

Misch-Schmelzpunkt mit den aus Tetanthren durch Oxydation mit Chromsäure bzw. Permanganat gewonnenen Keton-Präparaten; die in gewohnter Weise hergestellten Abkömmlinge: Semicarbazon, Schmp. 225—228⁰, Oxim, Schmp. 172—173⁰, und Pikrat, Schmp. 101—102⁰, erwiesen sich durch die gleichen Misch-Schmelzpunkte als gleichfalls identisch mit den entsprechenden Derivaten des durch Oxydation gewonnenen Ketons; es ist also erwiesen, daß das bei 69⁰ schmelzende Oxydations-Keton aus Tetanthren das 5-Tetanthrenon ist.

103. A. N. Ssachanen (Ssachanow) und M. D. Tilitschejew: Der Chemismus des Crack-Prozesses.

[Aus d. Wissenschaftl. Forschungs-Institut der „Grosnaphtha“, Grosny (Kaukasus)].
(Eingegangen am 23. November 1928.)

Bekanntlich versteht man gewöhnlich unter „Cracken“ im engeren Sinne die Zersetzung der Naphtha und Naphthaöle ohne Katalysatoren bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und unter hohem Druck. Die Temperatur des Crack-Prozesses liegt in ziemlich engen Grenzen, bei 400 bis 475⁰. Der Druck beträgt bis zu 60 Atmosphären, ist jedoch oft bedeutend niedriger, und zwar nicht höher als 10—15 Atmosphären. Erst vor kurzem sind die kinetischen Grundlagen des Crack-Prozesses, nämlich die Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieses Prozesses von der Temperatur und anderen Faktoren, aufgeklärt worden¹⁾. Die vorliegende Arbeit ist der Untersuchung der chemischen Umwandlungen beim Crack-Prozeß gewidmet, die bisher kaum studiert worden sind. Da Naphtha und Naphthaöle (abgesehen von geringen sauerstoff-, schwefel- und stickstoff-haltigen Beimengungen) aus Kohlenwasserstoffen der Methan-Reihe, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphthenen (Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen kommen nur in geringer Zahl vor) bestehen, so muß der Chemismus des Crack-Prozesses vor allem an einzelnen Vertretern dieser Kohlenwasserstoff-Klassen untersucht werden.

Der Crack-Prozeß der Kohlenwasserstoffe oder der Naphtha-Fractionen wurde in einem eisernen Autoklaven, der für sehr hohen Druck bestimmt war, ausgeführt. Der Autoklav wurde mit der Vorlage durch einen Kühler verbunden; zwischen dem Autoklaven und dem Kühler befand sich ein Reduktions-Ventil, durch welches man gewisse Mengen der Zersetzungsprodukte aus der Vorlage herauslassen und dadurch den Druck im Autoklaven regulieren konnte. Bei der Bemessung der Dauer des Crack-Prozesses wurde eine Korrektur für die Zeit des Anwärmens eingeführt²⁾.

Zur Untersuchung wurde Paraffin vom Schmp. 53⁰ genommen. Der Crack-Prozeß wurde bei verschiedener Temperatur und Zeitdauer studiert. Die Zersetzungsprodukte wurden in 2 Fractionen zerlegt: 1. bis 200⁰, 2. von 200—300⁰; der Rückstand enthielt alle höheren Fractionen, von 300⁰ ab.

¹⁾ Leslie und Potthof, Journ. Ind. Eng. Chem. **1926**, No. 8; Auld und Dunstan, ebendort; Ssachanow und Tilitschejew, Petroleum **23**, 521 [1927]; Oil and Gas Journ. 23. Juni 1927.

²⁾ Über Berechnung dieser Korrektur s. Petroleum **23**, 522 [1927].

Tabelle 1.

