 17.9.1940; Standard Oil Dev.Co.

Die Regeneration synthetischer Spaltkontakte aus Gelen (Al₂O₃) durch Ausbrennen mit verd. O₂ soll bei Abwesenheit von Wasserdampf (< 10%) erfolgen.

USA 2.215.305; 10.12.1938 - 17.9.1940; Standard Oil Dev.Co.

Die Regeneration von Spaltkontakten aus synth. Gelen soll durch Ausbrennen mit Gasen mit < 20% O₂ bei Abwesenheit von H₂O und Temp. von 650-870° erfolgen.

USA 2.203.825; 3.2.1938 - 11.6.1940; U.O.P.C.

Reformieren von Benzin. Man behandelt diese bei 400-500° über Katalysatoren, die aus 65% Al₂O₃, 30% Cr₂O₃ und 5% Ni bestehen.

USA 2.217.252; Nied. 14.8.1937 - 8.10.1940; Shell Dev.Co.

Geradkettige Olefine (n-Octan) sollen bei 275-500° (300°), 10-250 sec. (60) durch basenaustauschende Al-hydrosilikate isomerisiert werden. (58% Methyl-3-Hepten, 5% Heptene, Rest unverändert)

USA 2.217.009-11; (012-014) 31.5.1938 - 8.10.1940; U.O.P.C.

Acetylenkohlenwasserstoffe (Diolfine) mit mind. 6 C, z.B. Hexin-1, (1,5-Hexadien) lassen sich durch therm. Behandlung in Ggw. von Oxyden oder anderen Verb. der Elemente der linken Spalte der 4.-6. Gruppe in Aromaten überführen.

Holl. 49.278; 15.9.1938 - 16.9.1940; N.-V. De Bataafsche Petrol.Mj.

Aromatisieren aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Man behandelt KW-stoffe oder KW-stoffgemische mit 6-12 C-Atomen bei 400-600° über Katalysatoren aus Al₂O₃ und Cr₂O₃, die 10-40% Cr₂O₃ enthalten und außerdem mit bis 30, vorzugsweise mit 15-20 Mol. Alkali je 100 Mol Al₂O₃ und Cr₂O₃ aktiviert sind. n-Heptan gibt Toluol und aus n-Nonan wird vorwiegend o-Methyläthylbenzol erhalten.

Die Kinetik des Kohlenwasserstoffspaltens unter Druck. Mitt. I. Das Spalten von Paraffinkohlenwasserstoffen normaler Struktur E.D. Tillitschajew. (J. Chim. appl.) 12 (1939) 105-12. (russ.)

Die Spaltung von Braffin ist angenähert eine Rk. 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen mit dem Mol.-Gew. des KW, für $n > 12$ ist die Änderung der Konstante bei 425° : $K = (2,3 n - 15,6) \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$. Weiter soll sein $\log k = 10g(n - 6,8) + 14,22 - (13170/T)$. Der Anfall an Bzn. bis 200° Endpunkt beträgt unabhängig von dem Mol.-Gew. des angewandten n-Paraffins beginnend vom Decadan bei 425° und 50 min. ca. 17%. Die Spaltverss. wurden im Druckautoklav durchgeführt.

Die Anlagen der Gulf Oil Corp. erzeugen hohe Benzinausbeuten durch den "Polyform"-Prozeß. Povl. Ostergaard und Eugene R. Smoley; Oil Gas. J. 39 (1940) Nr. 18. 52. 53. 55-57. 62.

Die Bezn.-Ausbeuten beim Spalten von schweren Ölen oder Reformieren von Bznn. werden erhöht, indem man bei diesen Verss. gasförmige KW-stoffe mit 3 u. 4 C-Atomen zusetzt.

Die Tide Water Associated Oil Co. erstellte eine Alkylierungsanlage in Californien. C.E. Viland und James Seth; Oil Gas. J. 39 Nr. 18. 98. (1940).

Es wird eine Anlage zur Herstellung von Flugbenzin durch Alkylierung von Isobutan mit Butylen im Verhältnis 5-8:1 über mindestens 90%-ig. H_2SO_4 bei etwa $5-10^{\circ}$ beschrieben. Die niedrigst. Benzine weisen Octanzahlen von 92-93 auf, bei den höhersd. Fraktionen liegen sie etwas niedriger.

USA 2.216.470; 9.7.1936 - 1.10.1940; Power Patents Co.

Paraffinkohlenwasserstoffe einschl. $C_2 + C_4$ sollen bei 30-40 atm. zwischen 400 und 455° mit darin suspendiertem $FePO_4$ oder $AlPO_4$ zwecks Isomerisierung und Polymerisation behandelt werden.

USA 2.216.221; 16.9.1939 - 1.10.1940; Standard Oil Dev. Co.

Die isomerisierende Wirkung von Friedel Crafts-Kontakten ($AlCl_3$) soll durch BF_3 erhöht werden; z.B. n-Pentan + 50% $AlCl_3$ + 23% BF_3 24°, 20 h = 70% i-Pentan neben 2% C_4 .

