

chemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Hm.

40/2/7

Herrn

Prof. Martin
Dr. Hagemann
Dir. Alberts
Dr. Kelling

Dr. Zilly
Dipl.-Ing. Spiehs
Dipl.-Ing. Stablfarner

002914

13. März 1940.

In der Anlage überreiche ich eine Übersetzung
betr. "Katalytische Cracking von aliphatischen Kohlenwasser-
stoffen".

Dr. F. L. L.

26. Februar 1940.

V8
2

40/2/7

IN 426

Übersetzung

aus Journal of the American Chemical Society
61 3571 - 3580 (1939).

002915

Die Katalytische Crackung von aliphatischen
Kohlenwasserstoffen.

Von G.Egloff, J.C.Morrell, Ch.L.Thomas und
H.S.Bloch.

Die thermische Zerlegung von langkettigen aliphatischen KW. ist durch nicht selektive Kettenspaltung, die vom Gesichtspunkt der Nützlichkeit nicht wünschenswert ist, charakterisiert; es wurden daher in einer kleinen systematischen Arbeit Katalysatoren entwickelt, welche eine selektive Kettenspaltung bewirken. Ein Rückblick auf das Arbeitsgebiet⁽¹⁾ führte zur Ansicht, daß schwer reduzierbare feste Oxyde die wirksamsten Katalysatoren für die Spaltung der C-C-Bindung sind. In der folgenden Arbeit wurde die Wirkung eines aktiven Al-Silikates auf die Reaktionen von n-Butylen, n-Pentilen, n-Octen, Ceten, n-Octan und Cetan unter Bedingungen studiert, welche einen Vergleich 1.) zwischen katalysierten und nicht katalysierten Reaktionen, einen Vergleich 2.) der Crackung von Paraffinen und Olefinen der gleichen Kettenlänge und 3.) der Homologen in den Paraffin- und Olefinreihen gestatten.

Reaktion von n-Butylen. Über die Isomerisierung einer Mischung von n-Butylenen zu Isobutylen in Gegenwart von Katalysatoren, welche Phosphorsäure auf verschiedenen Trägern enthält, wurde berichtet (2)(3). Frost und Mitarbeiter fanden, daß die reversible Isomerisierung von 1- und 2-Butylen der Gleichgewichtsgleichung

$$\log K_p = \frac{304}{T} - 0.528 \pm 0.020$$

folgt. Bei 300° enthielt die Gleichgewichtsmischung gleiche Mengen von gerad- und verzweigtkettigen Butylenen.

M 1429
002916

In unseren Versuchen wurden die n-Butylene über den Katalysator bei Temperaturen von 385 bis 600° geleitet. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Isomerisierung von n-Butylen.

Ofentemp. °C	385	400	450	500	550	600	600
Vers. Dauer Std.	0,75	2	2	2	2	2	0,5
Ström. Geschw. (Gas)	525	200	230	230	225	205	1160
höher siedend. Prod.	14	20,2	24,3	20,5	14,4	8,9	12,7
Gas	86	79,8	75,7	79,5	85,6	91,1	87,3
Gew. % leichte Gase (C ₃ u. kleiner)	2,8	7,2	13,1	17,1	21,0	31,4	15,7
Isobutylene	8,0	11,6	14,1	15,9	15,0	14,2	17,1
C ₄ -Fraktion, % Isobutylene	9,6	16,1	22,6	25,6	23,3	23,8	23,8
Verh. Isobutylene/n-Butylene	0,11	0,20	0,33	0,40	0,37	0,38	0,34
H ₂	0,0	0,5	0,0	0,0	4,9	17,5	1,3
CH ₄	0,0	0,3	0,0	0,0	8,7	18,6	3,1
C ₂ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,1	2,2	2,8	0,4
O ₂	0,0	0,0	0,0	1,1	2,1	3,4	1,6
C ₃ H ₆	3,5	10,4	17,9	22,6	18,7	14,8	17,3
C ₃ H ₈	0,7	1,0	3,9	3,3	1,7	2,5	1,8
i C ₄ H ₈	9,2	14,1	17,7	18,7	14,4	9,8	17,8
n C ₄ H ₈	85,6	69,4	53,0	46,5	38,9	25,7	52,9
C ₄ H ₆		6,6	0,2	0,4	0,3		0,9
C ₄ H ₁₀	1,0	3,7	7,3	7,4	8,2	5,6	3,0

Angenscheinlich wird unter den angewendeten Bedingungen die Isomerisierung zu Isobutylene von einer bemerkenswerten Polymerisation zu höher siedenden Produkten und einer Zerlegung zu leichteren Gasen begleitet. Die Ausbeute an Flüssigprodukten erreichte bei 450° ein Maximum von höchstens ungefähr 25 % (bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 - 230 Vol. Gas pro Vol. Katalysator in der Stunde). Die Ausbeute an leichten Gasen stieg gleichmäßig mit dem Steigen der Temperatur, sank aber scharf mit dem Steigen der Strömungsgeschwindigkeit.

EX 1430

002917

digkeit.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 - 230 war die Isomerisierung in einem Bereich von 450 - 600° nicht temperaturempfindlich. Die C₄-Fraktion des Produktes enthielt 24,1 ± 1,5 % Isobutylen. Die Gesamtisobutylenausbeute jedoch war bei einer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit bei 600° höher, da die Nebenreaktionen unterbrochen wurden, während der Isobutylengehalt des C₄-Produktes unverändert blieb. Die Tatsache, daß ein 5,7-faches Ansteigen der Strömungsgeschwindigkeit keine Änderung im Isobutylengehalt hervorruft, weist auf das Erreichen eines Pseudo-Gleichgewichtes hin; das das wahre Gleichgewicht nicht erreicht wurde, wird durch das Verhältnis Isobutylen : n-Butylen, welches niemals 0,40 überschritt, angedeutet, obgleich entsprechend der Gleichung von Frost und Mitarbeitern (2) das Gleichgewichtsverhältnis zwischen 1,0 bei 300° und 0,66 bei 600° liegt.

Reaktionen von n-Pentilen. Das Studium über die katalytische Isomerisation wurde auf das nächsthöhere Homologe, das n-Pentilen ausgedehnt. Obwohl über die thermische Isomerisierung von 1-, und 2-Pentilen berichtet worden war (4), wurde die Arbeit vom gleichen Autor (5) in einer späteren Veröffentlichung nicht bestätigt; so daß kein zuverlässiger Nachweis einer solchen Isomerisierung weder einer thermischen noch einer katalytischen veröffentlicht wurde. Die "Zwischen-Isomerisierung" wurde jedoch endgültig festgestellt (4,5).

n-Pentene, welche durch katalytische Dehydratierung von n-Amylalkohol hergestellt worden waren, wurden bei 400° über den erwähnten Katalysator geleitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II gezeigt.

Tabelle II

Katalytische Zerlegung von n-Pentenen²⁾

Ofentemperatur °C	400
Vers. Dauer Std.	0,75
Strömungsgeschwind.	3,2
Eingesetztes Penten g	150
Prod. (Gas < 15°	7,6
Gew. % C ₅ 15 - 45°	71,7
von C ₆ 45 - 72°	7,7
Ein- C ₇ -C ₉ 72-150°	3,8
satz C ₁₀ u. Rückstand > 150°	5,1
(Verluste	4,1
	4
Gas- (H ₂	3
analyse C ₂ H ₄	5
in C ₃ H ₆	34
Vol. % 1-C ₄ H ₈	28
n-C ₄ H ₈	26
(C _n H _{2n+2} (C = 2,21)	

2) enthält maximal 12,5 % Isopentene.

Das Destillat der C₅-Fraktion wurde danach über einen Ni-Katalysator bei 100° hydriert. Es enthält 92 % Isopentan und 18 % n-Pentan. Die Umsetzung von n-Pentyl in Methylbutyl betrug daher 53 % (7). Gleichzeitig wurden auch etwa 8 % Gas und 17 % höher als Pentyl siedende Produkte gebildet. Da das Molverhältnis von C₄ : C₅ des wieder erhaltenen KV ungefähr 1,2 betrug, scheint wahrscheinlich der größere Teil dieser KV durch Zersetzung von dimeren Pentyl gebildet worden zu sein.

Reaktionen von n-Octen: n-Octen (durch katal. Dehydrieren von Octanol-2 gewonnen) wird beim Überleiten über den Katalysator nicht nur isomerisiert, sondern auch zerlegt. Die 20%ige Crackung bei 375° steht in auffallendem Gegensatz zu der 0,4%igen Reaktion von n-Octenen, welche

thermisch bei 364 - 365° von Nagel und Szwym (8) erhalten wurden und zu der 7-fügen, die von dem gleichen Autoren bei 438 - 444° erhalten wurden. Die Ergebnisse der katalytischen Spaltung bei 375, 385 und 400° sind in Tab. III zusammengestellt.

Tabella III

Katalytische Cracking von n-Octanen.

Ofentemperatur °C	375	385	400
Vers.Dauer Std.	2,45	0,5	0,5
Strömungsgeschwindigkeit.	4,1	4,2	4,1
Eingesetztes n-Octan g	720	151	140
Zurückerhaltene Flüssigk. g	646	125	117
Flüssig. (C ₅ +C ₆ +C ₇ , 10-95°)	10,9	0,3	
Prod.G. (1-C ₈ , 95 - 121,5°)	50,2	00,5	
von	20,6	14,7	
Kinante (n-C ₈ > 121,5°)	0,5	14,4 ^a	17,5 ^a
(Gew.% d. Kinante)	27,0	9,6	11,3
Volumen n ₂	50,6	51,1	51,3
Mol.Gewicht	0,1	0,0	0,0
Gasform	0,0	0,0	0,0
Prod. Ann- (C ₂ H ₆)	35,7	27,5	32,4
lyne (C ₃ H ₈)	2,1	1,7	1,5
Vol.% (1-C ₄ H ₁₀)	30,6	32,5	27,0
(n-C ₄ H ₁₀)	22,4	32,3	22,5
(C ₅ H ₁₂)	0,3	0,0	0,0
Verbleibende Gew.% v. Kin.	1,0	2,1	3,4

a) Diese Gasbildungen entsprechen einer Anfangsperiode von hoher Aktivität.

Die Zusammensetzung der katalytisch erzeugten Gase steht in scharfem Gegensatz zu der von Nagel und Szwym bei der thermischen Cracking erhaltenen. Das bei diesem Verfahren

bei 430 - 444° gebildete Gas enthielt über 90 % Paraffine und Wasserstoff; das bei der katalytischen Cracking erhaltene Gas enthält etwa 90 % Propylen und Butylen und nur kleine Mengen von leichteren Produkten als C₂-H₄. Die Zusammensetzung des katalytisch erzeugten Gases ist ungewöhnlich, auch wenn nur etwa gleiche Mengen von n- und i-Butylen vorhanden sind. Dies war besonders richtig bei den Versuchen bei 375 bis 400°. Das Iso-Butylen konnte wenigstens auf 3 Arten gebildet werden: 1.) Direkte Spaltung von n-Octan zu 2 gesättigten Butylenen und nachherige Isomerisierung der n-Butylene, 2.) direkte Spaltung von n-Octan in 2 gesättigte C₄-Radikale, welche isomerisiert werden, bevor sie in das Olefin umgewandelt werden und 3.) Isomerisation der n-Octane zu Iso-Octanen und nachherige Spaltung des Iso-Octans zu Iso-Butylen.

Nachdem der Katalysator auch mit n-Butylen unter ähnlichen Bedingungen geprüft war, ohne entsprechende Mengen von iso- und n-Butylen zu bilden, scheint die Hypothese 1.) unwahrscheinlich. Wir haben keinen direkten Beweis für oder gegen die Hypothese 2.) Da Iso-Octane isoliert wurden, ist der Zweifel gering, das die Hypothese 3.) ganz unmöglich wäre. Daher sind wir, obwohl wir die Hypothese 2 nicht ausschließen können, geneigt, die Hypothese 3 vorzuziehen.

Ein Studium der Destillationskurve der bei 375° erhaltenen Flüssigprodukte (Fig. 1) bestätigt die Isomerisation der Octane; etwa 80° der Octanfraktion besteht aus Iso-Octanen, welche tiefer siedet als das Ausgangsprodukt, aber höher als irgendwelche C₄-Olefine. Beim Versuch bei 375° bestanden etwa 75 % der Octanfraktion aus Iso-Octan, wie Tab. III zeigt. Bei dieser Arbeit verwendete Katalysator war wiederum inaktiv, sichernd als Eisenchlorid oder Phosphorsäure auf Eisenstein, welche nach Futrow und Chalkova (9) ein Gemisch von 1- und 2-Octan unter vergleichbaren Temperaturbedingungen jedoch mit längerer Reaktionszeit in maximal 43 - 47 % Iso-Octan umwandelte.

Um die Bestandteile der bei 375° erhaltenen Iso-Octan-Fraktion zu bestimmen, wurde das unter 121,5° siedende Produkt im Gegenwart von Ni als Katalysator bei 100° und

002921
EX 1434

100 Atm hydriert und das gesättigte Produkt in einer Braun'schen Kolonne mit 50 H₂O destilliert (10). Die Destillationskurve ist in Fig. 2 gezeigt. Aus dieser Destillationskurve und den Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen wurden folgende IV. als Bestandteile als möglich vorgeschlagen (11).

2,2,4-Trimethylpentan (Siedep. 113,8°) entsprechend der ersten geraden (113,8 - 113,9°) ist das einzige Octan, welches zwischen 111,5 und 114,6° siedet, außer 2-Methyl-3 Äthylpentan (Siedep. 114°), was eine andere Möglichkeit darstellt aber als wenig wahrscheinlich betrachtet wird.

2-Methylheptan (Siedep. 117,2°) entspricht der 2. geraden (117,0 - 117,1° corr.).

4-Methylheptan (Siedep. 119,0°) und / oder 3,4-Dimethylhexan (Siedep. 117,9°). Die bei 117,0 - 119,0° (corr.) siedende Fraktion hat einen Brechungsindex ($n_D^{20} = 1,3937$) welcher anzeigt, daß sie wahrscheinlich eine Mischung von 2-Methylheptan ($n_D^{20} = 1,3936$) und von einem oder von beiden obengenannten war ($n_D^{20} = 1,3935$ bzw. 1,4044). Sie scheint weniger wahrscheinlich 3. Äthylhexan (Siedep. 118,0°, $n_D^{20} = 1,4044$) und unmöglich 3-Methyl-3-Äthylpentan (Siedep. 119,4°, $n_D^{20} = 1,4041$) zu enthalten.