Nr. der Vers.	Bedingungen des Crackens			Cracking-Produkte, Ausbeute in Gewichtsprozenten				Eigenschaften des Cracking-Rückstandes bis 300°		
	Temperatur	Druck in Atmosph.	Dauer in Min.	Fraktion bis 200°	Fraktion 200—300°	Crack-Rückstand oberhalb 300°	Koks	Gase und Verluste	Spez. Gew. bei 15°	Erstarungs-Temperatur
1	425	10	63	13.1	11.8	70.4	0.00	3.9	0.814	+ 41
2	425	10	183	42.4	18.4	26.6	0.00	8.6	0.837	+ 24
3	425	40	183	28.8	21.8	36.6	0.00	10.1	0.842	+ 23
4	450	15	30	3.4	19	38	0.00	6.5	0.819	+ 33
5	450	15	63	50.5	22.9	12.6	0.03	9.5	0.847	+ 12
6	450	15	125	59.2	17.3	8.7	0.05	9.9	0.894	+ 5
7	450	25	184	60	11.6	4.7	2.95	23.5	0.970	— 20

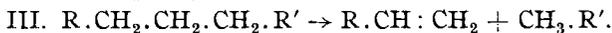
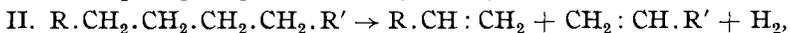
Die Zusammensetzung der Gase, welche beim Cracken aus Paraffin unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Nummer der Versuche	Bedingungen des Crackens			Spez. Gew. nach Schilling	CO ₂	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Vol.-Proz.	CO	H ₂	Methan-Kohlenwasserstoffe
	Temperatur	Druck in Atmosph.	Dauer in Min.						
1	425	10	63	Nicht bestimmt	—	27 (mit rauchend. H ₂ SO ₄)	nicht bestimmt	0.5—1.0	72
2	425	10	183	0.9	—	24.8 (mit rauchend. H ₂ SO ₄)	nicht bestimmt	0.7	68.2
6	450	15	125	0.73	0.2	17.2 (mit Bromwasser)	0.25	23.4	59.2
7	450	25	184	0.79	Nicht vorhanden.	14.7 (mit Bromwasser)	2	22	61.3

Diese Ergebnisse ermöglichen sehr wichtige Schlüsse über den Mechanismus der Zersetzung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe von normaler Struktur.

Theoretisch sind drei Schemata der Zersetzung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen denkbar:



Die Zersetzung der Paraffine nach Schema I und II ist nicht möglich, da in den Anfangsstadien des Crack-Prozesses sowohl Wasserstoff als auch

Koks fehlen. Also muß die Zersetzung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe nach Schema III, d. h. unter Bildung von 1 Mol. eines ungesättigten und 1 Mol. eines Paraffin-Kohlenwasserstoffes, zustandekommen.

Die Zersetzungsreaktion bei der Crack-Destillation des Paraffins ist außerordentlich scharf ausgeprägt. Man kann das Paraffin fast völlig in leichtere Zersetzungsprodukte umwandeln. So erreicht beim 7. Versuch, Tabelle 1, die Gesamtmenge der Zersetzungsprodukte, einschließlich des Verlustes beim Fraktionieren, 95%. Berücksichtigt man noch die im Crack-Rückstande (oberhalb 300°) befindlichen Zerfallsprodukte, so wird die Gesamtmenge der Zersetzungsprodukte noch größer. Im Gegensatz dazu treten Kondensationsprozesse fast gar nicht auf. Die beim 6. und 7. Versuch (bei welchen höherer Druck angewandt wurde) bemerkbaren Kondensations-Erscheinungen während des Crack-Prozesses sind der Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben.

Die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur wurde bereits verschiedentlich untersucht. So erhitzen Engler und Rutala³⁾ etwa einen Monat lang das Amylen des Handels auf 320—325°. Das dabei ausgeschiedene Gas bestand aus: Wasserstoff (10%), Olefinen (1.5%) und gesättigten Kohlenwasserstoffen (91.1%). Die flüssigen Produkte gingen zwischen 29° und 300° über; sie bestanden aus Pentanen, Hexanen, Heptanen, Cyclohexan, Methyl-cyclopentan, Heptanaphthen, Octan, Oktanaphthen und einer Reihe von höheren Naphthenen. Beim Erwärmen des Amylens auf 350° konnte man die Abscheidung von Koks beobachten. Ipatiew⁴⁾ untersuchte die Polymerisation des Isobutylens bei 380—390° im geschlossenen Rohr. Die Produkte der Polymerisation gingen bei 29—280° und höher über und bestanden aus Olefinen, Naphthenen und wenig Paraffinen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sehr kompliziert und in verschiedenen Richtungen verläuft. Bei 425° und darüber muß die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit großer Geschwindigkeit verlaufen. Die entstehenden 6-gliedrigen Naphthene müssen unter den Bedingungen des Crack-Prozesses sich in aromatische Kohlenwasserstoffe und dann in Koks verwandeln. Analog wandeln sich die Dicylefine bei höherer Temperatur leicht in aromatische Kohlenwasserstoffe und dann in Koks um.