USA 2.216.262; 30.10.1937 - 1.10.1940. U.O.P.C.

Als Spaltkontakte sollen Produkte benutzt werden, die durch Anlagerung von (2%) SiO_2 an suspendiertes $Al(OH)_3$ entstehen.

USA 2.205.607; 26.10.1938 - 25.6.1940; Standard Oil Co.

Spalten von Paraffin. Man spaltet Paraffin nach Verdampfung in einer Erhitzerschleife bei $450-535^{\circ}$ über Katalysatoren aus Silicagel und Metalloxyden, wie von Ce, Th, Cd, Cu, Ni, Mn, Ti oder bes. Al, bei einem Durchsatz von 0,5-4 Vol. fl. Paraffin je Vol. Kontakt und Stunde. Besonders geeignet ist als Katalysator ein mit Säure behandeltes Ton. Von den neben dem Bzn. anfallenden Gasen sind 60% ungesätt. KW-stoffe und 73% Gase mit 3 und 4 C-Atomen.

Spalten von Tetrahydronaphthalin mit $AlCl_3$. M.B. Turowa-Poljak und H.B. Sjubinowa, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 8 (1938) 538 - 43, O 1939, 1 3545. Tetrahydronaphthalin wurde in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 170 - 200 durch Erhitzen und Abdestillierenlassen gespalten, wobei bis zu 50 % Spaltdestillat erhalten werden. Die Fraktion 60 - 95° enthielt 82,2 Gew.-% Aromaten, 3,9 % Hexamethylen, 9,5 % Pentamethylen-KWW, 4,4 % Paraffine; das gesamte Destillat enthielt 53 % Aromaten; 15 % Hexamethylenverb., 28,1 % Pentamethylen-KWW, 3,9 % Paraffine. Höherkondensierte Ringsysteme wurden nicht beobachtet.

Spaltung von Paraffin unter der Einwirkung von $AlCl_3$ im Entstehungsstand. H. Koch u. H. Steinbrink, Brennstoffchemie 26 (1939) 147 - 152. Im Gegensatz zu Angaben anderer Autoren konnten aus synthetischem oder natürlichem festem Paraffin durch Spalten unter Einwirkung von aktiviertem Al und HCl keine Benzinfractionen mit nennenswertem Aromatengehalt gewonnen werden. Durch katalytische Hydrierung am Beispiel einer Fraktion von 70 - 90° wurde die rein aliphatische Natur der Spaltprodukte nachgewiesen.

Aromatisierung von Paraffin mittels $AlCl_3$. C. Otin u. M. Duna, Chem. et Ind. 40 (1938) 217 - 27. - Pentacocan wurde der Einwirkung von $AlCl_3$ und H in statu nascenti ausgesetzt ($AlCl_3$ erst während der Reaktion aus aktiviertem Al + HCl hergestellt); bei gewöhnlichem Druck und 200 - 250° wurden Paraffin-KWW, Aromaten und geringe Mengen von Naphthenen erhalten, die Paraffine bestehen zum größten Teil aus solchen mit verzweigter Kette, die Aromaten aus Benzol und Toluol. - Infolge starker Polymerisation bleibt eine komplexe, asphaltartige Masse zurück. In Parallelversuchen mit wasserfreiem $AlCl_3$ bei 220 - 240° wurden fast keine Aromaten, sondern hauptsächlich Paraffine mit verzweigter Kette erhalten.

USA. 2.143.509. angemeldet: 19.7.1935 - veröffentlicht: 10.1.1939 - Monsanto Chem. Co. - Benzol oder alkylierte aromatische KWW werden bei 700 - 850° durch Salz- oder Metallschmelzen unter Zusatz von 0,1 bis 2 % O-haltiger Verbindungen, wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, aliphat. Säuren oder deren Ester geleitet, wodurch die Ausbeute an Diphenyl von 10 auf 20 - 30 % steigt. Einige KWW, wie Dicyclopentadien, wirken hemmend auf die Diphenylbildung.

Kohlenwasserstoffe mit hohem Gehalt an Alkylen. Ital. 345.579 NV. de Bataafsche Petr. Mj. - Feste Paraffine werden unter Zusatz von 10 % überhitztem Dampf verdampft, von nicht dampfförmigen Bestandteilen getrennt und höchstens 5 Sek. lang auf Spalttemperatur 545° erhitzt und danach durch Einleiten in Wasser abgekühlt. 60 % der entstandenen Produkte siedeten unterhalb 300°. Die Bromzahl nach Mc Ilhney ist 95,5.

Alkylene. N.V. de Bataafsche Petr. Mj, Brit. 463.282; Holl. 40.276. Zur Herstellung reiner Olefine aus Kohlenwasserstoffgemischen sollen die Aromaten vor dem Cracken entfernt werden.