3-Methylheptan (Siedep. 119,0° $n_D^{20} = 1,3932$). Die bei 118,0 - 119,0° (corr.) siedende Fraktion hatte einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3932$, tiefer als die vorhergehende Fraktion und die von 118,0 - 119,0° (corr.) siedende Fraktion hat einen Index $n_D^{20} = 1,3937$. Es 3-Methylheptan das einzige in diesem Bereich siedende Octan mit einem Brechungsindex unter 1,4 ist, müssen hinsichtlich Mengen dieser IV. vorhanden gewesen sein.

Das Gesamtbild zeigt, daß der Katalysator eine ausgeprägte Isomerisierung der n-Octane zu Methylheptanen, Dimethylhexanen und Trimethylpentanen, wahrscheinlich durch Wanderungen von Alkylgruppen oder von Doppelbindungen bewirkt. Die iso-Octane spalten dann unter der Einwirkung des Katalysators grundsätzlich in n- und 2-Butanen in Propylen und in Pentanen.

Das Octenprodukt wurde hydriert und in einem iso-Octan-Schnitt, von 106 - 119° (corr.) siedend, fraktioniert. Die A.S.F.H.-Oktanzahl dieses Schnittes war 48,3; von n-Octan (hergestellt durch Hydrierung von n-Octen, welches zu diesen Versuchen verwendet worden war) war sie in der gleichen Maschine - 20. Weiter ist es sicher, daß das C-Element des Octen gebildet wurde, da im allgemeinen bei einem Paraffin mit gegebenem Molekulargewicht eine höhere Oktanzahl mit einem weit höher verzweigten Isomeren verbunden ist.

Octen - Reaktionen.

Aus einer Arbeit über thermische Reaktionen mit Octen bei 350 bis 725° folgern Smith und Mitarbeiter (12), daß bei tieferen Temperaturen olefinische Produkte vorherrschen, während bei höheren Temperaturen allylische und aromatische H₂ in steigendem Maße gebildet werden. Das Maximum der Bildung von olefinischen Gasen (66 - 68 % des gasförmigen Produktes) liegt bei 575 bis 700°, während der Beginn der Umsetzung in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei 450 bis 550° liegt. Hügel und Goldthorn (13) fanden, daß metallische Katalysatoren die Reaktionsrate, bei denen die Reaktion begann, erniedrigten.

Mit dem in dieser Arbeit benutzten Katalysator zeigte Octen den Beginn der Reaktion bei 300° mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von 4. Die Gasbildung unter diesen Bedingungen war nur 0,07 %, aber 8 % des Produktes (wenn man einen geringen Nickelstand vernachlässigt) siedeten um 6° tiefer als das Hauptprodukt (bei Unterdruck). Bei 350° waren etwa 5,5 % des Reaktionsproduktes zu Gasen und Gasen gespalten, aber von dem hochsiedenden Benzenol siedeten etwa 50 % um 3° tiefer als das Gasförmige Octen. Diese Reaktion dürfte aus niedriger siedenden Benzenolen bestehen, da keine gasförmigen Produkte vorhanden waren, wie sie die Bildung von 14 und 15 C-Verbindungen bezeugen. Im Versuch N 331 wurde die tiefer siedende Benzenol-Fraktion bei 350° unter denselben Bedingungen katalytisch gespalten wie sie für das Originalocten angewendet wurden. Es wurde darauf so viel Umsetzung erzielt. Diese Ergebnisse trachten die vermuteten Folgerungen zu bestätigen, die mit dem n-Octen-Versuch

erzielt werden, nämlich dass die Reaktion von saurem flüssigen, geschüttigten Chlorammonium mit dem verdünnten Natriolyester durch Isomerisierung eingeleitet wird.

Die bei der Reaktion von Octan erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefasst.

Tabelle IV.

Katalytische Crackung von Octan

Ofentemperatur °C	500	550	590 ^a	600	650
Vers. Inner Std.	3,35	4,0	3,67	4,0	3,70
Strömungsgeschwindigkeit.	4,0	4,0	4,0	4,1	4,0
Eingesetztes Octan g	1570	255	250	1570	250
Flüss. (gesamt)	99	99,5	99,5	99	99
Prod. (Benzin 10-200°)	0,0	0,1	10,1	10,0	10,0
G.W. von (O.Z. (A.E. T.H.))	..	..	..	..	..
Kinest. (O.Z. (nach Hydrolyse))	..	..	..	..	..
Zwischenfraktion von 200 (750) bis 125° (14 mm)	0,0	0,0	1,1	1,0	0,0
Tiefstehende Benzol- destillat	0,0	44,9	70,9	30,0	30,0
Octan und Destillat- frakt.	91,0	47,9	9,9	10,9	1,0
(Gew. & Kinest. von)	0,07	0,44	1,2	1,3	1,0
(Mol. Gewicht)	60,2	51	51,3	51	51
Gasform	H ₂	0,0	0,0	1,3	0,0
	CH ₄	0,0	0,0	1,2	0,0
	C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0	0,0
	C ₃ H ₈	0,0	0,0	0,0	0,0
	C ₄ H ₁₀	0,0	0,0	0,0	0,0
	C ₅ H ₁₂	0,0	0,0	0,0	0,0
	C ₆ H ₁₄	0,0	0,0	0,0	0,0
	C ₇ H ₁₆	0,0	0,0	0,0	0,0
	C ₈ H ₁₈	0,0	0,0	0,0	0,0
	C ₉ H ₂₀	0,0	0,0	0,0	0,0
Prod.	Am- lyne	1,3	11,2	16,1	10,0
	Vol. d	29,7	27,0	0,0	0,0
	1-2 C ₂ H ₆	0,0	14,0	10,0	0,0
	2-3 C ₂ H ₆	0,0	16,0	10,0	0,0
	3-4 C ₂ H ₆	0,0	16,0	10,0	0,0
	4-5 C ₂ H ₆	0,0	16,0	10,0	0,0
	5-6 C ₂ H ₆	0,0	16,0	10,0	0,0
	6-7 C ₂ H ₆	0,0	16,0	10,0	0,0
	7-8 C ₂ H ₆	0,0	16,0	10,0	0,0
	8-9 C ₂ H ₆	0,0	16,0	10,0	0,0
Verluste Gew. & d. Kinest.		0,0	1,0	1,0	1,0
(einschl. Destillat- frakt.)		0,0	1,0	1,0	1,0

Im den Verlauf der Reaktion zu sprechen, werden die tiefer siedenden Produkte anders als Komponenten in Kol. I von ungesättigten Gelen eingedreht. Die Strukturen sind in Tab. V dargestellt.

Handwritten: der Lehrer-Lohn

Offen temperatur °C	300	350	400	450
Spaltung 1	0,1	17,3	30,3	01,0
2	0,0	0,4	0,0	0,0
3	0,0	0,3	0,0	0,0
4	0,0	0,0	1,0	0,0
5	0,0	0,0	0,3	0,0
6	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0,0	0,0	0,0	0,0
8	0,0	0,0	0,0	0,0
9	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0
12	0,0	0,0	0,0	0,0
13	0,0	0,0	0,0	0,0
14	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,0	0,0	0,0	0,0
16	0,0	0,0	0,0	0,0
17	0,0	0,0	0,0	0,0
18	0,0	0,0	0,0	0,0
19	0,0	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,0	0,0	0,0
21	0,0	0,0	0,0	0,0
22	0,0	0,0	0,0	0,0
23	0,0	0,0	0,0	0,0
24	0,0	0,0	0,0	0,0
25	0,0	0,0	0,0	0,0
26	0,0	0,0	0,0	0,0
27	0,0	0,0	0,0	0,0
28	0,0	0,0	0,0	0,0
29	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,0	0,0	0,0
31	0,0	0,0	0,0	0,0
32	0,0	0,0	0,0	0,0
33	0,0	0,0	0,0	0,0
34	0,0	0,0	0,0	0,0
35	0,0	0,0	0,0	0,0
36	0,0	0,0	0,0	0,0
37	0,0	0,0	0,0	0,0
38	0,0	0,0	0,0	0,0
39	0,0	0,0	0,0	0,0
40	0,0	0,0	0,0	0,0
41	0,0	0,0	0,0	0,0
42	0,0	0,0	0,0	0,0
43	0,0	0,0	0,0	0,0
44	0,0	0,0	0,0	0,0
45	0,0	0,0	0,0	0,0
46	0,0	0,0	0,0	0,0
47	0,0	0,0	0,0	0,0
48	0,0	0,0	0,0	0,0
49	0,0	0,0	0,0	0,0
50	0,0	0,0	0,0	0,0
51	0,0	0,0	0,0	0,0
52	0,0	0,0	0,0	0,0
53	0,0	0,0	0,0	0,0
54	0,0	0,0	0,0	0,0
55	0,0	0,0	0,0	0,0
56	0,0	0,0	0,0	0,0
57	0,0	0,0	0,0	0,0
58	0,0	0,0	0,0	0,0
59	0,0	0,0	0,0	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,0
61	0,0	0,0	0,0	0,0
62	0,0	0,0	0,0	0,0
63	0,0	0,0	0,0	0,0
64	0,0	0,0	0,0	0,0
65	0,0	0,0	0,0	0,0
66	0,0	0,0	0,0	0,0
67	0,0	0,0	0,0	0,0
68	0,0	0,0	0,0	0,0
69	0,0	0,0	0,0	0,0
70	0,0	0,0	0,0	0,0
71	0,0	0,0	0,0	0,0
72	0,0	0,0	0,0	0,0
73	0,0	0,0	0,0	0,0
74	0,0	0,0	0,0	0,0
75	0,0	0,0	0,0	0,0
76	0,0	0,0	0,0	0,0
77	0,0	0,0	0,0	0,0
78	0,0	0,0	0,0	0,0
79	0,0	0,0	0,0	0,0

b) nur tiefenabhängigen Randformen; d) wenn nur 10,9% mehr-
geringer werden; e) nur wenn weniger; o) wenn nur 6,9% mehr-
weniger werden; f) kein Unterschied.

EX 1438 002925

In den beiden 350°-Versuchen und in dem bei 400° wurden ebenfalls 500 Teile Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von 100 Teilen Benzol erzeugt. In und daher hinsichtlich der ganzen Reaktion als Hauptreaktion stützgebunden haben. Außerdem wurde bei 400° von dem in der Hauptreaktion gebildeten 500 Teilen 75 in einer 2. Reaktion gegeben, die es ermöglichte, mehr zu bestimmen, welche Produkte in der Hauptreaktion und welche in der 2. Reaktion gebildet wurden. Folger kann für die anderen 2 Versuche ein ähnlich vollständiges Bild der Hauptreaktion wie in Tab. VI gezeigt, gegeben werden.

Tabella VI.

Reaktion bei der Umsetzung von Benzol.

Früher Umsetzung	Teile Reaktion pro 100 Teile Benzol 350° 380° 400°	Neuere Umsetzung	Menge v. Benzol umgewandelt pro 100 Teile Benzol umgewandelt pro 100 Teile Benzol
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{10}$	0,0 0,4 0,0		
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{12}$	0,0 0,3 0,0		
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{14}$	2 0,2 2		
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{16}$	9 6 10		
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{18}$	20 20 12 (17)		
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{20}$	16 12 17	$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{22}$	6
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{24}$	15 10 15 (17)	$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{26}$	2 (2)
		$(C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{28})$	
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{30}$	22 20 24	$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{32}$	0 (1)
$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{34}$	17 14 16 (13)	$(C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_{36})$	

a) Minus: Konzentration Benzol.

Die in Tab. VI gegebenen Werte stehen in vollständiger Übereinstimmung mit den in der Tab. V angegebenen Zahlen. Die völlige Übereinstimmung, die zwischen den Ergebnissen der

Oeten und dem niedriger siedenden Benzolgemisch gefractioniert wurde, zeigt, daß die Produkte, die von Oeten abgeleitet sind, die gleichen sind, wie die aus dem 1-Benzolgemisch und sie fertigt die Annahme, daß die Gewinnung der Verbindungen durch eine Isomerisierung eingeleitet wird.

Die Destillationskurven (erhalten mit einer Haupt-alkoholampe mit 17 Nuten) der bei 400° und 450° gewonnenen hydrierten Benzine (Fig. 4 u. 5) zeigen bei den gleichen Temperaturen gewöhnliche Stöße; doch sind die tiefer liegenden Geraden bei der 450° Kurve breiter und die höher liegenden kürzer, was einer zweiten Gewinnung der höher siedenden Fraktion entspricht. Dieser Steigerung der Menge der tiefer siedenden Produkte ist wahrscheinlich auch für die gefundenen höheren Oetenschnen in ungesättigten wie in hydrierten Benzin, das bei 450° hergestellt wurde, verantwortlich, wenn man es mit dem 400°-Produkt vergleicht (vgl. Tab. IV).

Die geraden Teile der Destillationskurve zeigen das Vorhandensein von Isopentan (25°), 2-Methylpentan (40°), möglicherweise 3-Methylpentan (43°), 2,3-Dimethylbutan (50°), die Methylhexane (90 - 95°) möglicherweise auch 2,3-Dimethylpentan (90°), die Methylheptane (117 - 119°), möglicherweise auch 2,3-Dimethylhexan (116°), die Methyl-octane (ca. 142°), die Methylnonane (ca. 160 - 165°) oder Dimethyl-octane (ca. 154-160°) und die Methyl-decane oder Dimethyl-nonane (ca. 175 - 185°) an die Bruchpunkte und die Siedepunkte von 450°-Produkt sind in Tab. VII angegeben.

Tab. VII.

Vorgeschlagene Verbindungen, die in Benzin aus Oeten bei 450° erhalten wurden.

Verbindung	Siedep. °C nicht corr.	n_D^{20}	n_D^{25}	Dicht. 20°	Dicht. 25°
Isopentan	27.2-28.2	1.2549		0.618	1.2549
2-Methylpentan	39.2-40.0	1.2720-1.2726		0.618	1.2720
3-Methylpentan	42.0-44.0	1.2720		0.618	1.2720
2-Methylhexan	88.0	1.2860		0.618	1.2860
3-Methylhexan	90.0	1.2860		0.618	1.2860
2,3-Dimethylpentan	112.0	1.2970		0.618	1.2970
2,3-Dimethylhexan	116.0	1.3020		0.618	1.3020
2,3-Dimethylheptan	142.0	1.3080		0.618	1.3080
2,3-Dimethyloctan	154.0	1.3130		0.618	1.3130
2,3-Dimethylnonan	175.0	1.3180		0.618	1.3180
2,3-Dimethyldecan	185.0	1.3230		0.618	1.3230

Es ist beachtenswert, daß keine beachtenswerten Mengen von n-Paraffinen in irgendeiner Fraktion des Benzins auftreten, was beweist, daß beide bei der Crackung von Gases erhaltenen Spaltprodukte isomerisiert sind.