So wurden aus 349 g Isopren, das durch ein auf 750° erhitztes Quarzrohr durchgeleitet wurde, 124.7 g Gase, 196.0 g Teer, welcher aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestand, und 15.8 g Koks erhalten⁵⁾. Analoge Resultate wurden beim Butadien erhalten. Zu einem ähnlichen Schluß über die Crack-Destillation des Paraffins kommen auch Waterman und Perquin⁶⁾.

Um die Art der Spaltung der Paraffine und die Umwandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Naphthene unter den Bedingungen des Crackens zu klären, wurden weitere Untersuchungen der Crack-Produkte des Paraffins unternommen. Das Destillat des Crack-Paraffins wurde in Fraktionen von je 50° zerlegt. Die Eigenschaften dieser Fraktionen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ändert sich anfangs nur wenig und beträgt ca. 50% der ganzen Fraktion, nur zum Schluß geht er etwas zurück.

³⁾ B. 42, 4620—4631 [1909]; s. auch Leslie, *Motor Fuels* [1923], S. 296.

⁴⁾ B. 44, 2978 [1911]; *Motor Fuels* [1923], S. 297.

⁵⁾ Leslie, *Motor Fuels* [1923], S. 307.

⁶⁾ *Journ. Inst. Petrol. Techn.* 11, 45 [1925].

Tabelle 3.

Fraktionen	Spez. Gew.	Anilin-Punkt	Jodzahl	Berechneter Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen	Angenomm. Mol.-Gew.
30—50 ⁰	0.642	—	—	—	—
50—100 ⁰	0.689	41.2 ⁰	153.2	48.3 %	80
100—150 ⁰	0.735	45.3 ⁰	120.8	53.3 %	112
150—200 ⁰	0.755	56.7 ⁰	101.2	55.8 %	140
200—250 ⁰	0.780	68.7 ⁰	71.9	52.1 %	184
250—300 ⁰	0.791	79.6 ⁰	50.5	43.8 %	220

Thorpe und Young⁷⁾, die als erste den Crack-Prozeß beim Paraffin untersucht haben, behaupten, daß die Crack-Produkte ausschließlich aus einem Gemisch von Paraffinen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Zur Kontrolle dieser Behauptung haben wir die erhaltenen Fraktionen 50—100⁰, 100—150⁰ und 150—200⁰ mit 97-proz. Schwefelsäure (1—2 Vol.) behandelt und von neuem in den früheren Temperatur-Intervallen destilliert. Gewöhnlich schied sich bei der Destillation etwas SO₂ aus; deshalb wurden die Fraktionen mit Kalilauge neutralisiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet; die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden so entfernt.

Die fraktionierte Destillation der gereinigten Fraktionen unter Anwendung eines 5-kugeligen Dephlegmators führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 4.

Zur Destillation angewandt 100,5 g aus der Fraktion 50—100⁰, 257 g aus der Fraktion 100—150⁰ und 556,5 g aus der Fraktion 150—200⁰.

Nummer der Fraktion	Temperatur-Grenzen	Gewichtsmenge in g	Spez. Gew. (15 ⁰)
1.	bis 50 ⁰	3	—
2.	50—60 ⁰		
3.	60—70 ⁰	11.0	0.668
4.	70—80 ⁰	36.0	0.672
5.	80—90 ⁰	6	—
6.	90—100 ⁰	47	0.695
7.	100—110 ⁰	20	0.706
8.	110—120 ⁰	21	—
9.	120—130 ⁰	65	0.716
10.	130—140 ⁰	36	0.723
11.	140—150 ⁰	160	0.729
12.	150—160 ⁰	96	—
13.	160—170 ⁰	75	0.741
14.	170—180 ⁰	160	0.744
15.	180—190 ⁰	47	0.751
16.	190—200 ⁰	63	0.754

Aus den Ergebnissen der Destillation ist leicht ersichtlich, daß die Hauptmenge des Produktes sich bei den Siedetemperaturen der Paraffine von nor-

⁷⁾ Proceed. Roy. Soc. London **19**, 370, **20**, 488, **21**, 184 [1871—73].

maler Struktur ansammelt. Die genaue Analyse des nach der Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erhaltenen Gemisches zeigte, daß diese Stoffe fast ausschließlich aus Paraffinen von normaler Struktur bestehen; dies stimmt mit den Beobachtungen von Thorpe und Young überein. Daraus geht hervor, daß die Bildung der Naphthene aus den beim Cracken entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen nur untergeordnete Bedeutung hat.