Frz. 840.567. USA Prior. 22.10.1937 - veröffentlicht: 27.4.1939 - Standard Oil Dev. Co. - Zur Herstellung von Kontaktkörpern, z.B. zur Spaltung, soll man die Grundmasse, z.B. Bleioxide, mit festen Kohlenwasserstoffen (Naphthalin, Anthracen) vermischen, in Formstücke pressen und den Kohlenwasserstoff verdampfen.

Brit. 484.368. angemeldet: 16.6.1937 - veröffentlicht: 2.6.1938 U.O.P.O. Als Reformierungskontakte bei 450 - 700° dienen Silikate wie Feldspat oder Zeolithe, in denen die Alkalien und Erdalkalien durch Al, Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W, Zn, Cd, Hg, Cu ersetzt sind.

05701

XII/15

Untersuchung über die Isomerisierung aliphatischer und naphthenischer Kohlenwasserstoffe. Referat nach G.C. Schuit, H. Hoogv. und J. Verheus, Revue Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940) 793-810.

Als Kontakt diente $AlCl_3 + HCl$. Verhältnis 1-n-Butan 60° : 2,03; 100° : 2,20; 140° : 1,82. Bei 400° liegt 80 % 1-Penten vor. Hexane 80° : 5 % n, 20 % Dimethylbutan, 75 % Methylpentan. Verhältnis Cyclohexan: Methylcyclopentan 20° : 8,0; 140° : 1,05.

Isomerisierung des Heptans und des n-Octans. A.P. Ssiwerzew, J. Chim. gen. 10 (1940) 799-802. (russ.).

Die therm. Isomerisierung des Octans bei Temp. bis zu 600° und Vers.-Zeiten bis zu $29 \frac{1}{2}$ Stdn. lieferte bis zu 9,9 % Isoverb. Bei Ggw. von $AlCl_3$ wurden unter verschied. Bedingungen (20° bis zum Kp. des Octans, 1-10 Stdn., 5-50 % $AlCl_3$) 31-37 % des Octans isomerisiert. Unter den Umsetzungsprodd. befinden sich bis zu 44 % Isoverb., und bis zu 38,5 % Zerfallsprodukte.

Niederl. 48.562; .. angemeldet: 15.4.1937; veröffentlicht: 15.6.1940; U.O.P.C.

Spaltverfahren. Als Spaltkatalysator soll säurebehandelter Montmorillonit, aus dem etwa 50 % des Al herausgelöst sind, benutzt werden. Temp. $425-540^\circ$; Ausbeute aus Gasöl: 65-70 % Benzin mit OZ 79.

USA 2 208 517- angem. 20.7.35, veröffentlicht 16.7.40. Dow Chemical Co.

Herstellung von Diarylverbindungen. In durch Erhitzen mit C oder NaCN auf 900° mit Eisencarbid ausgekleideten Fe-Rohren tritt bei der Diphenylherstellung aus Benzol keine Kohlebildung auf.

USA 2.212.112, Niederl.-Prior. 17.11.1937; veröffentlicht: 20.8.40. Shell Dev.Co.

Zum Aromatisieren von Paraffinen sollen Schwermetall- (Fe-Gruppe, Cr, Cu, Mn, V, Ti, Zr) Wolframate und Molybdate benutzt werden. Z.B. C₈H₁₆ Fraktion (OZ 57), Cr-Wolframat, 515° , 10 at, 24 sec. = 72 % mit OZ 70.

USA 2.213.345. angemeldet: 24.1.1938; veröffentlicht: 3.9.1940; Standard Oil Co.

Versetzt man schwere Oele mit ca. 1-1,5 % löslichen Halogeniden (z.B. HBr, C₄H₉Br) und spaltet milde (496°) in Ggw. eines fest angeordneten Kontaktes (B_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 oder dergl. auf SiO_2), so erhält man Hochklopfestes Benzin (bis OZ 89,5).

USA 2.212.026; angemeldet: 31.12.1937; veröffentlicht: 20.8.1940; U.O.P.C.

Aliphaten mit mind. 6-C (n-Okтан) werden bei Atm-Druck bei $200-400^\circ$ (300°) über Ni auf Al_2O_3 aromatisiert (20 sec; 95 % Flüssigkeit, davon 20 % p-Kybl + Methylbenzol; bei Kreislauf insges. 80 % Aromaten).

USA 2.212.034-035; angemeldet: 30.4.1938; veröffentlicht: 20.8.40; U.O.P.C.

Kontakte aus $Al_2O_3 + SiO_2$ mit wenig (8 %) SnO_2 können zum Dehydrieren (n-Butan, 625° , 1 at, 3 sec = 25 % Butene) und zum Aromatisieren (Hexan 540° , 1 atm, 18 sec = 50 % Benzol; bei Kreislauf 70 %) benutzt werden.

Thermische Zersetzung von C₂H₆. I.E. Hobbs u. C.N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 167 (1938) 439 - 46 - Bei der thermischen Zersetzung von C₂H₆ bei 600° scheint Kettenabbruch durch Rekombination zweier Radikale zu folgen, wahrscheinlich sind die Kettenabbrüche Folgen von Dreierstößen zwischen zwei Radikalen und einem C₂H₆-Molekül.