Es zu erwarten war (4), daß die thermische Spaltung vornehmlich in β -Stellung zur Doppelbindung stattfindet (eine Beobachtung, die im vorliegenden betr. Arbeit aus der Abwesenheit beachtenswerter Mengen gasförmiger Produkte, die weniger als 3 C-Atome enthalten, hervorgeht) und da weiterhin aus Tab.VI klar hervorgeht, daß die Spaltung in gleicher Weise bei jeder C-C-Bindung des Moleküls (ausgenommen bei den drei endständigen Bindungen) stattfindet, können wir annehmen, daß Gases hauptsächlich entsprechend den folgenden aufeinanderfolgenden Stufen katalytisch gespalten wird: 1.) Isomerisierung von Gases zu tiefer siedenden verzweigten Kohlenwasserstoffen entweder mit oder ohne Veränderung der Doppelbindung, 2.) Spaltung der Kette in gleicher Weise an jeder Bindung des Moleküls mit Ausnahme der dem Ketten anliegenden, 3.) Isomerisierung von einem normalen flüchtigen, elastischen Produkt zu Isocyclinen und 4.) bei längerer Verweilzeit oder bei höheren Temperaturen schnelle Zerlegung der Fraktionprodukte mit längeren Ketten wie bei den Stufen 2 und 3, so daß die Mengen der Produkte mit weniger als 8 C-Atomen ansteigen, während die Mengen mit mehr als 8 C-Atomen sinken.

Es soll weiter darauf hingewiesen werden, daß geringe Mengen von paraffinischen Fraktionen gebildet werden, und daß auch dementsprechend andere Kohlenwasserstoffe (nicht unbedingt ausgasig), Acetylene, Cycloolefine oder Aromaten in Produkt entstehen müßten. Andererseits erklärt die geringe Menge einer Kohlenwasserstoffschcheidung am Katalysator die Bildung einer ausreichenden Menge Wasserstoff zu einem Teil der elastischen Produkte zu hydrieren.

Crackung von n-Butan.

Meine früheren Arbeit gab schon eine hinreichende Zusammenfassung über die katalytische und pyrolytische Zerlegung

von n-Octan (15, 16). In keiner der katalytischen Arbeiten wurden feste Oxide als Katalysatoren verwendet, von den pyrolytischen Arbeiten ist die von Hirschmayer (16) die vollständigste und die ist unter ähnlichen Temperaturbedingungen wie die vorliegende Arbeit ausgeführt, so daß die Resultate vergleichbar sind.

Die katalytische Spaltung von n-Octan wurde bei 525, 540, 555 und 570° mit einer Flüssigkeits-Stromungsgeschwindigkeit von 4 Volumen El. Octan pro Vol.Katalysator in der Stunde durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Katalytische Cracking von n-Octan.

Ofentemperatur °C	525	540	555	570
Versuchsraum Std.	0,5	0,5	0,5	0,5
Stromungsgeschwindigkeit.	4,1	4,3	4,2	4,2
Eingesetztes n-Octan g	144	152	147	147
Durchgew.Flüssigkeit g	141	148,4	142	138
(Gew.% des Eingesetzten	1,8	2,7	4,0	5,4
Vol.% in n 1	2,0	2,9	4,1	5,7
Mal.Gew.	34,5	36,8	36,5	36,7
	16,3	15,1	12,9	9,0
	34,5 ^a	32,5 ^b	8,8	6,1
	20,3	15,0	13,3	12,6
	23,7 ^b	32,4 ^b	7,2	7,0
			20,4	34,3
			16,5	11,5
	2,0	7,3	5,1	6,1
			12,4	8,5
			3,5	4,9
Verlornes Gew.% des Einge.	0,0	-0,7	-1,0	0,0

- a) Gesamtgasfraktion, Zucken 2,30. b) einschließlich n-Butylbenzol;
c) Gesamtgasfraktion, Zucken 2,31
d) Gew. des in Flüssigphase gelösten Gas, welches etwa 1 - 2 % von Octan-Einsatz beträgt.

Da nur wenig Material angewendet und wenig Reaktionsprodukt erzielt wurde, wurde eine vollständige Analyse nur bei dem 370°-Versuch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. IX zusammen mit vergleichbaren, thermischen Resultaten, welche aus den Angaben von Marschner gerechnet wurden, dargestellt.

Tabella IX.

Katalytische und pyrolytische Cracking von n-Butan.

	Katalytisch	Thermisch
Ofentemperatur °C	370	370
Berechnungswert sec.	1,0	12,7
Spaltung %	11,0	19,4
Moleprodukt pro Mole ge-cracktes	2,4	3,0
	13	0,3
	9	77
	19	26
	11	38
	32	42
	18	6,5
	22	12
	7	1,3
	73	15
	16	21
Vorlauf sec. % von Eintritt	2,2	0,8

Obgleich der Grad der Cracking in den beiden Versuchen beträchtlich differiert, ist ein Vergleich gerechtfertigt, weil nach Marschners Folgerung, daß für die quantitative Bewertung die Analyse des Produktes die gleiche sei, wenn die Zersetzung von 18 auf 11 % gesteigert wurde, und daß sie sich nur wenig von der bei 315° erhaltenen unterscheidet.

11448 003930

scheidet¹⁰, 11 % Crackung erreicht wurden. Weiterhin ist die unvollständige Analyse von Pintner und Shute (17) für 12 % Umwandlung bei 570° eine gute Kontrolle der von Kuschner für 19% Umwandlung bei der gleichen Temperatur, indem sie zeigt, daß in wesentlichen die gleichen Reaktionen über einen weiteren Temperatur- und Umwandlungsbereich stattfinden.

Aus Tab. IX geht hervor, daß die pyrolytische Crackung eine größere Menge Methan, Ethan und Propan liefert als die katalytische und geringere Mengen C₄-₆, H₂ und Wasserstoff. Ferner geht aus den Arbeiten von Kuschner und von Pintner und Shute hervor, daß zur Erreichung einer pyrolytischen Crackung von 11 % bei 570° eine Reaktionszeit von 7 bis 8 sec. nötig sein dürfte. Der Katalysator verkürzt daher die Reaktionszeit auf 77 oder 78. Es ist anzunehmen bekannt, daß die n-Paraffine so viel schneller zerlegt werden, daß bei 570° zweimal so viel gecrackt war wie n-Paraffine bei 570° bei der gleichen Einstellung.

Reaktion - Crackung.

Die thermische (12, 18) und die katalytische (19) Crackung von Octan wurde von Gault und Mitarbeitern studiert, welche feststellten, daß in Abwesenheit des Katalysators die Kohlenstoffkette ohne Unterschied an irgendeinem Punkt gebrochen wurde, daß sich aber mit steigender Temperatur der Punkt der Spaltung dem Ende der Kette näherte. Die Verwendung von Quarz oder Silicium als Reaktant ermöglichte die Crackungstemperatur etwas. Diese Temperaturabhängigkeit ist wahrscheinlich aber durch eine wirksame Wechselwirkung des des Reaktionsystems als durch irgendeine katalytische Eigenschaft von Quarz oder Silicium begründet. Die von Gault studierten Katalysatoren waren Nickel (s. B. Nickel), so daß die ausgeführten Reaktionen eher die C-N-Bindungen als die C-C-Bindungen angriffen. Solche katalytische Reaktionen sind mit der gegenwärtigen Arbeit nicht vergleichbar.

In dieser Arbeit wurde Octan katalytisch bei 500°

mit einer Flüssigkeits-Stromungsgeschwindigkeit von 4 ge-
wünscht. Wegen der geringen Reaktionsmenge und der begrenzt an-
wachsenden Menge Ceten wurde das aus dem ersten Durchgang
zurückgewonnene Ceten (das in Originalmaterialien abdestilliert)
zurückgeleitet und das vom zweiten Durchgang zurückgewonnene
wiederver zuruckgeleitet. Die tiefstehenden Flüssigkeitsanteile
der drei Durchgänge wurden vereinigt und hydriert. Die dann
wieder getrennt analysiert, zeigten jedoch in wesentlichen
die gleiche Zusammensetzung. Die zusammengefaßten Resultate
sind in Tab. I und II gezeigt.

Tabella I.

Katalytische Spaltung von Ceten bei 200°.

Dauer Std.	0,74
Stromungsgeschwindigkeit cc/cc.katal./Std.	4,0
Gesamt-Ceten-Einsatz	2722
Flüssigprodukt > 10° Gew.-% d. Eins.	22,3
Benzin 10 - 200° " "	6,9
Zwischenfraktionen 200° (730°)-144° (13 mm)	2,6
Ceten 144 - 147° (13 mm)	74,4
Rückstand	1,6
Gesamt. Produkt	
Gew.-% von Einsatz	11,1
Vol. n 1	147
Mol.Gew.	20
Verluste Gew.-% von Einsatz	0,4

11445

Tabelle VI.

Produkte der Oxydation.

Produkt	Vol. %	Mole pro 100 Mole gespaltenes Octan
H_2	1,5)	2,7
CH_4	1,7)	4,2
C_2H_4	1,0)	2,4
C_2H_6	2,0)	4,9
C_3H_8	32,0) Gas	80
C_4H_{10}	12,6)	31
$2-C_4H_{10}$	11,9)	28
$n-C_4H_{10}$	21,0)	51
C_5H_{12}	16,0)	39
C_6	42)	41
C_8	28) Benzin	25
C_7	11)	6,3
C_9-C_{12}	19)	11,4
$C_{13}-C_{15}$		18,5

a) angenommen Mol.Gew. 130

b) " " 196

Aus der Tatsache, daß aus 100 Molen gespaltenen Octan annähernd 270 Mole Reaktionsprodukte gebildet werden, kann man ableiten, daß diese annähernd gleich den Primärprodukten sind und es kann kein genauer Nachweis gemacht werden. Es ist theoretisch interessant, daß das gespaltenen Octan annähernd je ein Mol C_3 , C_4 und H_2 in sich enthält, während das Benzin je ein Mol C_3 und H_2 in sich enthält, während eine Schmelze aus dem Reaktor für die Bildung von C_3 - und C_4 -Produkten geeignet ist. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Reaktionen von denen von Gault (12, 18) bei der chemischen Oxidation, in der seine Produkte zu den Substanz führen, daß der Reaktor der

setzung ein Abbrechen der einseitigen Gruppen unter Bildung von Methan und Ethylen sei. Obgleich gewisse Vergleiche mit der Arbeit von Gault wegen der Unvollständigkeit seiner Angaben nicht möglich sind, scheint es, daß bei den in leeren und gefüllten Röhren durchgeführten Versuchen höhere Temperaturen und längere Berührungzeiten benötigt werden, um den in unseren Experimenten gefundnen Grad der Cracking zu erreichen.

Das Übergewicht von kleinen Molekülen in der vorliegenden Arbeit und die analytischen Daten zeigen, daß entweder die primären Reaktionsprodukte weniger beständig sind als das Octan selbst, und daß sie zu 75 - 100 % in sekundäre Produkte im Vergleich mit der 10%igen Zersetzung von Octan umgewandelt werden, oder daß das Octan-Molekül an mehreren Stellen gleichzeitig zerbrochen wird.

Die größere Beständigkeit von n-Octan im Vergleich gegen Octan geht aus seiner 1%igen Zersetzung mit dem gleichen Katalysator, der gleichen Strömungsgeschwindigkeit und bei einer um 70° höheren Temperatur (570°) als die für die 10%ige Zerlegung von Octan benötigt wird, hervor.

Das hydrierte Benzol der Octan-Spaltung hat eine A.S.T.M. Octanzahl von 70. Die Destillation des hydrierten Produktes in einer Dampfzettel-Kolonne mit 17 theoretischen Böden gab eine in Fig. 3 gezeigte Destillationskurve und zeigte die Anwesenheit von Isopentan (Siedep. 30°), n-Pentan (Siedep. 36°), 2-Methylpentan (Siedep. 40°), n-Hexan (Siedep. 69°) und 2-Methylhexan (Siedep. 70°) an; 3-Methylhexan (Siedep. 80°) und 2,3-Dimethylpentan (Siedep. 70°) kann noch vorhanden sein. Kein n-Heptan schien vorhanden zu sein, wegen der geringen verfügbaren Menge Benzol konnten höher stehende Kohlenwasserstoffe nicht bestimmt werden. Isopentan, Isobutan in Isobutan waren in größeren Mengen als die entsprechenden Normalisoparaffine vorhanden.

Experimenteller Teil.

Materialien.

Isobutylbenzol wurde durch Reduzieren von 2-Nitrothyl über aktivierte Zinnerte gewonnen. Nach Zieftemperschen Destillation zeigte folgende procentuale Zusammensetzung: C₉ H₁₀ 9,2 1-Butylbenzol 19,2, 2-Butylbenzol 51,0 C₉ und höheres H₁₀ 0,8. Eine kleine Menge iso-Butylbenzol und Toluol können auch vorhanden gewesen sein. Die C₉-Fraktion zeigte in dichter Schichtfärbung 1,35 und in 97-facher Schichtfärbung 98% Absorption.

Isobutylbenzol wurde aus einem ungetrennten Rohprodukt (134,0 bis 135,5°) von E. Schenck & Co. 1-Fenol durch Hydrierung über aktivierte Zinnerte bei 400° gewonnen. Die Fenolfraction wurde von nicht ungesättigten Aethylalkohol getrennt und über NaOH in einer Braun'schen (10) Kolonne mit 50 Büden destilliert. Die in dieser Arbeit verwendete Fenchon bestand aus 20 - 31° und hatte einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3700$ in Übereinstimmung mit dem Literaturwert $n_D^{20} = 1,3711$ (10). Nach der Hydrierung war der Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3714$ in Übereinstimmung mit dem Literaturwert für n-Buten von $n_D^{20} = 1,3776$. Eine Destillation mit einem Kolonnen von 17 theoretischen Büden zeigte ein Maximum von 12,5% Isopenten und ein Minimum von 97,5 % n-Buten an.