Beim Cracken des Paraffins bildete die größte Menge die bei 220—240° erhaltene Fraktion; daraus geht hervor, daß die Spaltung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe hauptsächlich in der Mitte des Moleküls zustandekommt.

Die Bedingungen des Crackens können auf die Menge der entstehenden Polymeren und Naphthene großen Einfluß ausüben: je schneller nämlich die Crack-Produkte aus dem Gebiet der Reaktion entfernt werden, desto geringere Mengen an Polymeren und Naphthenen werden sich aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen bilden und umgekehrt. Von diesem Standpunkt wird der Einfluß des Druckes auf die Bildung der Naphthene erklärlich: bei höherem Druck verbleiben die Crack-Produkte längere Zeit unter den Bedingungen des Crackens, und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können eine größere Menge von Polymerisations-Produkten und Naphthenen bilden. Wahrscheinlich vermindern sich deshalb deutlich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit der Erhöhung des Druckes.

Um den Einfluß des Druckes auf den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen beim Crack-Prozeß der Benzine festzustellen, wurden zwei Versuche mit Paraffin bei 10 bzw. 40 Atmosphären ausgeführt; in beiden Fällen wurden die Jodzahlen der Crack-Benzin-Produkte bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5.

Crack-Destillation des Paraffins bei 425° und 183 Min.

Nr. der Versuche	Druck	Jodzahl des Benzin-Produktes
2	10	107.8
3	40	58.8

Hieraus ist ersichtlich, daß bei einer Erhöhung des Druckes von 10 auf 40 Atmosphären der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen fast auf die Hälfte gesunken ist.

Cracken des Diisoamyls.

Als anderer Vertreter der Paraffine wurde zum Cracken das synthetische Diisoamyl von Kahlbaum ausgewählt, das folgende Eigenschaften hatte:

Fraktionierte Destillation:			d_{15}^{15}
1. Fraktion	147—155°	9.3 %	0.744
2. „	155—160°	85.6 %	0.729
3. „	Rückstand	4.5 %	0.755
Verlust beim Destillieren ...			0.6 %

Zum Versuch (Tabelle 6) wurden 300 g Diisoamyl angewandt. Der Crack-Prozeß wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Temperatur 425°; der Druck betrug anfänglich 83 Atmosphären und stieg zum Schluß

auf 121 Atmosphären; Dauer des Crackens 63 Min. (korr.). Es wurden 3 l Gas gesammelt.

Tabelle 6.

		Ausbeute in %, bezogen auf die Ausgangsmenge	Spez. Gew. bei 15°	Jodzahl
Gase und Verlust		11.7 %	—	—
Fraktion	25—45°	4.9 %	—	—
„	45—75°	6.1 %	0.669	68.4
„	75—125°	5.7 %	0.707	116.9
„	125—145°	1.0 %	0.732	—
„	145—155°	4.1 %	0.733	—
„	155—160°	46.0 %	0.730	—
„	160—165°	6.3 %	0.733	—
„	165—185°	1.5 %	0.755	—
Rückstand oberhalb 185°		5.3 %	0.812	—
Verlust beim Destillieren		7.4 %	—	—
		100.0 %		

Die Destillation wurde mit einem 5-kugeligen Dephlegmator ausgeführt.

Die Zusammensetzung der Gase (spez. Gew. nach Schilling: 0.87) war folgende:

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	12 %
CO	6.5 %
Wasserstoff	20.0 %
Methan-Kohlenwasserstoffe (aus der Differenz).....	61.5 %

Auffallend ist hierbei die große Menge Wasserstoff. Es ist möglich, daß bei den Crack-Bedingungen die Paraffine mit Iso-Struktur mit tertiärem C-Atom leichter den Wasserstoff abspalten als normale Paraffine. Die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Gas ist verhältnismäßig gering. Die erste Fraktion ist ein Gemisch aus Isocamylen und Isopentan.