Reaktionsketten beim thermischen Zerfall von KWW. I.E. Hobbs u. C.H. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 167 (1938) 447 - 55. Die Hemmung des thermischen Zerfalls von CH₄ (bei 850°), C₂H₆ (bei 600°), C₃H₈ (bei 550°) und C₄H₁₀ (bei 530°) durch Zusatz von NO wird untersucht. Die mittlere Kettenlänge beträgt 2 - 15, ihr Wert hängt von den Aktivierungsenergien der Radikalbildung ab.

Kinetik des Spaltens aromatischer KWW. M.P. Tilitschejew u. W.K. Schtschikow, Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) 8 (1938) 953 - 68; C 1939, I, 5087 - Es wird die Spaltung bei 500 und 100 at untersucht. Nach der Spaltgeschwindigkeit können alle KWW in 4 Gruppen in Abhängigkeit von der C-O-Bindungsart eingeteilt werden. Ist die Geschwindigkeit bei rein aromatischer Bindung = 1, so beträgt sie bei der 2. Gruppe mit arom.-aliph. Bindung = 140, in der 3. Gruppe aliph.-aliph. = 3.700; zur 4. Gruppe gehören gemischte Anthracenderivate mit verschiedener Spaltgeschwindigkeit. In jeder Gruppe ändert sich die Geschwindigkeit mit der Struktur. Der Temp.-Koeffizient der Spaltreaktion zwischen 450 und 500° ist für die meisten Aromaten = 2; die Konstante wird am besten durch eine Gleichung 1. Ordnung wiedergegeben.

Kinetik der Zersetzung von KWW. M.W. Travers, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 977. Eine Gleichung für die C₂H₆-Pyrolyse wird aufgestellt. Die Bildung aromatischer Kondensationsprodukte spielt eine ebenso bedeutende Rolle wie die CH₄-Bildung. Die Geschwindigkeit einer CH₄- und Aromatenbildung unterliegt einer Autokatalyse.

Über das Umkehren der Friedel-Craft'schen Reaktion. N.N. Orlov und P.G. Weissfeld, Chem. J. Ser. B.J., angew. Chem. 10 (1937) 861 - 67. Optimale Reaktionsbedingungen für Xylol sind 2 std. Behandlung mit 4 % AlCl₃ beim Siedepunkt, wobei im geschlossenen Gefäß und bei 200° die Ausbeute an Höchersiedenden zunimmt. Zehnfacher Benzolüberschuß hemmt die Reaktion. Feuchtes AlCl₃ und Hydrate bewirken nur Desalkylierung; ähnlich, nur mit schwächerer Wirkung verhalten sich FeCl₃ und PCl₃.

Cracken gasförmiger KWW in der Funkenstrecke. T. Ameniya, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 41 & (1938) 415 - 17 B. - Gasförmige Paraffine und Olefine ergeben bei der Spaltung in der Funkenstrecke vorwiegend C₂H₂ und H₂ neben wenig C₂H₄. Verdünnung mit H₂ begünstigt die C₂H₂-Ausbeute beträchtlich. C₂H₄ zeigte das günstigste Ergebnis mit 87 % Umsetzung und 93 % an C₂H₂ von der theoretischen Ausbeute.

USA. 2.143.050. angemeldet: 20.5.1936 - veröffentlicht: 10.1.1939 - Soccon Vacuum Oil Co. - Leichte gasförmige KWW erhält man aus hochsiedenden Erdölrückständen durch Behandlung mit AlCl₃ und niedrigsiedenden chlorierten KWW, wie CCl₄ bei 400°. Die entstehenden gasförmigen KWW bestehen im wesentlichen aus 1-C₄H₁₀, 1-C₅H₁₂ und 1-C₆H₁₄ und nur geringen Mengen von Olefinen.

Dampfphasenspaltung von Gasöl in mit Schikanen versehenen Metallrohren. Adrien Cambon u. Colin H. Bayley, Canad. J. Res. B 23 - 35, Jan. 1939. - Bei der Dampfphasenspaltung wirkt Turbulenz (Schikanen im Rohr) sehr günstig, indem Olefin- und Aromatengehalt steigt. Bei laminarer (turbulenter) Strömung ergab Gasöl bei 600°: 8,4 (16); bei 650°: 16,1 (22,4) % Benzin. Bei 800°: 25 (23) % Benzin und 15 % Benzol, 5 % Toluol (mit 40 % Benzol, 20 % Toluol).

U 14.715, 12o 1/01 - 29.5.37/28.11.40 - U.O.P.C.
= Brit. 498.463
Die Isomerisierung von n- zu Iso-Pentan soll mit 10 % $AlCl_3$ und 2 % HCl durchgeführt werden.

R 104.998, 23b 1/04 - 13.4.39/21.11.40 - Ruhrchemie AG.
Bei der katalytischen Spaltung, Aromatisierung etc. soll die Kontakt-kammer mit Steinen ausgesetzt sein, die die beim Regenerieren entstehende Wärme speichern.