Isobutylbenzol und Isobutylbenzol. Die bei den Versuchen bei 300 und 400° verwendeten Substanzen wurden durch Reduzierung von Cetyl-alkohol über aktivierten Zinnerte bei 400° gewonnen und durch Destillation durch eine Kopf-Kolonne gereinigt. Die Destillationskurven mit einer kleinen Zylinder-Kolonne mit 5 - 10 theoretischen Büden ist in Fig. 1 gezeigt. Isobutylbenzol unter 121° und 7,5 % über 125°. Der Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4131$. Das beim Versuch bei 375° benutzte Isobutylbenzol war die Fenchon der obigen Substanz, welche bei 121,2 - 125,5° siedete und einen Brechungsindex von 1,4133 hatte.

Das n-Octan wurde durch Kryrierung des mit der Hempel-Kolonne gewonnenen Schnittes von n-Octan gewonnen und hatte einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3978$ in Übereinstimmung mit dem Literaturwert $n_D^{20} = 1,3980$ (11). Der Siedepunkt war $- 58^\circ$.

Reiner Dupont Diesel Standard Octan wurde ohne jede weitere Reinigung verwendet.

Reines Dupont Octan (Techn.) wurde in Vakuum in einem Claisen-Kolben mit einem 6 Zoll (15 cm) Vigreux-Gebirnarm destilliert und die bei $148 - 151^\circ$ bei 7 mm ($d_4^{20} = 0,778$) siedende Fraktion wurde für diese Arbeit verwendet. 13,5 % tiefer siedende und 12 % höher siedende Anteile wurden verworfen. Alle Analysen des Vakuumdestillates wurden in gleichem Claisen-Kolben wie oben beschrieben ausgeführt.

Experimenteller Aufbau. Der Katalysator wurde mit einer Kupferhalogenpumpe (22) in einem elektrisch geheizten Vorwärmer aus rostfreiem Stahl im Rührkessel bei einer Temperatur gepumpt, so daß der entstehende Dampf die Reaktionskammer hatte und von da in einen 1000cc großen Reaktionsraum aus rostfreiem Stahl, welcher mit 6 - 10 Maschen großen Kontaktkörnern in einer Länge von 15 cm gefüllt war. Obwohl der Kontaktraum in einem elektrisch geheizten Aluminium-Blokk gehalten wurde, der auf eine $\pm 1^\circ$ konstante Temperatur gehalten wurde, schwankte die tatsächliche Temperatur im Kontaktraum (die mit einem beweglichen Nischenventilen Thermoelement gemessen wurde) der Reaktion entsprechend, betragsmäßig. Z.B. war die Reaktion im Versuch mit Octan bei 40° endotherm und es entstand ein Temperaturabfall von 40° zwischen dem oberen und dem unteren Teil des Kontaktraums. Bei den Penten-Versuchen war im großen Teil des Kontaktraums ein Temperaturanstieg zu beobachten auf welcher Temperatur, falls folgte, so daß, ebenfalls der oben auf 40° gehalten war, die tatsächliche Temperatur am Katalysator zwischen 60° und 370° schwankte. Auch in den Butylversuchen wurde ein Temperaturanstieg beobachtet. Um diese unregelmäßigen großen Temperaturschwankungen zu erklären, wurde eine Reihe von Hypothesen erweckt, aber keine von ihnen war befriedigend.

IN 1449

Die Reaktionsprodukte wurden durch einen Wasserkühler geleitet und durch einen senkrechten Rückfluschkühler mit Eis, der auf einen Sammelgefäß für das Flüssigprodukt aufgesetzt war. Die Gase wurden mittels einer kombinierten Tieftemperatur-Destillation und Absorptionsanalyse untersucht. Bei der Butylen-Analyse wurde für die Absorption von iso-Butylen 63%ige Schwefelsäure und für die Absorption von n-Butylen 87%ige Schwefelsäure benutzt. Der kondensierbare Teil der Gase wurde in einer Treckensie-Erichlor-Äthyleng-Falle gesammelt und die C_3 und höher siedenden Kv. mit der früher beschriebenen (21) Kolonne durch Siedtemperatur-Destillation festgestellt. Das im Flüssigprodukt gelöste Gas wurde in der gleichen Kolonne abgetrennt und gesondert analysiert, obgleich in manchen Fällen eine gewichtsmäßig zusammengesetzte Probe von allen gasförmigen Produkten analysiert worden war. Für die Bestimmung von Butadien (22) wurde die Absorption in Maleinsäure benutzt.

01450

002937

Zusammenfassung:

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die bei atmosphärischem Druck in Gegenwart von aktivierten Aluminiumsilica-Katalysatoren gesackt wurden, zeigte folgendes Verhalten:

- 1.) Eine Mischung von 1 u. 2 n-Butylen wurde im Temperaturbereich zwischen 305 und 400° weitgehend isomerisiert, wobei gleichzeitig Polymerisation und Cracking eintraten. Zwischen 450 und 500° war der iso-Butylgehalt der den Ofen verlassenden C₄-Fraktion 84,1 ± 1,5 %.
- 2.) Das n-Pentilen zeigte Reaktionen ähnlich denen des Butylens bei Ausbeuten von 50 % iso-Pentilen bei 400°.
- 3.) Eine Mischung von n-Octylen erlitt sowohl katalytische Isomerisierung zu iso-Octylen als auch katalytische Spaltung zu gasförmigen Produkten, die hauptsächlich aus gleichen Beträgen n- und iso-Butylen bestanden. Die Resultate sind mit der Annahme in Übereinstimmung, daß vor der Cracking eine Isomerisation verläuft. Im Temperaturgebiet von 375 - 400° erreicht man 80 % Umsetzung.
- 4.) Die Primärreaktion beim Octen im Bereich von 300 - 450° war eine Isomerisierung zu iso-Octen-Decen. Die folgende Reaktion war eine Cracking zu niedriger siedenden Olefinen, begleitet von einer Isomerisierung der n-olefinischen Produkte zu iso-Olefinen. Das iso-Octen-Decen wurde katalytisch etwa 3 mal so schnell gesackt wie das Octen selber.
- 5.) n-Octen wurde katalytisch etwa 7 - 8 mal schneller gespalten als thermisch. Die katalytischen Spaltprodukte enthielten mehr C₂ bis C₇-Kohlenwasserstoffe und weniger Methan, Ethan und Methylen als die thermischen Spalt-

1141

X1459

produkte. Die Temperatur für die katalytische Spaltung des Octans war ca. 200° höher als die für die Spaltung des Octans erforderliche.

- 6.) Cetan wurde katalytisch hauptsächlich zu C_3 , C_4 und C_5 -Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Die Crackprodukte im Siedebereich des Benzins enthielten sowohl verzweigte als auch geradkettige Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den Produkten der Octenspaltung, die im wesentlichen alle verzweigt waren.

Obwohl das Verhalten beim thermischen Cracken von Cetan und Octan ganz ähnlich ist, ist Cetan doch wesentlich stabiler gegen das katalytische Cracken als Octan. In beiden Fällen sind die Spaltprodukte der katalytischen Crackung ganz verschieden von denen der thermischen Crackung.

Anmerkungen:

- (1) Kieff and Bloch, Proc. Second World Petroleum Congr. Paris, France, 2 (II), 461 (1937).
- (2) Frost, Rudkovskii and Serobryakova, Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. (N.S.) 4, 373 (1936); Serobryakova and Frost, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 7, 122 (1937).
- (3) N.V. Nederlandse Petroleum Maatschappij, French Patent 623, 249, Jan. 21, 1938.
- (4) Hurd, Ind. Eng. Chem., 26, 51 (1934).
- (5) Hurd, Gecdyer and Goldsby, This Journal, 30, 235 (1936).
- (6) Morris and Reuter, This Journal, 49, 2626 (1937).
- (7) Wenn man 12,5 % Isopentane, die im Ausgangsmaterial vorhanden sind waren, abrechnet; vgl. experimenteller Teil.
- (8) Hugel and Saayna, Ann. combustibles liquides 1, 701 (1936).

- (9) Petrov and Cheltsova, Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. 13, 79 (1937).
- (10) Bruun, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 224 (1936).
- (11) Grosse and Egloff, "Physical Constants of Paraffin Hydrocarbons," published by Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., 1938.
- (12) Gault and Alchidjian, Compt. rend., 178, 2092 (1924); Ann. chim., (10) 2, 209 (1924); Gault, Hessel and Alchidjian, Compt. rend., 178, 1562 (1924).
- (13) Hugel and Goldthorpe, Ann. combustibles liquides, 3, 613 (1928).
- (14) Tøngberg, Quiggle and Fenske, Ind. Eng. Chem., 26, 1212 (1934).
- (15) Egloff, "Reactions of Pure Hydrocarbons", Reinhold Publishing Co., New York, 1937.
- (16) Marschner, Ind. Eng. Chem., 30, (1938).
- (17) Dintzes and Sherko, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 6, 68 (1936).
- (18) Gault and Hermann, Ann. combustibles liquides, 1, 77 (1926); Gault and Hessel, Compt. rend., 179, 171 (1924); Ann. chim. (10) 2, 319 (1924).
- (19) Gault and Sigwalt, Ann. combustibles liquides, 2, 309, 343 (1927).
- (20) Leendertse, Tallenere and Waterman, Rec. trav. chim., 53, 715 (1934).
- (21) Thomas, Bloch and Hoekstra, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 153 (1938).
- (22) Tropach and Mattox, Ind. Eng. Chem., 26, 1938 (1934).
- (23) Tropach and Mattox, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 104 (1934).

Durchschrift

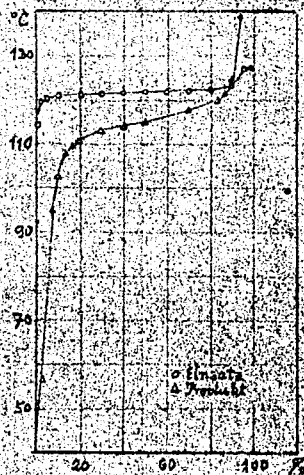


Fig. 1
Katal. Spaltung v. 1- u. 2-Octen
bei 385°C

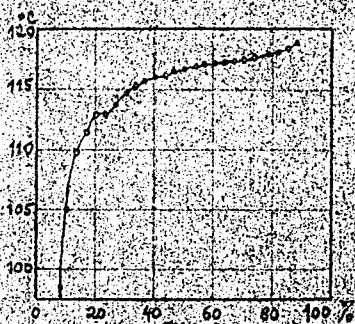


Fig. 2
Hydriertes Isoocten aus 1- u. 2-Octen
bei 375°C

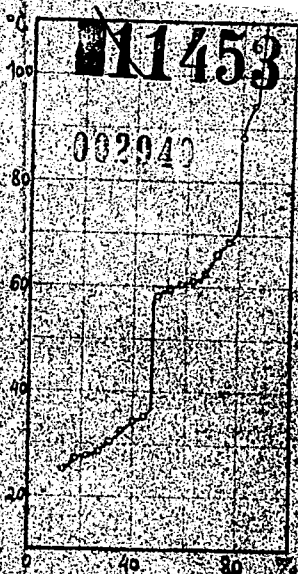
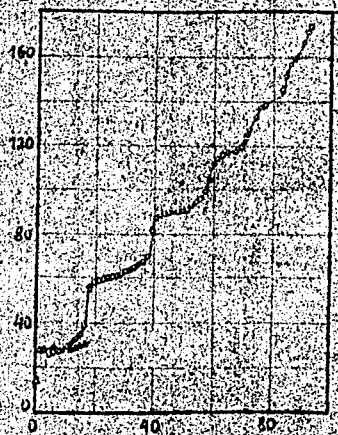


Fig. 3
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung
von Octen

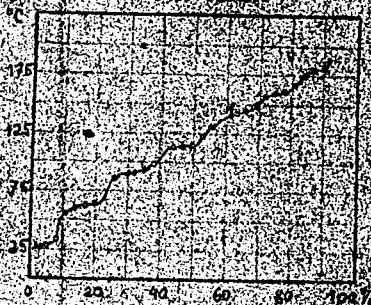


Fig. 4
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung
von Octen bei 400°C

Fig. 5
Hydriertes Benzin aus der
katal. Crackung von Octen
bei 450°C

26. Februar 1940.

002941

1454

Übersetzung

aus Journal of the American Chemical Society
61 3571 - 3580 (1939).

Die Katalytische Cracking von aliphatischen
Kohlenwasserstoffen.

Von G.Egloff, J.C.Morrell, Ch.L.Thomas und
H.S.Bloch.

Die thermische Zerlegung von langkettigen aliphatischen KW. ist durch nicht selektive Kettenspaltung, die vom Gesichtspunkt der Nützlichkeit nicht wünschenswert ist, charakterisiert; es wurden daher in einer kleinen systematischen Arbeit Katalysatoren entwickelt, welche eine selektive Kettenspaltung bewirken. Ein Rückblick auf das Arbeitsgebiet führte zur Ansicht, daß schwer reduzierbare feste Oxyde die wirksamsten Katalysatoren für die Spaltung der C-C-Bindung sind. In der folgenden Arbeit wurde die Wirkung eines aktiven Al-Silikates auf die Reaktionen von n-Butylen, n-Pentylen, n-Octen, Ceten, n-Octan und Cetan unter Bedingungen studiert, welche einen Vergleich 1.) zwischen katalysierten und nicht katalysierten Reaktionen, einen Vergleich 2.) der Cracking von Paraffinen und Olefinen der gleichen Kettenlänge und 3.) der Homologen in den Paraffin- und Olefinreihen gestatten.

Reaktion von n-Butylen. Über die Isomerisierung einer Mischung von n-Butylen zu Isobutylen in Gegenwart von Katalysatoren, welche Phosphorsäure auf verschiedenen Trägern enthält, wurde berichtet (2)(3). Frost und Mitarbeiter fanden, daß die reversible Isomerisierung von 1- und 2-Butylen der Gleichgewichtsgleichung

$$\log K_p = \frac{304}{T} - 0.528 \pm 0.020$$

folgt. Bei 300° enthält die Gleichgewichtsmischung gleiche Mengen von gerad- und verzweigt-kettigen Butylenen.

In unseren Versuchen wurden die n-Butylene über dem Katalysator bei Temperaturen von 385 bis 600° geleitet. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Isomerisierung von n-Butylen.