Interessant ist, daß die Pentan- und Hexan-Fractionen am größten sind, die Spaltung der Moleküle also hauptsächlich, wenn auch nicht ausschließlich, in der Nähe ihrer Mitte erfolgt ist. Die Hexan-Fraktion ist sogar etwas größer als die Pentan-Fraktion. Die Menge der folgenden Fraktionen nimmt schnell ab (die Fraktion 75—125° besteht aus Heptanen und Octanen). Auf Grund der Jodzahlen wurden folgende Mengen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der 2. und 3. Fraktion berechnet:

Fraktion	Angenommenes Mol.-Gew.	Gehalt an ungesättigt. Kohlenwasserstoffen in %
45—75°	85	22.9
75—125°	106	48.8

Nach dem für die Zersetzung der Paraffine aufgestellten Schema muß die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 50 % betragen. Die geringere Menge der Olefine in der Fraktion 45—75° ist wahrscheinlich durch teilweise Polymerisation der Olefine zu erklären. Dafür spricht die Bildung einer merklichen Menge höher siedender Fraktionen.

Cracken der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Die typischsten Beispiele für den Crack-Prozeß bei aromatischen Kohlenwasserstoffen geben Benzol, Naphthalin, Anthracen und ähnliche aromatische Kohlenwasserstoffe ohne Seitenketten. Das Cracken führt bei diesen Verbindungen nur zur Kondensation, also zur Bildung komplexer Moleküle. Dagegen kann dieser Prozeß bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten in zwei Richtungen verlaufen: während sich die Seitenketten wie die Paraffine verhalten und sich in kleinere Teile spalten, sind die aromatischen Kerne nur zu Kondensations-Reaktionen geneigt. Deshalb haben wir zunächst den Crack-Prozeß bei typischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne Seitenketten untersucht, danach sind wir zur Untersuchung der substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe übergegangen.

Das Verhalten des Benzols in flüssiger Phase ließ sich infolge seiner niedrigen Siedetemperatur nicht untersuchen. Über die pyrogenetische Zersetzung des Benzols in der Dampfphase finden sich bereits Angaben in der Literatur. Schon 1866 erhielt Berthelot^{*)} beim Durchleiten von Benzol durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr Diphenyl. Er betont dabei, daß zwischen Benzol und Diphenyl kein intermediäres Produkt auftritt, daß also die Reaktion ausschließlich eine Kondensation ohne Benzolring-Aufspaltung darstellt.

Cracken des Naphthalins.

Der erste Crack-Versuch mit Naphthalin wurde bei 425⁰ und in 3 Stdn. 4 Min. durchgeführt. Der Druck blieb konstant auf 30 Atmosphären; dies zeigt, daß Zersetzungs-Erscheinungen nicht bemerkbar sind. In der Tat unterschied sich das dem Crack-Prozeß unterworfenene Naphthalin kaum vom Ausgangsprodukt: es war nur hellrosa gefärbt, und auch der Schmelzpunkt hatte sich kaum verändert (das Ausgangsmaterial schmolz bei 79.5–81.3⁰ und nach dem Cracken bei 77.9–81⁰).

Der zweite Crack-Versuch mit Naphthalin wurde unter schärferen Bedingungen ausgeführt: Temperatur 475⁰; Druck 25–50 Atm.; Dauer 4 Stdn. 20 Min. Trotz der hohen Temperatur stieg der Druck sehr langsam an. Das aus dem Autoklaven herausgenommene Naphthalin war etwas dunkler gefärbt, Koks hatte sich aber nicht gebildet. Das Produkt wurde einer fraktionierten Destillation im Würtz-Kolben unterworfen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7.

Fraktionen	Ausbeute in % (in Bezug auf die Ausgangsmenge)
Gase u. Verlust beim Destillieren	1.5
208—218 ⁰	86.2
218—230 ⁰	2.4
230—260 ⁰	0.7
260—415 ⁰	0.0
415—436 ⁰	1.6
Rückstand oberhalb 436 ⁰	0.2
Verlust beim Fraktionieren	7.3

^{*)} Ann. Chim. Phys. [4] 9, 445 [1866].