E 47.412, 23b 1/04 - 27.9.35/21.11.40 - "Eintracht" Braunkohlenwerke und Brikettfabriken AG.
Höher-siedende KW-stoffe sollen zwecks Spaltung mit Wasserdampf vernebelt in eine Flamme eingeführt werden, die in einem mit Kontakt (U_2O_3) gefüllten Raum brennt.

I 60.823, 12o 1/01 - 15.5.38/21.11.40 - IG-Farb.
Geradkettige C_4-C_{12} -KW-stoffe werden durch sulfidische Hydrierungs- oder Dehydrierungskontakte bei gw. von H_2 isomerisiert.

R 102.012, 23b 1/04 - 2.4.38/21.11.40 - Ruhrchemie AG.
Bei der katalytischen Aromatisierung soll die Rk-Temperatur während der Reaktion um $50 - 100^\circ$ erhöht werden.

N 42.354, 23b 1/04 - 8.3.39 - 21.11.40 - NV de Bataafsche Petroleum Mj.
Aliphaten mit 6 - 12 C sollen bei $4 - 550^\circ$ mit thermisch zersetzten Ammonchromat + K.-verb. aromatisiert werden.

St 55.420, 23b 1/04 - 26.10.36 - 21.11.40 - Standard Oil Dev. Co.
Die OZ und der Gehalt von Niedrigsiedenden von Benzinen soll erhöht werden durch thermische Druckspaltung und anschließende katalytische Dehydrierung.

R 103.379, 23b 1/04 - 21.9.38/21.11.40 - Ruhrchemie AG.
Bei der katalytischen Aromatisierung höherer Paraffine (Nonan) soll der Kontakt regeneriert werden, wenn der H_2 -Gehalt des Endgases unter 80 % gesunken ist.

N 43.033, 12o 1/01 - 8.3.39/21.11.40 - NV de Bataafsche Petroleum Mj.
Gesättigte geradkettige KW-stoffe sollen mit Doppelverbindungen von $AlCl_3$ und (alkylsubstituierten) Aromaten isomerisiert werden.

R 104.946, 23b 1/04 - 5.4.39/21.11.40 - Ruhrchemie AG.
Bei der katalytischen Aromatisierung soll die Rk-Temperatur in der Kontaktschicht vom Gaseingang zum Gasausgang gleichmäßig ansteigen.
USA 2.206.055 (a)angemeldet: 6.1.38 - veröffentlicht: 2.7.40; Standard Oil Co.
USA 2.206.021 (b)angemeldet: 31.12.37 - veröffentlicht: 2.7.40 Oil Co.
Bei (a) Gasversion-Verff. (Spaltung von Oelen in Ggw. von C_2-C_4) und (b) der katalytischen Spaltung soll als Kontakt $B_2O_3 + Al_2O_3$ auf akt. SiO_2 benutzt werden.

USA 2.209.040 - angemeldet: 4.8.37 - veröffentlicht: 23.7.40 - Socony Vacuum Oil Co.
Bei dem Herausbrennen von Kohle aus Spaltkatalysatoren mit Luft soll die Richtung des Luftstromes in kurzen Zeitabständen (30") umgekehrt werden.

Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr. I. Die Bldg. homologer Si-Chloride bis hinaus zum $Si_{10}Cl_{22}$ durch Umsetzung von SiO_2 -Dampf in einem silitatabbeheizten Abschreckrohr. J. prakt. Chem. 156 (1940) 205 - 26. Robert Schwarz und Dietrich Pflugmacher. Reines C_2H_6 liefert an 600° heißem Silitstab im Abschreckrohr 61 % Tear, in dem Benzol, Styrol, Naphthalin, aber kein Toluol gefunden wurden. 40 g Benzol aus C_2H_6 benötigen ca. 30 kWh an elektrischer Heizung. Strömungs- und Abschreckgeschwindigkeit haben großen Einfluß. Toluol konnte auch bei Zusatz von Methylhalogenid oder dergl. nicht erhalten werden.

Frz. 854.935 }
Ital. 375.514 } Holl. Prior. 21. 5. 38 - veröffentlicht: 27. 4. 40
NV de Bataafsche Petrol Mj.
Isomerisieren von Kohlenwasserstoffen. Man behandelt unterhalb 160° sd. normale gesätt. KW-stoffe mit 5 oder mehr C-Atomen unterhalb 150° in der fl. Phase mit einer Halogenwasserstoffsäure, wie HCl, in Ggw. eines Friedel-Crafts-Katalysator, wie $AlCl_3$ oder Chloriden des W, Mo, Zn, Fe, Be, Sn, wobei die Menge der Halogenwasserstoffsäure so groß gewählt wird, daß ihr Partialdruck mindestens 1 at beträgt.