Ofentemp. °C	385	400	450	500	550	600	600
Vers.Dauer Std.	0,75	2	2	2	2	2	0,5
Ström.Geschw. (Gas)	525	200	230	230	225	205	1180
(höher siedend. Prod.)	14	20,2	24,3	20,5	14,4	8,9	12,7
Gas	86	79,8	75,7	79,5	85,6	91,1	87,3
Gew. % leichte Gase (C ₃ u. kleiner)	2,8	7,2	13,1	17,1	21,0	31,4	15,7
Isobutylene	8,0	11,6	14,1	15,9	15,0	14,2	17,1
C ₄ -Fraktion, % Isobutylene	9,6	16,1	22,6	25,6	23,3	23,8	23,8
Verh. Isobutylene/n-Butylene	0,11	0,20	0,33	0,40	0,37	0,38	0,34
H ₂	0,0	0,5	0,0	0,0	4,9	17,5	1,3
CH ₄	0,0	0,3	0,0	0,0	8,7	18,6	3,1
C ₂ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,1	2,2	2,8	0,4
C ₂ H ₆	0,0	0,0	0,0	1,1	2,1	3,4	1,6
C ₃ H ₆	3,5	10,4	17,9	22,6	18,7	14,0	17,3
C ₃ H ₈	0,7	1,0	3,9	3,3	1,7	2,5	1,8
i C ₄ H ₈	9,2	14,1	17,7	18,7	14,4	9,8	17,8
n C ₄ H ₈	85,6	69,4	53,0	46,3	38,9	25,7	52,9
C ₄ H ₆		6,6	0,2	0,4	0,3		0,9
C ₄ H ₁₀	1,0	3,7	7,3	7,4	8,2	5,6	3,0

Augenscheinlich wird unter den angewendeten Bedingungen die Isomerisierung zu Isobutylene von einer bemerkenswerten Polymerisation zu höher siedenden Produkten und einer Zerlegung zu leichteren Gasen begleitet. Die Ausbeute an Flüssigprodukten erreichte bei 450° ein Maximum von höchstens ungefähr 25 % (bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 - 230 Vol. Gas pro Vol. Katalysator in der Stunde). Die Ausbeute an leichten Gasen stieg gleichmäßig mit dem Steigen der Temperatur, sank aber scharf mit dem Steigen der Strömungsgeschwindigkeit.

digkeit.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 - 230 war die Isomerisierung in einem Bereich von 450 - 600° nicht temperaturempfindlich. Die C₄-Fraktion des Produktes enthält $24,1 \pm 1,5$ % Isobutylen. Die Gesamtisobutylenausbeute jedoch war bei einer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit bei 600° höher, da die Nebenreaktionen unterbrochen wurden, während der Isobutylengehalt des C₄-Produktes unverändert blieb. Die Tatsache, daß ein 5,7-faches Ansteigen der Strömungsgeschwindigkeit keine Änderung im Isobutylengehalt hervorruft, weist auf das Erreichen eines Pseudo-Gleichgewichtes hin; daß das wahre Gleichgewicht nicht erreicht wurde, wird durch das Verhältnis Isobutylen : n-Butylen, welches niemals 0,40 überschritt, angezeigt, obgleich entsprechend der Gleichung von Frost und Mitarbeitern (2) das Gleichgewichtsverhältnis zwischen 1,0 bei 300° und 0,66 bei 600° liegt.

Reaktionen von n-Pentylen. Das Studium über die katalytische Isomerisation wurde auf das nächsthöhere Homologe, das n-Pentylen ausgedehnt. Obwohl über die thermische Isomerisierung von 1-, und 2-Pentylen berichtet worden war (4), wurde die Arbeit vom gleichen Autor (5) in einer späteren Veröffentlichung nicht bestätigt; so daß kein zuverlässiger Nachweis einer solchen Isomerisierung weder einer thermischen noch einer katalytischen veröffentlicht wurde. Die "Zwischen-Isomerisierung" wurde jedoch endgültig festgestellt (4,5).

n-Pentene, welche durch katalytische Dehydratierung von n-Alkylalkohol hergestellt worden waren, wurden bei 400° über den erwähnten Katalysator geleitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II gezeigt.

Tabelle II

Katalytische Zersetzung von n-Pentenen²⁾

Ofentemperatur °C	400
Vers. Dauer Std.	0,75
Strömungsgeschwind.	3,2
Eingesetztes Penten g	150
Prod. (Gas < 15°	7,6
Gew. % C ₅ 15 - 45°	71,7
von C ₆ 45 - 72°	7,7
Ein- C ₇ -C ₉ 72-150°	3,0
satz C ₁₀ u. Rückstand > 150°	5,1
Verluste	4,1
	4
Gas- (H ₂	3
ana- C ₂ H ₄	5
lyse C ₃ H ₆	34
in i-C ₄ H ₈	28
Vol. % n-C ₄ H ₈	26
	On H _{2n+2} (C = 2,21)

x) enthält maximal 12,5 % Isopentene.

Das Destillat der C₅-Fraktion wurde danach über einen Ni-Katalysator bei 100° hydriert. Es enthält 82 % Isopentan und 18 % n-Pentan. Die Umwandlung von n-Pentyl in Methylbutyl betrug daher 53 % (7). Gleichzeitig wurden auch etwa 8 % Gas und 17 % höher als Pentyl siedende Produkte gebildet. Da das Molverhältnis von C₄ : C₆ der wieder erhaltenen KW ungefähr 1,2 betrug, scheint wahrscheinlich der größere Teil dieser KW durch Zersetzung von dimeren Pentyl gebildet worden zu sein.

Reaktionen von n-Octen. n-Octene (durch katal. Dehydrierung von Octanol-2 gewonnen) wird beim Überleiten über den Katalysator nicht nur isomerisiert, sondern auch zerlegt. Die 20%ige Crackung bei 375° steht in auffallendem Gegensatz zu der 0,4%igen Reaktion von n-Octenen, welche

thermisch bei 364 - 369° von Nagel und Sanyal (8) erhalten wurden und zu der 7-fachen, die von den gleichen Autoren bei 438 - 444° erhalten wurden. Die Ergebnisse der katalytischen Spaltung bei 375, 385 und 400° sind in Tab. III zusammengestellt.

Tabella III

Katalytische Crackung von n-Octen.

Ofentemperatur °C	375	385	400
Vers. Dauer Std.	2,45	0,5	0,5
Strömungsgeschwindigkeit	4,1	4,2	4,1
Eingesetztes n-Octen g	720	151	140
Zurückerhaltene Flüssig. g	646	125	117
Flüss. (C ₂ +C ₃ +C ₄ , 10-95°)	10,9	0,3	
Prod. G. % (1-C ₂ , 95 - 121,5°)	58,2	80,5	
von			
Minerals (n-C ₂ , 121,5°)	20,6	14,7	
(Gew. % d. Minerals)	0,5	14,4 ^a	17,5 ^a
Volumen ml	27,0	9,6	11,3
(Mol. Gewicht)	50,6	51,1	51,3
Gasform			
Prod. H ₂	0,1	0,0	0,0
OH ₂	0,0	0,0	0,0
Ann- C ₂ H ₆	37,7	27,5	32,4
lyne C ₂ H ₄	2,1	1,7	1,9
Vol. % C ₂ H ₂	30,6	32,5	27,0
C ₂ H ₂	22,4	32,3	22,5
n-C ₂ H ₂	0,3	0,0	0,0
C ₂ H ₁₀	1,0	2,1	2,4
Versetzte Gew. % v. Min.			

a) Diese Gasbildungen entsprechen einer Anfangsperiode von hoher Aktivität.

Die Zusammensetzung der katalytisch erzeugten Gase steht in scharfem Gegensatz zu der von Nagel und Sanyal bei der thermischen Crackung erhaltenen. Bei diesem Verfahren

11459

bei 438 - 444° gebildete Gas enthält über 90 % Paraffine und Wasserstoff; das bei der katalytischen Crackung erhaltene Gas enthält etwa 90 % Propylen und Butylen und nur kleine Mengen von leichteren Produkten als C₃-KW. Die Zusammensetzung des katalytisch erzeugten Gases ist ungewöhnlich, auch wenn nur etwa gleiche Mengen von n- und i-Butylen vorhanden sind. Dies war besonders richtig bei den Versuchen bei 395 bis 400°. Das Iso-Butylen konnte wenigstens auf 3 Arten gebildet werden: 1.) Direkte Spaltung von n-Octen zu 2 geradkettigen Butylenen und nachherige Isomerisierung der n-Butylene, 2.) direkte Spaltung von n-Octen in 2 geradkettige C₄-Radikale, welche isomerisiert werden, bevor sie in das Olefin umgewandelt werden und 3.) Isomerisation der n-Octene zu Iso-Octenen und nachherige Spaltung des iso-Octens zu iso-Butylen.

Nachdem der Katalysator auch mit n-Butylen unter ähnlichen Bedingungen geprüft war, ohne entsprechende Mengen von iso- und n-Butylen zu bilden, scheint die Hypothese 1.) unwahrscheinlich. Wir haben keinen direkten Beweis für oder gegen die Hypothese 2.) Da Iso-Octene isoliert werden, ist der Zweifel gering, daß die Hypothese 3.) ganz unmöglich wäre. Daher sind wir, obwohl wir die Hypothese 2 nicht ausschließen können, geneigt, die Hypothese 3 vorzuziehen.

Ein Studium der Destillationskurve der bei 395° erhaltenen Flüssigprodukte (Fig. 1) bestätigt die Isomerisation der Octene; etwa 80° der Octenfraktion besteht aus Iso-Octenen, welche tiefer siedend als das Ausgangsprodukt, aber höher als irgendwelche C₈-Olefine. Beim Versuch bei 375° bestehen etwa 75 % der Octenfraktion aus iso-Octen, wie Tab. III zeigt. Bei dieser Arbeit verwendete Katalysator war wickendes Isomerisierend als Zinkchlorid oder Phosphorsäure auf Kieselstein, welche nach Petrow und Chaltrow (9) ein Gemisch von 1- und 2-Octen unter vergleichbaren Temperaturbedingungen jedoch mit längerer Berührungszeit in maximal 45 - 47 % iso-Octen umwandelte.

Um die Bestandteile der bei 375° erhaltenen iso-Octen-Fraktion zu bestimmen, wurde das unter 121,5° siedende Produkt in Gegenwart von Si als Katalysator bei 100° und

100 Atm hydriert und das gesättigte Produkt in einer Braun'schen Kolonne mit 30 Böden destilliert (10). Die Destillationskurve ist in Fig. 2 gezeigt. Aus dieser Destillationskurve und dem Brechungsindex der einzelnen Fraktionen wurden folgende KV. als Bestandteile als möglich vorgeschlagen (11).

2,3,4-Trimethylpentan (Siedep. $113,0^{\circ}$) entsprechend der ersten geraden ($113,0 - 113,0^{\circ}$) ist das einzige Octen, welches zwischen $111,5$ und $114,0^{\circ}$ siedet, außer 2-Methyl-3-Ithylpentan (Siedep. $114,0^{\circ}$), was eine andere Möglichkeit darstellt aber als wenig wahrscheinlich betrachtet wird.

2-Methylheptan (Siedep. $117,0^{\circ}$) entspricht der 2. geraden ($117,0 - 117,1^{\circ}$ corr.).

4-Methylheptan (Siedep. $118,0^{\circ}$) und / oder 3,4-Dimethylhexan (Siedep. $117,9^{\circ}$). Die bei $117,0 - 118,0^{\circ}$ (corr.) siedende Fraktion hat einen Brechungsindex ($n_D^{20} = 1,3907$) welcher ausweist, daß sie wahrscheinlich eine Mischung von 2-Methylheptan ($n_D^{20} = 1,3936$) und von einem oder von beiden obengenannten war ($n_D^{20} = 1,3935$ bzw. $1,4044$). Die größte Wahrscheinlichkeit 3. Ithylhexan (Siedep. $118,0^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4044$) und unmöglich 3-Methyl-3-Ithylpentan (Siedep. $118,4^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4061$) zu enthalten.

3-Methylheptan (Siedep. $119,0$ $n_D^{20} = 1,3982$). Die bei $118,0 - 118,0^{\circ}$ (corr.) siedende Fraktion hatte einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3982$, tiefer als die vorhergehende Fraktion und die von $118,0 - 119,0^{\circ}$ (corr.) siedende Fraktion hat einen Index $n_D^{20} = 1,3987$. Da 3-Methylheptan das einzige in diesem Bereich siedende Octen mit einem Brechungsindex unter $1,4$ ist, müssen beachtliche Mengen dieser KV. vorhanden gewesen sein.

Das Gesamtbild zeigt, daß der Katalysator eine ausgeführte Isomerisierung der n-Octene zu Methylheptanen, Dimethylhexanen und Trimethylpentanen, wahrscheinlich durch Wanderungen von Alkylgruppen oder von Doppelbindungen bewirkt. Die iso-Octene spalten dann unter der Einwirkung des Katalysators grundsätzlich zu n- und 1-Butanen zu Propylen und zu Pentanen.

11461

002948

Das Octanprodukt wurde hydriert und in einem Iso-Octan-Schnitt, von $106 - 119^{\circ}$ (corr.) siedend, fraktioniert. Die A.S.T.M.-Oktanzahl dieses Schnittes war 48,3; von n-Octan (hergestellt durch Hydrierung von n-Octen, welches an diesem Versuche verwendet worden war) war sie in der gleichen Maschine - 20. Weiter ist es sicher, daß das C-Gehalt des Octan geändert wurde, da im allgemeinen bei einem Paraffin mit gegebenem Molekulargewicht eine höhere Octanzahl mit einem weit höher verzweigten Isomeren verbunden ist.

Octan - Spaltung.

Aus einer Arbeit über thermische Reaktionen mit Octen bei 350 bis 725° folgern Gault und Mitarbeiter (12), daß bei tieferen Temperaturen olefinische Produkte vorherrschen, während bei höheren Temperaturen alkydische und aromatische K. in steigendem Maße gebildet werden. Das Maximum der Bildung von olefinischen Gasen (66 - 68 % des gasförmigen Produktes) liegt bei 575 bis 700° , während der Beginn der Cracking in Abhängigkeit der Zusammensetzung bei 450 bis 550° liegt. Hügel und Goldthorn (13) fanden, daß metallische Katalysatoren die Temperaturen, bei denen die Reaktion begann, erniedrigten.