Alle Fraktionen erstarrten in den Vorlagen zu Krystallen. Die entstandene Fraktion 415—436° wurde aus der Benzin-Fraktion 80—100° mit Tierkohle umkrystallisiert und ergab plattenförmige Krystalle vom Schmp. 181—182.5°, war also Dinaphthyl-(2.2'), für welches in der Literatur⁹⁾ folgende Eigenschaften angegeben sind: Sdp. 453°, Schmp. 180—181°, während die isomeren beiden Dinaphthyle folgende Eigenschaften haben:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt
Dinaphthyl-(1.1')	oberhalb 360°	154—155°
Dinaphthyl-(1.2')	—	76°

Die Ergebnisse der Crack-Versuche mit Naphthalin beweisen mithin eine außerordentlich große thermische Stabilität des Naphthalins, aus welchem ausschließlich höher siedende Kondensationsprodukte entstehen.

Cracken des Anthracens.

Als Ausgangsmaterial diente gereinigtes Anthracen. Crack-Bedingungen: Temperatur 475°; Druck bis 70 Atmosphären; Dauer 2 Stdn. 37 Min. Es entwickelten sich 32 l Gas, die aber nicht näher untersucht wurden. Gewicht der Gase und Verlust beim Cracken: 29 g. Das Anthracen verwandelte sich in eine kompakte, harte, koks-ähnliche Masse. 59% dieser Masse bestanden aus Stoffen, die sich in heißem Benzol nicht lösten (Koks). Dieser Versuch zeigt deutlich, daß die kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe beim Crack-Prozeß fast gänzlich in Koks verwandelt werden können.

Der Vergleich der Ergebnisse des Crack-Prozesses beim Naphthalin und Anthracen lehrt, daß das Anthracen eine viel geringere thermische Stabilität besitzt als Naphthalin. Trotz viel kürzerer Versuchs-Dauer lieferte Anthracen 54.7% (bezogen auf das Ausgangsmaterial) Koks, während beim Naphthalin Koks überhaupt nicht gebildet wurde und nur 1.6% Dinaphthyl entstanden waren. Dieses interessante Ergebnis erklärt zum größten Teil die ungleichmäßige Neigung zur Koksbildung beim Cracken der Naphthaprodukte, die verschiedenen Fraktionen entstammen. Bekanntlich bildet das Petroleum am wenigsten Koks und die Schweröle am meisten. Dies ist dadurch erklärlich, daß im Petroleum von den aromatischen Kohlenwasserstoffen nur die Benzol- und Naphthalin-Homologen vorhanden sind, während sich in den höheren Fraktionen die Derivate des Anthracens und anderer hochkondensierter Kohlenwasserstoffe befinden; aus diesen Kohlenwasserstoffen bildet sich beim Cracken leicht Koks.

Cracken des Cymols.

Oben haben wir gezeigt, daß beim Cracken der typischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Naphthalin, fast ausschließlich Kondensation, d. h. Bildung komplizierter Moleküle, stattfindet. Es fragte sich nun, wie sich substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe beim Cracken verhalten würden. Da die genannten einfachsten aromatischen Kohlenwasserstoffe, unter den gewöhnlichen Crack-Bedingungen sehr beständig sind, so müssen beim Cracken der Homologen des Benzols und Naphthalins hauptsächlich die Seitenketten den Verlauf der Reaktion beeinflussen. In-

⁹⁾ Beilstein, Handbuch d. organ. Chem., Bd. V, S. 727.

folgedessen bietet sich hier die Möglichkeit, den Crack-Prozeß in der flüssigen Phase bei den Paraffinen (richtiger: bei ihren Radikalen) kennen zu lernen (infolge der niedrigen Siedetemperaturen der einfachsten Paraffine ist das direkte Cracken derselben in der flüssigen Phase unmöglich). Als Vertreter eines aromatisch substituierten Kohlenwasserstoffs dieser Art wurde das technische Cymol von Kahlbaum ($d^{15} = 0.860$) verwendet.

Die fraktionierte Destillation dieses Materials mit einem 5-kugeligen Dephlegmator ergab Folgendes:

			d^{15}
1. Fraktion	172—175°	6 %	0.860
2. „	175—180°	90.8 %	0.858
3. „	Rückstand	2.2 %	0.888
Verlust beim Fraktionieren:		1 %	

Das Cracken des Cymols wurde unter folgenden Bedingungen untersucht: Temperatur 425°, Dauer 3 Stdn. Der Druck betrug anfänglich 85 Atm. und stieg schließlich auf 90 Atm. Während des Crack-Prozesses nahm also der Druck kaum zu. Schön diese Tatsache zeigt deutlich, daß das Cracken von Cymol sehr langsam vonstatten geht.