Frz. 855.812 - Dtsch. Prior. 27. 6. 38 - veröffentlicht: 21. 5. 40
IG.-Farbenindustrie AG.
Fischer-prodd. sollen bei 350° (450°), 20 at (30 at) über SiO_2 -haltigen Kontakt (Bleicherde) gespalten werden (0,5 l Gasöl/l Kontakt/h). Ausbeute 45 % Benzin mit OZ = 69,5; + 0,09 Vol.-% Pb. = 84.

Beeinflussung des Flammpunktes von Mineralölen durch Ultraschallwellen.
E. Furbach; Akust. Z. 5 (1940) 212
Beim Beschallen von Ölen tritt Kettenverkürzung ein, die sich in einer Herabsetzung des Flammpunktes (um 150°) um einige Grade äußert; Cu fördert dies.

Ital. 374.659 - Dtsch. Prior. 31. 5. 38 - Mannesmannröhren-Werke
Spaltverfahren. Man spaltet Mineralöle in Erhitzerrohren, die unmittelbar beim Walzen mit Rippen versehen wurden. Man erzielt mit solchen Röhren bes. guten Wärmeübergang von den Heizgasen auf die KW-stofföle.

USA 2.211.207 - angemeldet: 31. 10. 38 - veröffentlicht: 13. 8. 40 -
U.O.P.C.

$AlCl_3$ -Schlämme geben mit Schwermetall-(Hg, Cu, Ni, Cd, Pb)halogeniden bei H_2 -Druck von 50 - 100 at und 150° - 200° Additionsverbb. von $AlCl_3$ mit Schwermetallhalogenid, die milde Kontakte sind.

USA 2.201.306 - angemeldet: 12. 8. 35 - veröffentlicht: 21. 5. 40
Union Oil Co.

Reformieren von Benzinen und Polymerisieren gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Spaltbz. soll bei Ggw. von 0,1 - 1 % Alkylhalogenid ($1-C_2H_5Cl$) über Reformierungskatalysatoren und anschließend durch eine Polymerisationszone geleitet werden; das Alkylhalogenid wirkt katalytisch.

P 79.875, 26a 12 - Julius Pintsch KG. - 11.10.39 -
7. 11. 40

Bei der Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Regeneratoren soll wechselweise ein dritter gleicher eingeschaltet werden, der inzwischen durch Fremdgas aufgeheizt worden ist.

I 61.969, 23b 1/04 - 18.7.38 - 14. 11. 40 - IG.
Bei der katalytischen Dampfphasenspaltung soll der Druck im Betrieb um mehr als 10 at ansteigen.

N 42.730, 23b 1/04 - 9. 12. 38 - 14. 11. 40 -
NV de Bataafsche Petroleum Mj.
Schwermetallwolframate cyclisieren Aliphaten bei Ggw. von H_2 .

Frz. 854.042 - angemeldet: 5. 12. 38 - veröffentlicht: 3. 4. 40
Alfred Claude Jessup

Isobutylene wird erhalten, wenn man n-Butylene oder diese im Gemisch mit anderen Gasen zunächst mit Halogenwasserstoff, z.B. HCl oder HBr, unter Verwendung berechneter Mengen oder 10 - 20 % derselben in das 2-Halogenbutan überführt und letzteres dann bei erhöhter Temp., bes. 300 - 500°, in Gegenwart von geeigneten Chloriden, z.B. AlCl₃, FeCl₃, BeCl₂, behandelt, wobei unter gleichzeitiger Umlagerung in das tert. Butylhalogenid und Abspaltung von Halogenwasserstoff die Bildung des Isobutylens eintritt.

Frz. 854.502 - Dtsch. Prior. 9. 5. 38 - veröffentlicht: 17. 4. 40 -
NV Internationale Hydrogeneeringsocrooien Mj.

Spaltverfahren. Man spaltet H₂-reiche Oele der KW-stoffsynthese aus CO und H₂ zusammen mit H₂-ärmeren KW-stoffölen, wie Teermittelölen, über Katalysatoren bei Drucken über 350 at, bes. bei etwa 400 - 600 at und Temp. über 400°, bes. bei 450 - 550°. Man erhält klopfeste Benzine in wesentlich besseren Ausbeuten als bei niedrigeren Drucken; z.B. werden bei 450 at 40 % Bzn., bei 300 at nur 25 % Bzn. erhalten, außerdem erlahmen die Katalysatoren bei Verwendung niedriger Drucke schneller als bei höheren.

Die Kinetik des Crackens von Kohlenwasserstoffen unter Druck. II. Das Cracken naphthenischer Kohlenwasserstoffe. M.D. Tilitschejew; J. Chim. appl. 12 (1939) 735 - 40 (russ.)

Aus Geschwindigkeitskonstanten der Spaltung einer Reihe von Naphthenen ergibt sich, daß diese (mit Ausnahme von Cyclopentan) 20 - 25mal beständiger sind als die Paraffine gleicher C-Zahl.

Die Kinetik des Crackens von Kohlenwasserstoffen unter Druck. III. Das Cracken aromatischer Kohlenwasserstoffe. M.D. Tilitschejew; J. Chim. appl. 12 (1939) 741 - 58 (russ.)