Mit dem in dieser Arbeit benutzten Katalysator zeigte Octan den Beginn der Reaktion bei 300° mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von 4. Die Gasbildung unter diesen Bedingungen war nur 0,07 %, aber 8 % des Produktes (wenn man einen geringen Rückstand vernachlässigt) siedeten um 6° tiefer als das Originalprodukt (bei Unterdruck). Bei 350° waren etwa 9,5 % des Sinteres an Gasolin und Gas gespalten; aber von dem zurückgewonnenen Benzol siedeten etwa 50 % um 9° tiefer als das Original-Octan. Diese Fraktion dürfte aus niedriger siedenden Iso-Benzolen bestehen, da keine gasförmigen Produkte vorhanden waren, wie sie die Bildung von 14 und 15 C-Moleküle begleiten. Im Versuch 2331 wurde die tiefer siedende Benzol-Fraktion bei 350° unter denselben Bedingungen katalytisch gespalten wie sie für das Originaloctan angewendet wurden. Es wurde deutlich so viel Cracking erzielt. Diese Ergebnisse trachten die versuchten Folgerungen zu festigen, die mit dem n-Octan-Versuche

11462
002949

erzielt wurden, nämlich dass die Kreckung von normalen flüssigen, geradkettigen Olefinen über den vorhandenen Katalysator durch Isomerisierung eingeleitet wird.

Die bei der Kreckung von Ceten erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV gesammelt.

Tabelle IV

Katalytische Kreckung von Ceten.

Ofentemperatur °C	300	350	350 ^a	400	450
Vers. Dauer Std.	3,95	4,0	2,67	4,0	2,78
Strömungsgeschwindigk.	4,0	4,0	4,0	4,1	4,0
Eingesetztes Ceten g	1250	1255	850	1270	885
Fluss. (gesamt)	99	99,5	98,5	95	84
Prod. (Benzin 10-200°)	0,0	5,1	15,1	45,0	59,5
G.-% von C ₂ (A.S.T.H.)	::	::	::	77,8	80,6
Einsatz (C ₂ (nach Hydrierung))	::	::	::	34,1	51,6
(Zwischenfraktion von 200° (750) bis 125° (14 mm)	0,0	0,6	1,1	5,8	8,0
(Tiefsiedende Hexadecene	8,0	44,9	70,9	26,9	13,0
(Ceten und Bodenprodukt.	91,0	47,5	9,9	18,3	1,1
(Gew.-% d. Einsatzes	0,07	0,44	1,1	4,5	14,1
(Mol. Gewicht	49,2	51	51,5	51	51,2
((H ₂	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0
((CH ₄	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0
((C ₂ H ₄	20,3	0,7	0,0	5,9	0,0
((C ₂ H ₆		7,3	0,9	0,9	0,0
((C ₃ H ₆	5,5	12,2	18,1	25,8	32,8
((C ₃ H ₈	29,7	17,0	4,6	2,1	3,2
((i-C ₄ H ₈	5,6	14,6	29,5	8,8	7,4
((n-C ₄ H ₈		16,8	34,2	29,2	29,8
((C ₄ H ₁₀	41,0	31,4	8,0	9,4	6,9
Verluste Gew.-% d. Eins. (einschl. Destill.-Verl.)	0,9	1,6	1,9	1,6	4,3

a) Der Einsatz enthält 90 % tiefsiedende Hexadecene und 10 % Ceten.

- 10 -

11463
002950

Es muß darauf hingewiesen werden, daß das Verhalten von tiefsiedenden Komponenten in der C_{10} -Fraktion mit steigender Temperatur übereinstimmt bis in den Kondensationsbereich des 2. Versuches praktisch kein Gas mehr gebildet ist.

Im Verlauf der Reaktion an Monoxen, werden die tiefer siedenden Produkte mehr als Komponenten in H_2 von ungesättigten Gasen umgewandelt. Die Resultate sind in Tab. V dargestellt.

Tab. V.

Produkte der Oxidation.

Oxidtemperatur °C	200	250	300	350
Spaltung	6,1	17,3	22,3	21,4
	0,0	0,4	0,0	0,0
	0,0	0,3	0,0	0,0
	0,0	0,0	1,4	0,0
	0,2	0,0	0,3	0,0
	2,0	0,2	0,0	0,0
	3,0	4,0	0,0	0,0
	5,4	7,0	0,0	0,0
	4,7	7,0	10,2	21
	5,4	5,0	10,4	10
	10,2	2,1	3,4	7,0
	10,2	10,0	20,0	10
	14,7	10,2	20,1	10
	10,0	12,0	20,7	10
	34,2	27,0	20,0	10
	23,2	27,0	20,0	10
			17,3	
	31,4	30,0	10,7	10
			10,0	
				0,0
	11,0	0,7	13,0	0,0
	0,0		0,0	0,0
Gesamt	202,3	150,0	200,0	200,0

a) aus tiefsiedenden Komponenten; b) wenn nur 10.0 g. Oxidation; c) wenn nur 10.0 g. Oxidation; d) wenn nur 10.0 g. Oxidation.

11464

In den beiden 350°-Versuchen und in dem bei 400° wurden ebenfalls 200 Teile Reaktionsprodukt aus der Mischung von 100 Teilen Hexanen erhalten. Es wird daher wahrscheinlich die ganze Reaktion als Hauptreaktion anzunehmen haben. Außerdem sollte werden bei 400° von den in der Hauptreaktion gebildeten 200 Teilen 30 in einer 2. Reaktion gebildet, die es ermöglicht, mehr zu bestimmen, welche Produkte in der Hauptreaktion und welche in der 2. Reaktion gebildet werden. Folger kann für die anderen 3 Versuche ein ähnlich vollständiges Bild der Hauptreaktion wie in Tab. VI gezeigt, gegeben werden.

Schritte VI.

Reaktion bei der Gewinnung von Kerosin.

Früheres Grundreagenzien	Neue Reaktion von 100 Teilen Hexanen 350° 350° 400°	Reaktion Grundreagenzien	Neue Reaktion von 100 Teilen Hexanen 350° 350° 400°
$C_{16} \rightarrow C_{12}H_{22}$	0,0 0,4 0,0		
$C_{16} \rightarrow C_{11}H_{20}$	0,0 0,3 0,0		
$C_{16} \rightarrow C_{10}H_{18}$	2 0,2 2		
$C_{16} \rightarrow C_9H_{16}$	0 0 10		
$C_{16} \rightarrow C_8H_{14}$	20 20 12(17)		
$C_{16} \rightarrow C_7H_{12}$	10 10 17	$C_{16} \rightarrow C_6H_{10}$	0
$C_{16} \rightarrow C_6H_8$	15 15 15(17)	$C_{16} \rightarrow C_5H_8$	2 (10)
$C_{16} \rightarrow C_5H_6$	22 22 24	$C_{16} \rightarrow C_4H_6$	0 (10)
$C_{16} \rightarrow C_4H_4$	17 14 16(13)	$C_{16} \rightarrow C_3H_4$	
		$(C_{16} \rightarrow C_2H_2)$	

c) Kleinstes Isomerisiertes Kerosin.

Die in Tab. VI gegebenen Werte stehen in vollständiger Übereinstimmung mit den in der Tab. V angegebenen Werten. Die völlige Übereinstimmung, die zwischen den Ergebnissen der

Oeten und dem niedriger siedenden Benzoldestillat gefunden wurde, zeigt, daß die Produkte, die von Oeten abgeleitet sind, die gleichen sind, wie die aus dem 1-Naphthalen und als festigt die Annahme, daß die Crackung der vererzharten durch eine Isomerisierung eingeleitet wird.

Die Destillationskurven (erhalten mit einer Dampfdruck-Alkohole mit 17 Nuten) des bei 400° und 450° gewonnenen hydrierten Benzins (Fig. 4 u. 5) zeigen bei den gleichen Temperaturen geradlinige Stücke; doch sind die tiefer liegenden Geraden bei der 450° Kurve breiter und die höher liegenden kürzer, was einer weiten Crackung der höher siedenden Fraktion entspricht. Dieser Steigerung der Menge der tiefer siedenden Produkte ist wahrscheinlich auch für die gefundenen höheren Oetenzahlen im ungesättigten wie im hydrierten Benzin, das bei 450° hergestellt wurde, verantwortlich, wenn man es mit dem 400°-Produkt vergleicht (vgl. Tab. IV).

Die geraden Teile der Destillationskurve zeigen das Vorhandensein von Isopentan (30°), 2-Methylpentan (60°), möglicherweise 3-Methylpentan (63°), 2,3-Dimethylbutan (90°), die Methylheptane (90 - 93°) möglicherweise auch 2,3-Dimethylpentan (90°), die Methylheptane (117 - 119°), möglicherweise auch 2,3-Dimethylhexan (116°), die Methylheptane (ca. 142°), die Methylheptane (ca. 160 - 163°) oder Dimethylheptane (ca. 154-160°) und die Methylheptane oder Dimethylheptane (ca. 175 - 183°) an die Brechungsindezen und die Siedepunkte von 450°-Produkt sind in Tab. VII angegeben.

Tabella VII.

Vorgeschlagene Verbindungen, die in Benzin aus Oeten bei 450° erhalten wurden.

Verbindung	gefunden		Literaturwerte	
	Siedep. ° nicht corr.	$\frac{n_D}{D}$	Siedep. ° 5	$\frac{n_D}{D}$
Isopentan	27.2-28.2	1.2543	28.0	1.2542
2-Methylpentan	59.2-60.0	1.3720-1.3726	60.2	1.3717
3-Methylpentan	63.2-64.0	1.3722	63.2	1.3722
2-Methylhexan	89.4	1.4220	90.0	1.4221
3-Methylhexan	90.0	1.4222	91.2	1.4227
2,3-Dimethylhexan	112.6	1.4722	112.2	1.4722
3-Methylheptan	118.2	1.4822	118.0	1.4822
2-Methylheptan	118.2	1.4822	118.0	1.4822
(3-Methylheptan)	118.2	1.4822	118.0	1.4822

Es ist bemerkend, daß keine bemerkenswerten Mengen von α -Paraffinen in irgendeiner Fraktion des Benzins auftreten, was beweist, daß beide bei der Orzechung von Götzen erhaltenen Spaltstoffe isomerisiert sind.

Es zu erwarten war (4), daß die thermische Spaltung vornehmlich in β -Stellung zur Doppelbindung stattfindet (eine Beobachtung, die in vorliegender katal. Arbeit aus der Abwesenheit bemerkenswerter Mengen gasförmiger Produkte, die weniger als 3 C-Atome enthalten, hervorgeht) und da weiterhin aus Tab. VI klar hervorgeht, daß die Spaltung in gleicher Weise bei jeder C-C-Bindung des Moleküls (ausgenommen bei den drei endständigen Bindungen) stattfindet, können wir annehmen, daß Götzen hauptsächlich entsprechend dem folgenden aufeinanderfolgenden Stufen katalytisch gespalten wird: 1.) Isomerisierung von Götzen zu tiefer siedenden verzweigten Homodetenen entweder mit oder ohne Wanderung der Doppelbindung, 2.) Spaltung der Kette in gleicher Weise an jeder Bindung des Moleküls mit Ausnahme der den Enden naheliegenden, 3.) Isomerisierung von einem normalen flüssigen, elastischen Produkt zu Isocolefinen und 4.) bei längerer Verweilzeit oder bei höheren Temperaturen schnelle Zerlegung der Fraktionprodukte mit längeren Ketten wie bei den Stufen 2 und 3, so daß die Mengen der Produkte mit weniger als 8 C-Atomen ansteigen, während die Mengen mit mehr als 8 C-Atomen sinken.

Es soll weiter darauf hingewiesen werden, daß geringe Mengen von paraffinischen Produkten gebildet werden, und daß auch dementsprechend entweder Diälfine (nicht unbedingt conjugierte), Acetylene, Cycloolefine oder Isomeren in Produkt entstehen müßten. Andererseits erklärt die geringe Menge einer Kohlenstoffabscheidung am Katalysator die Bildung einer ausreichenden Menge Wasserstoff um einen Teil der elastischen Produkte zu hydrieren.

Orzechung von α -Götzen.

Eine frühere Arbeit gab schon eine hinreichende Zusammenfassung über die katalytische und pyrolytische Zerlegung

von n-Öten (15, 16). In keiner der katalytischen Arbeiten werden feste Oxide als Katalysatoren verwendet, von den katalytischen Arbeiten ist die von Marquardt (16) die vollständigste und die ist unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie die vorliegende Arbeit ausgeführt, so daß die Resultate vergleichbar sind.

Die katalytische Reduktion von n-Öten wurde bei 325, 340, 355 und 370° mit einer Flüssigkeits-Stromungsgeschwindigkeit von 4 Volumen St. Öten pro Vol. Katalysator in der Stunde durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. VIII zusammengestellt.

Tabella VIII.

Katalytische Reduktion von n-Öten.

Starttemperatur °C	325	340	355	370
Versuchsraum Std.	0,5	0,5	0,5	0,5
Stromungsgeschwindigkeit.	4,1	4,3	4,2	4,2
Eingebrachtes n-Öten g	144	132	147	147
Durchgef. Flüssigkeit g	141	140,4	142	138
(Gew. % des Kineten	1,5	2,7	4,0	3,4
Vol. % in n 2	2,0	2,9	4,1	3,7
Kat. Gew.	34,5	34,0	34,5	34,7
	15,3	15,1	12,9	9,0
	34,9 ^a	32,5 ^b	4,0	4,1
	20,3	15,0	13,3	12,6
			7,2	7,0
	20,7 ^b	32,4 ^b	20,4	24,9
			10,3	11,5
	2,0	7,3	5,1	6,1
			12,4	6,5
			3,5	4,9
			-1,0	0,0
Verbleibende Gew. % des Kinet.	0,0	-0,7	-1,0	0,0

a) Gesamtgewinn, Zahlen 2, 10.

b) einschließlich n-Butylen;

c) Gew. des im Rückstand gebliebenen, welches etwa 1 - 2 % von Gesamt-Gewicht beträgt.

11463

Da nur wenig Material angewendet und wenig Reaktions-
produkt erhalten wurde, wurde eine vollständige Analyse nur
bei dem 570°-Versuch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in
Tab. IX zusammen mit vergleichbaren, thermischen Resultaten,
welche aus den Angaben von Harremer berechnet wurden, dar-
gestellt.

Tabella IX.

Analytische und katalytische Crackung von n-Butan.