Das spez. Gew. des Cymols betrug nach dem Cracken 0.857, hatte sich also kaum geändert. Das Crack-Produkt wurde einer fraktionierten Destillation mit 5-kugeligem Dephlegmator unterworfen. Die Gesamtausbeute an Crack-Produkten war folgende:

		d^{15}	n_D^{15}	Jodzahl
Gase (und Verlust)	5.3 %			
(Benzol-) Fraktion bis 95°	0.4 %	—	1.4028	—
(Toluol-) „ 95—122°	1.4 %	0.833	1.4667	—
(Xylol-) „ 122—150°	2.7 %	0.849	1.4849	—
„ 150—175°	12.5 %	0.858	1.4911	9.3
„ 175—180°	69.5 %	0.859	1.4952	—
Rückstand oberhalb 180°	6.2 %	0.913	—	—
Verlust beim Fraktionieren	2.0 %	—	—	—

Trotz der langen Versuchs-Dauer betrug die gesamte Ausbeute an Zersetzungsprodukten (einschließlich der Gase und des Verlustes) nicht mehr als 10%. Die Fraktion von 150—175° bestand hauptsächlich aus unverändertem Cymol. Demnach ist die Geschwindigkeit des Crack-Prozesses beim Cymol annähernd nur $\frac{1}{10}$ so groß, wie beim Diisoamyl.

Es wurden 10 l Gase aufgesammelt (bei einer Ausgangsmenge von 300 g Cymol). Ihre Analyse ergab:

Spez. Gew. nach Schilling	0.32
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (durch Bromwasser) ...	1.1 %
CO	2.3 %
Wasserstoff	68.5 %
Methan-Kohlenwasserstoffe (aus der Differenz)	28.1 %

Praktisch fehlen in den Gasen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Dies kann man durch Polymerisation oder durch teilweise Hydrogenisation erklären. Auffallend groß ist die Menge des Wasserstoffs. Dieser konnte sowohl aus der Isopropylgruppe, als auch durch Kondensation der aromatischen Kerne (unter Abspaltung von Wasserstoff) entstanden sein.

Die 1. Fraktion (bis 95°) ging hauptsächlich bis 60° über; danach stieg die Temperatur schnell bis 95° an. Beim Cracken des Cymols bildet sich also kein Benzol. Die Fraktion 95–122° besteht nach den Konstanten scheinbar aus Toluol und wenig anderen Kohlenwasserstoffen. Die Fraktion 122–150° besteht fast ausschließlich aus Xylol, wie aus ihren Konstanten ersichtlich ist. Sie lieferte mit einer Lösung von SbCl_5 in CCl_4 (Reagens auf Xylol) deutliche Rotfärbung. Die Dichte des oberhalb 180° verbliebenen Crack-Rückstandes war 0.913, wogegen die höchstsiedende Fraktion des Rohcymols die Dichte 0.888 besaß.

Charakteristisch ist das fast völlige Fehlen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und der hohe Gehalt an Wasserstoff in den Crack-Gasen.

Die Ergebnisse des Crackens des Cymols stimmen mit den theoretischen Überlegungen überein. Da mit der Abnahme des Molekulargewichts die Stabilität der Paraffine größer wird, so konnte man schon im voraus einen langsamen Crack-Prozeß beim Isopropyl-Radikal erwarten. Vielleicht wird das normale Propyl-Radikal noch widerstandsfähiger sein.

Beim Cracken des Cymols bildeten sich etwa 1% Toluol und etwa 3% Xylol, während Benzol nicht entstand. Daraus geht hervor, daß unter den Bedingungen des Crack-Prozesses die Methylgruppen am widerstandsfähigsten sind. Wie Methan das stabilste Paraffin ist, so sind auch die Methylgruppen von allen acyclischen Kohlenwasserstoff-Radikalen am widerstandsfähigsten; sie werden erst durch die hohen Temperaturen einer Pyrogenese zerstört.

Dies wird durch kürzlich beschriebene Versuche von Kling und Florentin¹⁰⁾ bestätigt, die gefunden haben, daß bei 480° in einer Wasserstoff-Atmosphäre von 70–80 Atm. die Methylgruppe in 4 Stdn. nicht merkbar zerstört wurde.