Bei 500° werden Stoffe mit nur aliphatischen Bindungen dreizehnmal schneller gespalten als solche mit aliph.-aromat. Bindungen und diese ebenfalls dreizehnmal rascher als rein aromatische.

Kinetik des Crackens von Kohlenwasserstoffen unter Druck. IV. Cracken von Olefinen, Diolefinen und cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. M.D. Tilitschejew; J. Chim. appl. 12 (1939) 1462 - 74

Unter 500° und bei Drucken über 20 at ist die Beständigkeit der Paraffine größer als die der Olefine. Bei Temperaturen über 600° (für Äthylen über 650°) sind Olefine therm. beständiger als die Paraffine.

Crackung von Teeren und Teerölen aus Steinkohle. - Referat nach G. Egloff, J.C. Morell, G.B. Zimmermann und W.E. Lemen; Ind. Eng. Chem. 32 (1940) 39 - 47

Teere verschiedenster Herkunft geben bei rein thermischer Spaltung (440 - 450°, 15 - 20 at) über 40 % Benzin beim Arbeiten auf Koks (7 - 10 % Gas); oder ca. 20 % Benzin neben 70 - 80 % Schweröl und 1 - 4 % Gas

Frz. 854.439 - Dtsch. Prior. 14. 5. 38 - veröffentlicht: 15. 4. 40 -
NV Internationale Hydrogeneeringsocrooien Mj.

Regenerieren von Katalysatoren für Spaltung, Hydrierung, Dehydrierung von KW-stoffen oder die CO-Reduktion durch Oxydation mit O₂-armen Gasen unter Zugabe von Inerten in die Regenerierzone.

Frz. 855.812 - Dtsch. Prior. 27. 6. 38 - veröffentlicht: 21. 5. 40
IG-Farbenindustrie

Spaltverfahren. - KW-stofföle aus der KW-stoffsynthese aus CO und H₂ werden bes. vorteilhaft auf klopfeste Benzine gespalten durch Behandlung bei >350° und >15 at und Katalysatoren aus SiO₂ oder Silicaten z.B.: Bleicherde, 460°, 30 at 1 l Gasöl/2l Kontakt/h = 45 % Benzin (200°) mit OZ = 69,5; + 0,09 Vol.-% Pb = OZ = 84.

05706

Isomerisation von n-Octan. A.P. Meschtscherjakow und Je.P. Kaplan, Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. chim. 1938, 1055 - 60 (russ.)
 Mit 10 - 20 % $AlCl_3$ + HCl bzw. $AlBr_3 + HBr$ bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur wurde n-Octan zu 15 - 40% isomerisiert. Bei Behandlung von n-Octan in Autoklaven bei 408 - 418 und 70 atü mit MoS_3 steigt die Octanzahl um 8 Punkte, das Isomerisat siedet zwischen 50 und 127,5° und hat 14,2 % Isoverbindungen. Mit 20 % H_2PO_4 auf Bimsstein bei 405 - 415° wurde ein Produkt mit Cp. 26 - 130° und 2,3 % Isoverbindungen erhalten. Octanzahl von 3-Methylheptan = 30; 2,5-Dimethylhexan = 70; 2,2,4-Trimethylpentan = 100; 2,2,3,3-Tetramethylbutan = 130. Jede Methylgruppe bewirkt eine Octanzahl-erhöhung um 30 - 40 Punkte.

Die Isomerisierung von Cyclohexan unter hohem Wasserstoffdruck.
 Shinge Ando, J. Soc. Chem. Jnd. Japan, suppl. Bind. 42 (Sept. 1939) 322 B - 24 B. - Cyclohexan wird unter 200 at Wasserstoffdruck in Gegenwart von Molybdänsulfid als Katalysator erhitzt und der Grad der Isomerisation bei diesen Temperaturen beobachtet. Es entstehen keine gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Der Anteil ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe ist sehr gering. Die Menge des gebildeten Methylcyclopentans ist bei 380° ca. 35 Gew.-% und bei 410° ca. 80 Gew.-%.

Frz. 852.114. Ital. 371.429. Niederl. Prior. 1.4.1938 - veröffentlicht: 24.1.1939. - N.V. de Bataafsche Petrol. Mj.

Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen. Man kann aliphatische Kohlenwasserstoffe mit gerader C-Kette in solche mit verzweigter C-Kette umwandeln, wenn man sie in flüssiger oder dampfförmiger Zustand auf Temperaturen unterhalb 150° in Gegenwart eines Katalysators erhitzt, der aus einer Doppelverbindung von $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3 oder AlF_3 mit alkylsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Butylbenzol oder Tripropylbenzol, besteht. Ferner können HCl , HBr oder eine organische H-Logenverbindung, wie Propylchlorid, tert. Butylchlorid oder dergl. zugegen sein.