	Katalytisch	Harremer thermisch
Ofentemperatur °C	570	570
Kerzungsgewicht sec.	1,0	12,7
Spaltung %	11,0	10,4
Wasserdampf pro Mole gasf. Gasen	2,4	3,2
	13	0,3
	9	77
	19	85
	11	95
	32	46
	12	6,5
	22	10
	7	1,3
	73	15
	16	21
	2,2	0,2
Vergleich des Gases von Elementen		

Obgleich der Grad der Crackung in den beiden Ver-
suchen beträchtlich differiert, ist ein Vergleich gerecht-
fertigt, weil nach Harremer's Folgerung, daß für die kataly-
tische Kerzung die Analyse des Produktes die gleiche wäre,
wenn die Kerzung von 12 auf 11 % gesteigert wurde
und daß sie sich nur wenig von der bei 570° erhaltenen unter-

scheidet², 11 % Crackung erreicht wurden. Weiterhin ist die unvollständige Analyse von Dintzes und Eberke (17) für 13 % Umwandlung bei 570° eine gute Kontrolle der von Harachner für 19% Umwandlung bei der gleichen Temperatur, indem sie anzeigt, daß in wesentlichen die gleichen Reaktionen über einen weiteren Temperatur- und Umwandlungsbereich stattfinden.

Aus Tab. II geht hervor, daß die pyrolytische Crackung eine größere Menge Methan, Ethan und Ethylen liefert als die katalytische und geringere Mengen C₃-C₇ H₂ und Wasserstoff. Ferner geht aus den Arbeiten von Harachner und von Dintzes und Eberke hervor, daß zur Erreichung einer pyrolytischen Crackung von 11 % bei 570° eine Reaktionszeit von 7 bis 8 sec. nötig sein dürften. Der Katalysator verkürzt daher die Reaktionszeit auf 1/7 oder 1/8. Es ist außerdem bemerkenswert, daß die n-Octane so viel schneller zerlegt werden, daß bei 375° zweimal so viel ge crackt war wie n-Octan bei 570° bei der gleichen Einsatzmenge.

Cetan - Crackung.

Die thermische (12, 18) und die katalytische (19) Crackung von Cetan wurde von Gault und Mitarbeitern studiert, welche feststellten, daß in Abwesenheit des Katalysators die Kohlenstoffkette ohne Unterschied an irgendeinem Punkt zerbrechen wurde, daß sich aber mit steigender Temperatur der Punkt der Spaltung dem Ende der Kette näherte. Die Verwendung von Quarz oder Zinnstein als Rohrfüllung erniedrigte die Crackungstemperatur etwas. Diese Temperaturniedrigung ist wahrscheinlich eher durch eine wirksamere Wärmetransportation und das Reaktionssystem als durch irgendeine katalytische Eigenschaft von Quarz oder Zinnstein begründet. Die von Gault studierten Katalysatoren waren Metalle (z.B. Nickel), so daß die ausgeführten Reaktionen eher die C-H-Bindungen als die C-C-Bindungen angriffen. Solche katalytische Resultate sind mit der gegenwärtigen Arbeit nicht vergleichbar.

In dieser Arbeit wurde Cetan katalytisch bei 500°

mit einer Flüssigkeits-Strömungsgeschwindigkeit von 4 ge-
stellt. Wegen der geringen Reaktionsmenge und der begrenzt an-
wenderbaren Menge Cetan wurde das aus dem ersten Durchgang
durchgegangene Cetan (das in Originalzustand vorliegt) nicht
zurückgeleitet und das vom zweiten Durchgang durchgegangene
widerum zurückgeleitet. Die tiefdestillierten Flüssigprodukte
der drei Durchgänge wurden vereinigt und hydriert. Die Gas-
en wurden getrennt analysiert, zeigten jedoch in wesentlichen
die gleiche Zusammensetzung. Die zusammengefaßten Resultate
sind in Tab. I und II gezeigt.

Tabella I.

Katalytische Spaltung von Cetan bei 500°.

Dauer Std.	2,76
Strömungsgeschwindigkeit cc/cc.katal. Std.	4,0
Gesamt-Cetan-Einw.	2700
Flüssigprodukt > 10° Gew.-% d. Eins.	68,5
Kesseln 10 - 200° " "	6,9
Zwischenfraktion 200° (770°)-144° (12 mm)	3,6
Cetan 144 - 147° (12 mm)	76,4
Rückstand	1,6
Gesamt. Produkt	
Gew.-% von Einsatz	11,1
Vol. n 2	147
Mol. Gew.	90
Verluste Gew.-% von Einsatz	0,4

11471

Tabelle XI.

Produkte der Gase-Spaltung.

Produkt	Vol. %	Mole pro 100 Mole gespaltenes Gas
H_2	1,5)	3,7
CH_4	1,7)	4,2
C_2H_4	1,0)	2,4
C_2H_6	2,0)	4,9
C_3H_8	32,8) Gas	80
C_4H_{10}	12,6)	31
$1-C_4H_{10}$	11,5)	28
$n-C_4H_{10}$	21,0)	51
C_5H_{12}	16,0)	39
C_6H_{14}	42)	41
C_7H_{16}	28) Benzin	25
C_8H_{18}	11)	8,3
C_9H_{20}	19)	11,4
$C_{10}H_{22}$		18,5

a) angenommen Mol.gew. 130

b) " " 186

Aus der Tatsache, das aus 100 Molen gespaltenem Gas annähernd 370 Mole Reaktionsprodukte gebildet werden, wenn geht hervor, das dies annähernd nicht die Primärprodukte sind und es kann kein genauer Reaktionsmechanismus angenommen werden. Es ist überflüssig interessant, das jeder reagierende Mol annähernd je ein Mol C_3 , C_4 und C_5 in Molekularbereich des Benzins gibt, wodurch eine Selektivität der Katalysatoren für die Bildung von C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen gegeben wird. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Resultate von denen von Gault (12, 16) bei der thermischen Cracking, da ihm seine Produkte zu dem Schluss führten, das der Beginn der Zer-

setzung ein Abbrechen der endständigen Gruppen unter Bildung von Methan und Äthylen sei. Obgleich genaue Vergleiche mit der Arbeit von Gault wegen der Unvollständigkeit seiner Angaben nicht möglich sind, scheint es, daß bei den in leeren und gefüllten Röhren durchgeführten Versuchen höhere Temperaturen und längere Berührungzeiten benötigt werden, um den in unseren Experimenten gefundenen Grad der Cracking zu erreichen.

Das Übergewicht von kleinen Molekülen in der vorliegenden Arbeit und die analytischen Daten zeigen, daß entweder die primären Reaktionsprodukte weniger beständig sind als das Octan selbst, und daß sie um 75 - 100 % in sekundäre Produkte im Vergleich mit der 70%igen Zersetzung von Octan umgewandelt werden, oder daß das Octan-Molekül an mehreren Stellen gleichzeitig zerbrochen wird.

Die größere Beständigkeit von n-Octan im Vergleich gegen Octan geht aus seiner 1%igen Zersetzung mit dem gleichen Katalysator, der gleichen Strömungsgeschwindigkeit und bei einer um 70° höheren Temperatur (570°) als sie für die 70%ige Zerlegung von Octan benötigt wird, hervor.

Das hydrierte Benzol der Octan-Spaltung hat eine A.S.Z.H. Octanzahl von 70. Die Destillation des hydrierten Produktes in einer Dampfmantel-Kolonne mit 17 theoretischen Böden gab eine in Fig. 3 gezeigte Destillationskurve und zeigte die Anwesenheit von Isopentan (Siedep. 28°), n-Pentan (Siedepkt. 36°), 2-Methylpentan (Siedep. 60°), n-Heptan (Siedep. 67°) und 2-Methylheptan (Siedep. 90°) an; 3-Methylheptan (Siedep. 92°) und 2,3-Dimethylpentan (Siedep. 90°) kann auch vorhanden sein. Kein n-Heptan schien vorhanden zu sein. Wegen der geringen verfügbaren Menge Benzol konnten höher siedende Destillate nicht bestimmt werden. Isopentan, Isheptan in Isheptan waren in größeren Mengen als die entsprechenden Benzolverbindungen vorhanden.

11473

Experimenteller Teil.

Materialien.

n-Butylbenzol wurde durch Dehydrieren von 2-Naphthol über aktivierte Tonerde gewonnen. Eine Tieftemperaturdestillation zeigte folgende prozentuale Zusammensetzung: C_2 KW 0,2 1-Butylen 13,2, 2-Butylen 83,8 C_3 und höhere KW 0,8. Eine kleine Menge iso-Butylen und Buten können auch vorhanden gewesen sein. Die C_2 -Fraktion zeigte in 54%iger Schwefelsäure 1,8% und in 87%iger Schwefelsäure 95% Absorption.

1-Buten wurde aus einem ausgewählten Schnitt (134,0 bis 135,8°) von Markus Techn. 1-Propenol durch Dehydrierung über aktivierte Tonerde bei 400° gewonnen. Die Pentenfraktion wurde von nicht ungesättigten Ingolienol getrennt und über Natrium in einer Braun'schen (10) Kolonne mit 50 Böden destilliert. Die in dieser Arbeit verwendete Fraktion siedete von 28 - 31° und hatte einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3720$ in Übereinstimmung mit dem Literaturwert $n_D^{20} = 1,3711$ (26). Nach der Hydrierung war der Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3574$ in Übereinstimmung mit dem Literaturwert für n-Propen von $n_D^{20} = 1,3576$. Eine Destillation mit einer Kolonne von 17 theoretischen Böden zeigte ein Maximum von 12,5% Isopenten und ein Minimum von 67,5 % n-Propen an.

n-Buten und **1-Buten**. Die bei den Versuchen bei 375° und 400° verwendeten Octene wurden durch Dehydrierung von Cetylalkohol über aktivierte Tonerde bei 400° gewonnen und durch Destillation durch eine Kugel-Kolonne gereinigt. Die Destillationskurve mit einer kleinen Leuch-Kolonne mit 3 - 10 theoretischen Böden ist in Fig. 1 gezeigt. Knapp über 10 % siedeten unter 121° und 7,5 % über 125°. Der Brechungsindex war $n_D^{20} = 1,4131$. Bei dem Versuch bei 375° handelte es sich um die Fraktion der obigen Octene, welche bei 121,2 - 124,5° siedete und einen Brechungsindex von 1,4133 hatte.

~~11474~~

Das n-Octan wurde durch Hydrierung des mit der Hengst-Kolonne gewonnenen Schnittes von n-Octan gewonnen und hatte einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3978$ in Übereinstimmung mit dem Literaturwert $n_D^{20} = 1,3980$ (11). Der Schmelzpunkt war $- 58^\circ$.

Octan. Dupont Diesel Standard Octan wurde ohne jede weitere Reinigung verwendet.

Octan, Dupont Octan (Kochn.) wurde in Vakuum in einem Oleisen-Kolben mit einem 6 Zoll (15 cm) Vigreux-Wellen-arm destilliert und die bei $140 - 191^\circ$ bei 7 mm ($d_4^{20} = 0,770$) siedende Fraktion wurde für diese Arbeit verwendet. 13,5 % tiefer siedende und 12 % höher siedende Anteile wurden verworfen. Alle Analysen des Vakuumdestillates wurden in gleichem Oleisen-Kolben wie oben beschrieben ausgeführt.

Experimentelle Arbeit. Der Kinetik wurde mit einer Kupferbalspumpe (22) in einem elektrisch geheizten Versuchsraum aus rostfreiem Stahl in Rührform bei einer Temperatur gepumpt, so daß der entstehende Dampf die Reaktions Temperatur hatte und von da in einen 100 cm großen Reaktionsraum aus rostfreiem Stahl, welcher mit 6 - 10 Maschen großen Kontaktkörnern in einer Länge von 15 cm gefüllt war. Stuhl des Kontaktraum in einem elektrisch geheizten Aluminium-Block gehalten wurde, der auf eine $\pm 1^\circ$ konstante Temperatur gehalten wurde, schwankte die tatsächliche Temperatur im Kontaktraum (die mit einem beweglichen Eisenkonstanten Thermoelement gemessen wurde) der Reaktion entsprechend, beträchtlich. Z.B. war die Reaktion im Versuch mit Octan bei 450° endotherm und es trat ein Temperaturabfall von 40° zwischen dem oberen und dem unteren Teil des Reaktionsraumes. Bei den Penten-Versuchen war im ersten Teil des Katalysators ein Temperaturanstieg zu beobachten auf welchen Temperaturabfall folgte, so daß, sobald der Ofen auf 400° gehalten war, die tatsächliche Temperatur am Katalysator zwischen 440 und 370° schwankte. Auch in den Butylenversuchen wurde ein Temperaturanstieg beobachtet. Um diese unerwartet großen Temperaturschwankungen zu erklären, wurde eine Reihe von Hypothesen erwoogen, aber keine von ihnen war befriedigend.

002962
1/1473

Die Reaktionsprodukte wurden durch einen Wasserkühler geleitet und durch einen senkrechten Rückflusskühler mit Eis, der auf einem Sammelgefäß für das Flüssigprodukt aufgesetzt war. Die Gase wurden mittels einer kombinierten Tieftemperatur-Destillation und Absorptionsanalyse untersucht. Bei der Butylm-Analyse wurde für die Absorption von iso-Butylen 63%ige Schwefelsäure und für die Absorption von n-Butylen 87%ige Schwefelsäure benutzt. Der kondensierbare Teil der Gase wurde in einer Treckensels-Trichler-Äthylengalle gewaschen und die C_3 und höher siedenden ZF. mit der früher beschriebenen (21) Kolonne durch Tieftemperatur-Destillation festgestellt. Das im Flüssigprodukt gelöste Gas wurde in der gleichen Kolonne abgetrennt und gesondert analysiert, obgleich in manchen Fällen eine gewichtsmäßig zusammengesetzte Probe von allen gasförmigen Produkten analysiert worden war. Für die Bestimmung von Butadien (23) wurde die Absorption in Maleinsäure benutzt.

Zusammenfassung.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die bei atmosphärischen Druck in Gegenwart von aktivierten Aluminium-silica-Katalysatoren ge-crackt wurden, zeigte folgendes Verhalten:

- 1.) Eine Mischung von 1 u. 2 n-Butylen wurde im Temperaturbereich zwischen 385 und 600° weitgehend isomerisiert, wobei gleichzeitig Polymerisation und Cracking eintraten. Zwischen 450 und 600° war der iso-Butylgehalt der den Ofen verlassenden C₄-Fraktion 24,1 ± 1,5 %.
- 2.) Das n-Pentilen zeigte Reaktionen ähnlich denen des Butylens bei Ausbeuten von 50 % iso-Pentilen bei 400°.
- 3.) Eine Mischung von n-Octylenen erlitt sowohl katalytische Isomerisierung zu iso-Octylen als auch katalytische Spaltung zu gasförmigen Produkten, die hauptsächlich aus gleichen Beträgen n- und iso-Butylen bestanden. Die Resultate sind mit der Annahme in Übereinstimmung, daß vor der Cracking eine Isomerisation verläuft. Im Temperaturgebiet von 375 - 400° erreicht man 80 % Umwandlung.
- 4.) Die Primärreaktion beim Ceten im Bereich von 300 - 450° war eine Isomerisierung zu iso-Hexa-Decen. Die folgende Reaktion war eine Cracking zu niedriger siedenden Olefinen, begleitet von einer Isomerisierung der n-olefinischen Produkte zu iso-Olefinen. Das iso-Hexa-Decen wurde katalytisch etwa 3 mal so schnell ge-crackt wie das Ceten selber.
- 5.) n-Octan wurde katalytisch etwa 7 - 8 mal schneller gespalten als thermisch. Die katalytischen Spaltprodukte enthielten mehr C₅ bis C₇-Kohlenwasserstoffe und weniger Methan, Äthan und Methylen als die thermischen Spalt-

002904
1/148-6

produkte. Die Temperatur für die katalytische Spaltung des Octans war ca. 200° höher als die für die Spaltung des Octens erforderliche.

- 6.) Cetan wurde katalytisch hauptsächlich zu C₃, C₄ und C₅-Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Die Crackprodukte im Siedebereich des Benzins enthielten sowohl verzweigte als auch geradkettige Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den Produkten der Octenspaltung, die im wesentlichen alle verzweigt waren.

Obwohl das Verhalten beim thermischen Cracken von Cetan und Ceten ganz ähnlich ist, ist Cetan doch wesentlich stabiler gegen das katalytische Cracken als Ceten. In beiden Fällen sind die Spaltprodukte der katalytischen Crackung ganz verschieden von denen der thermischen Crackung.

Anmerkungen.

- (1) Egloff and Bloch, Proc. Second World Petroleum Congr. Paris, France, 2 (II), 461 (1937).
- (2) Frost, Rudkovskii and Serebryakova, Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. (N.S.) 4, 373 (1936); Serebryakova and Frost, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 7, 122 (1937).
- (3) H.V. Bataafsche Petroleum Maatschappij, French Patent 823, 545, Jan. 21, 1938.
- (4) Hurd, Ind. Eng. Chem. 26, 51 (1934).
- (5) Hurd, Goodyear and Goldsby, This Journal, 58, 235 (1936).
- (6) Norris and Renter, This Journal, 49, 2626 (1927).
- (7) Wenn man 12,5 % Isopentene, die im Ausgangsmaterial vorhanden sind waren, abrechnet; vgl. experimenteller Teil.
- (8) Hugel and Szayna, Ann. combustibles liquides 1, 781 (1926).

11478

002965

- (9) Petrov and Cheltsova, Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S. 15, 79 (1937).
- (10) Brumm, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 224 (1936).
- (11) Grosse and Egloff, "Physical Constants of Paraffin Hydrocarbons," published by Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., 1938.
- (12) Gault and Alchidjian, Compt. rend., 178, 2092 (1924); Ann. chim., (10) 2, 209 (1924); Gault, Hessel and Alchidjian, Compt. rend., 178, 1562 (1924).
- (13) Kugel and Goldthorpe, Ann. combustibles liquides, 3, 613 (1928).
- (14) Tongberg, Quiggle and Wenske, Ind. Eng. Chem., 26, 1212 (1934).
- (15) Egloff, "Reactions of Pure Hydrocarbons", Reinhold Publishing Co., New York, 1937.
- (16) Marschner, Ind. Eng. Chem., 30, (1938).
- (17) Dintzes and Zherko, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 6, 68 (1936).
- (18) Gault and Hermann, Ann. combustibles liquides, 1, 77 (1926); Gault and Hessel, Compt. rend., 179, 171 (1924); Ann. chim (10) 2, 319 (1924).
- (19) Gault and Sigwalt, Ann. combustibles liquides, 2, 309, 343 (1927).
- (20) Leendertse, Tulleners and Waterman, Rec. trav. chim., 53, 715 (1934).
- (21) Thomas, Bloch and Hoekstra, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 153 (1938).
- (22) Tropach and Mattox, Ind. Eng. Chem., 26, 1938 (1934).
- (23) Tropach and Mattox, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 104 (1934)

Heu

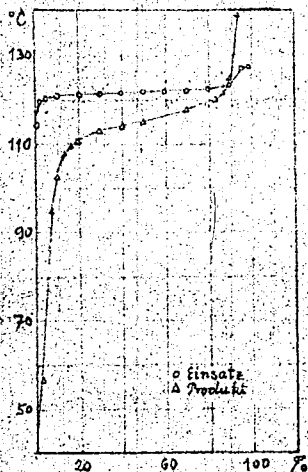


Fig. 1.
Katal. Spaltung v. 1- u. 2-Octen
bei 385°C

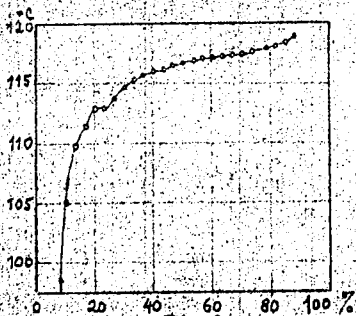


Fig. 2
Hydriertes Isoocten aus 1- u. 2-Octen
bei 375°C

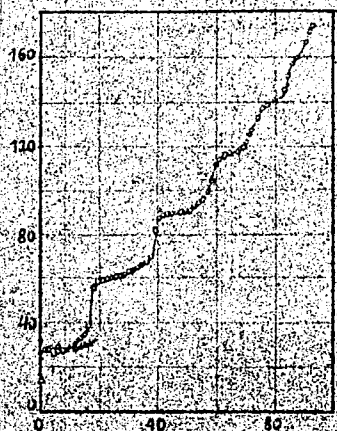


Fig. 3.
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung
von Cetan

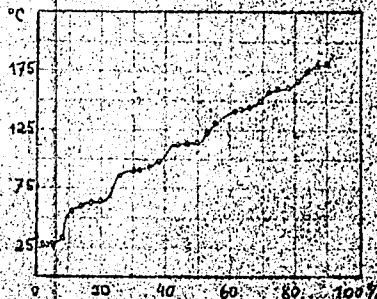


Fig. 4.
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung
von Cetan bei 400°C

Fig. 5.
Hydriertes Benzin aus der
katal. Crackung von Cetan
bei 450°C

002967

11480

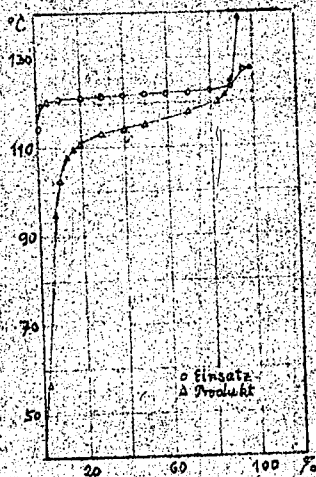


Fig. 1
Katal. Spaltung v. 1- u. 2-Octen
bei 385°C

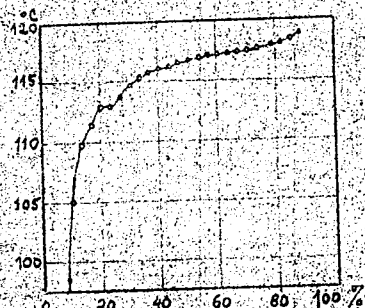


Fig. 2
Hydriertes Isoocten aus 1- u. 2-Octen
bei 375°C

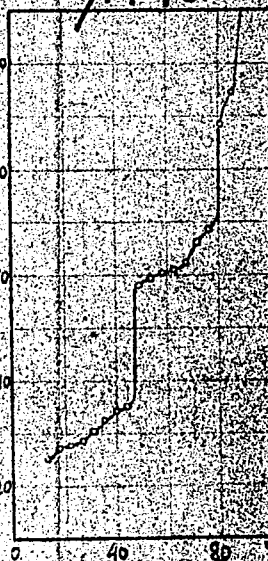
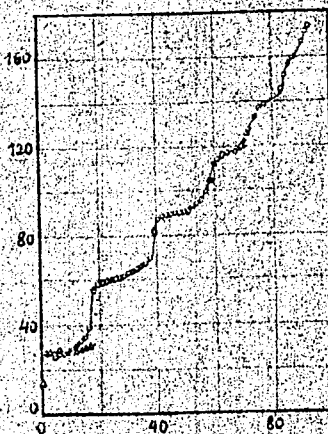


Fig. 3
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung
von Octen

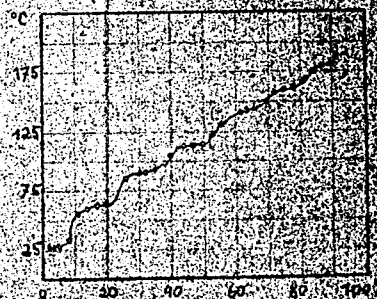


Fig. 5
Hydr. Benzin aus der katal. Crackung
von Octen bei 450°C

Fig. 5
Hydriertes Benzin aus der
katal. Crackung von Octen
bei 450°C

Chemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Tr/Mm.

40/2/6

11484 B
12. Februar 1940.

002908

Herrn Dr. H a g e m a n n .

Betrifft: Katalytische Spaltung.

In der Besprechung am 10.2.40 wurde festgelegt, daß zur Erprobung bei der katalytischen Spaltung dem Hauptlaboratorium gewisse Mengen der ungesättigten Dieselöl- und Paraffin-^{Fraktion}-Fraktionen, die über Eisenkontakten gewonnen sind, zugeleitet werden sollen. Ich bitte höflich um entsprechende Vermittlung.

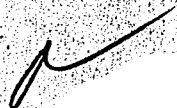
In einem im Dezember 1939 im Journal of the American Chemical Society erschienenen Artikel von Egloff, Morrell, Thomas und Bloch wird die katalytische Crackung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben, und zwar sind vergleichsweise über denselben Kontakt n-Butylen, n-Octylen und n-Ceten geleitet worden. Dann sind anschließend Versuche mit n-Octan und n-Cetan gemacht worden. Es hat sich bei diesen Versuchen nun herausgestellt, daß der Crackvorgang bei Olefinen so verläuft, daß die Olefine zuerst über den aktivierten Aluminium-Silica-Kontakten isomerisiert werden und dann aufspalten. Dabei sind diese Kontakte selektiv insofern, als sie die an erster und zweiter Stelle des Moleküls stehenden C-C-Bindungen nicht angreifen. Die anderen Kohlenwasserstoffe entstehen etwa in gleichen Mengen, so daß man nicht von irgendeiner bevorzugten Spaltung irgendeiner Bindung in bestimmter Lage zur Doppelbindung sprechen kann. Sämtliche entstehenden niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe sind isomerer Natur. Bei den Paraffin-Kohlenwasserstoffen verläuft die Spaltung schwieriger, u.a. verläuft sie etwa 20 mal so langsam. Außerdem bildet sich fraglos etwas mehr Methan und Ethan, und die entstehenden Crackprodukte sind nicht so weitgehend isomerisiert. Demnach ist also zu erwarten, daß die aus den Eisenkontakten stammenden Produkte sich bei der

~~11~~1482

002969

katalytischen Spaltung noch wesentlich günstiger verhalten werden. Es wäre besonders interessant, das bald ausprobieren zu können.

In der Anlage erhalten Sie noch eine Übersetzung der Zusammenfassung.



1 Übersetzung.

12. Februar 1940.

1483

002970

Übersetzung.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die bei atmosphärischem Druck in Gegenwart von aktivierten Aluminium-Silica-Katalysatoren ge-crackt wurden, zeigte folgendes Verhalten:

- 1.) Eine Mischung von 1 u. 2 n-Butylen wurde im Temperaturbereich zwischen 385 und 600° weitgehend isomerisiert, wobei gleichzeitig Polymerisation und Cracking eintraten. Zwischen 450 und 600° war der iso-Butylgehalt der den Ofen verlassenden C₄-Fraktion $24,1 \pm 1,5$ %.
- 2.) Das n-Pentylen zeigte Reaktionen ähnlich denen des Butylens bei Ausbeuten von 50 % iso-Pentylen bei 400°.
- 3.) Eine Mischung von n-Octylenen erlitt sowohl katalytische Isomerisierung zu iso-Octylen als auch katalytische Spaltung zu gasförmigen Produkten, die hauptsächlich aus gleichen Beträgen n- und iso-Butylen bestanden. Die Resultate sind mit der Annahme in Übereinstimmung, daß vor der Cracking eine Isomerisation verläuft. Im Temperaturgebiet von 375 - 400° erreicht man 80 % Umwandlung.
- 4.) Die Primärreaktion beim Octen im Bereich von 300 - 450° war eine Isomerisierung zu iso-Hexa-Decen. Die folgende Reaktion war eine Cracking zu niedriger siedenden Olefinen, begleitet von einer Isomerisierung der n-olefinischen Produkte zu iso-Olefinen. Das iso-Hexa-Decen wurde katalytisch etwa 3 mal so schnell ge-crackt wie das Octen selber.
- 5.) n-Octan wurde katalytisch etwa 7 - 8 mal schneller gespalten als thermisch. Die katalytischen Spaltprodukte enthielten mehr C₅ bis C₇-Kohlenwasserstoffe und weniger Methan, Ethan und Methylen als die thermischen Spalt-

11484

002971

produkte. Die Temperatur für die katalytische Spaltung des Octans war ca. 200° höher als die für die Spaltung des Octens erforderliche.

- 6.) Cetan wurde katalytisch hauptsächlich zu C_3 , C_4 und C_5 -Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Die Crackprodukte im Siedebereich des Benzins enthielten sowohl verzweigte als auch gradkettige Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den Produkten der Octenspaltung, die im wesentlichen alle verzweigt-kettig waren.

(Obwohl das Verhalten beim thermischen Cracken von Cetan und Ceten ganz ähnlich ist, ist Cetan doch wesentlich stabiler gegen das katalytische Cracken als Ceten. In beiden Fällen sind die Spaltprodukte der katalytischen Crackung ganz verschieden von denen der thermischen Crackung (die leichte Spaltbarkeit der Olefine und die wesentlich schwerere der Paraffine würde bewirken, daß bei der katalytischen Spaltung bevorzugt immer zuerst die Olefine aus dem Crackstock herausgeholt werden, und daß der dann entstehende paraffinische Crackstock schwerer aufspaltbar geworden wäre, eine Beobachtung, die ja beim katalytischen Spalten tatsächlich gemacht wird.

Anmerkung des Verfassers)

gez. Haumann