Studie über die Isomerisierung der Butane und ihre Gleichgewichtsverhältnisse. B.L. Moldavskij und T.V. Nisovkina, C.R. (Doklady) Acad. Sci. URSS 23 (1939) N.S.7) 919 - 20.

Die Umsetzung bei 70° erfolgte in flüssiger Phase an einem Kontakt der Zusammensetzung $AlCl_3 + CuSO_4 \cdot 2HCl$; die Umsetzungen zwischen 110 und 180° wurden in gasförmiger Phase am $AlCl_3$ -Kontakt bei Gegenwart von HCl vollzogen:

Temperatur C	% Isobutan 1. Gleichgewicht	Temperatur C	% Isobutan im Gleichgewicht
70	79	150	63
110	72	180	58
130	67		

Als Nebenprodukt bildete sich bei Temperaturen zwischen 110 und 180° Propan.

05707

Brit. 507.567. angemeldet: 13.12.1937 - veröffentlicht: 13.7.1939
J.G. Farbenindustrie. - Gasförmige Olefine, insbes. C_2H_4 ; erhält man aus CO-Reduktionsprodukten (O-haltigen oder -freien), wenn diese hydriert und danach gespalten oder dehydriert werden. Die Hydrierung verringert C- und CO-Bildung.

Frs. 826.967. Deutsche Prior. 12.10.1936 - veröffentlicht: 13.4.1938
Rütgerswerke A.G. - Kohlenstaub, Hydrierprodukte etc. sollen gespalten werden, indem sie mit H_2O auf $5 - 700^\circ$ erhitzt und dann entspannt werden.

Die Entwicklung der Spaltverfahren. Nikolaus Mayer, Öl und Kohle 35 (1939) 712 - 716. - Kurze historische Übersicht über die technische Entwicklung. "Als Idealösung dieser Bestrebungen (hohe Ausbeuten an flüssigen Produkten unter Vermeidung von Koksbildung) kann man die Verfahren vom Typ des Carburol - und des Winkler-Koch-Verfahrens ansehen."

Brit. 510.110. USA Prior. 22.10.1937 - veröffentlicht: 25.8.1939,
Standard Oil Dev. Co. - Spaltkontakte, z.B. aus Bleicherde oder dergl., sollen mit einem rückstandslos flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoff, z.B. $C_{10}H_8$, versetzt, nach Zusatz von H_2O geformt und danach erhitzt werden. Die so gewonnenen Kontakte sind sehr porös.

USA 2.108.636. angemeldet: 16.2.1934 - veröffentlicht: 15.2.1938,
Standard Oil Co. (Indiana). - Zur Gewinnung von wertvollem Asphalt einerseits und Kalk zusammen mit Koksteilchen andererseits aus Spalt-rückständen nach Zusatz von Kalk behandelt man das Gemisch bei $17 - 28$ Atm. und $15 - 38^\circ$ mit Propan, wobei sich durch Auflösen des Propan die Viskosität so erniedrigt, daß sich Kalk und Koks leicht abtrennen.

Spaltung von Erdwachs in Gegenwart von $AlCl_3$. C. Ottin u. S.V.Cot-rutz, Petroleum 35 (1939) 561 - 567. - Die Spaltung von Erdwachs in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Atmosphärendruck ergab bei 5 % $AlCl_3$ eine maximale Ausbeute von 36,1 % Benzin und 22 % Leuchtöl.

Brit. 484.525. (Zus. zu 470.258.) angemeldet: 20.2.1937 - veröffentlicht: 2.6.1938
J.G. - Aromaten mit ungesättigten Seitenketten erhält man aus den entsprechenden gesättigten Verbindungen, wenn diese der Einwirkung von im Lichtbogen aktiviertem Wasserstoff ausgesetzt werden.

Brit. 503.645. USA Prior. 8.2.1937 - veröffentlicht: 11.5.1939 NV
de Bataafsche Petr. Mj. - Zur Entfernung von Merkaptanen aus Ölen sollen was. Laugen mit einem hohen Gehalt an Salzen von Phenyllessigsäure oder deren Substitutionsprodukten benutzt werden.

Brit. 478.216. USA Prior. 7.8.1935 - veröffentlicht: 10.2.1938 -
Hondry Bow.Corp. - Um die Regenerationstemperatur von durch C verunreinigten Spalt- od. dergl. Katalysatoren herabzusetzen, soll die Korngröße des Kontakts verringert und/oder dieser mit einem Oxydationsbeschleuniger, insbesondere Mn versehen werden.

Brit. 498.247. angemeldet: 18.8.1937 - veröffentlicht: 2.2.1939
U.O.P.C. - Als Reformierungskontakt soll ein gefälltes, von Salzen freies Al-Hydroxyd mit 5 - 10 % H_2O benutzt werden.

Neuzeitliche Selbsteinstellgeräte für Top-, Druckspalt- und Polymerisationsanlagen. Dr.D.J. Bergmann (auszugweise Übersetzung von Dr.A.Thau); Öl und Kohle 15 (1939) 675 - 678.