Aus dem Vergleich der oberhalb 180° vor und nach dem Cracken erhaltenen Rückstände ergibt sich, daß das spez. Gew. nach dem Cracken wesentlich höher ist. Dies deutet darauf hin, daß Kondensationsprozesse stattgefunden haben. Die Reaktion konnte nach dem Typus Benzol-Diphenyl verlaufen oder durch eine vorher entstehende Doppelbindung im Isopropyl-Radikal beeinflußt werden.

Egloff und Moore¹¹⁾ unterwarfen die Fraktion 135–170° in Dampf-Form dem Crack-Prozeß; diese Fraktion bestand aus aromatischen Kohlenwasserstoffen ($d^{15.5} = 0.868$). Dabei stellte sich heraus, daß die Benzol-Ausbeute noch bei 500° gleich Null war und erst bei höheren Temperaturen die Bildung des Benzols begann. Als Zwischenprodukt bildete sich Toluol, und zwar am meisten bei 750°. Bei noch höherer Temperatur fiel die Ausbeute an Toluol schnell, wogegen die an Benzol stieg. Die größte Ausbeute an Benzol wurde bei 800° erhalten.

Aus den Ergebnissen des Cymol-Crackens ist klar ersichtlich, daß die hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffe sich hierbei in einfachere Kohlenwasserstoffe umwandeln können; dies erklärt die Tatsache, daß aromatische Kohlenwasserstoffe in den Crack-Benzinen vorkommen. Infolge der Stabilität der Methylgruppen kann man jedoch die Anwesenheit einer bedeutenden Menge Benzol in den Crack-Benzinen kaum erwarten. Im Gegensatz zur Bildung einfacherer aromatischer Kohlenwasserstoffe

¹⁰⁾ Brennstoff-Chem. 8, 331 [1927].

¹¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 9, 40 [1917].

aus den hochmolekularen steht die sog. „Aromatisierung“ (im engeren Sinne). Hierunter versteht man gewöhnlich die unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangs-Kohlenwasserstoffe erfolgende Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei den hohen Temperaturen der Pyrogenese.

Cracken des Tetralins.

Von substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde auch das Tetralin untersucht, und zwar wurde die zwischen 205 und 208° siedende Fraktion ($d^{15} = 0.972$) eines zweimal fraktionierten Handelsproduktes dem Crack-Prozeß unterworfen.

Destillation mit 5-kugeligem Dephlegmator:

		d^{15}
200—205°	6.8 %	0.963
205—207°	52.6 %	0.970
207—209°	36.4 %	0.975
Rückstand oberhalb 209°	2.3 %	0.983
Verlust	2.2 %	—

Versuchs-Bedingungen: Temperatur 425°; Dauer 3 Stdn. 4 Min.; Druck anfangs 35 Atm., zum Schluß 40 Atm. Angewandt 400 g. Dichte des Crack-Produktes (bei 15°): 0.972.

Es wurden an Crack-Produkten gewonnen:

		d^{15}
Gase und Verluste	1 %	—
175—200°	1.9 %	0.952
200—205°	18.5 %	0.963
205—207°	52.2 %	0.970
207—209°	23.7 %	0.978
Rückstand oberhalb 209° ..	1.9 %	0.992

Zusammensetzung der beim Crack-Prozeß erhaltenen Gase
(es wurden 2 l aufgesammelt):

Spez. Gew. nach Schilling	0.2
Wasserstoff	89.2 %
Methan-Kohlenwasserstoffe	10.8 %

Wie man sieht, bestand das Gas in der Hauptsache aus Wasserstoff und nur geringen Mengen anderer Zersetzungsprodukte.

Zur näheren Untersuchung des Reaktions-Mechanismus wurde ein gründlicherer Crack-Prozeß ausgeführt, und zwar unter folgenden Bedingungen: Temperatur 450°; Druck 50—100 Atm.; Dauer 19 Stdn. 40 Min. Das erhaltene Produkt bestand aus Krystallen (Naphthalin) und einer Flüssigkeit; es wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die zwischen 200—300° aufgefangenen Fraktionen waren hauptsächlich Naphthalin, dem etwas unverändertes Tetralin beigemischt war.

Die Ergebnisse der Destillation sind in der Tabelle 8 angeführt.

Die Fraktionen 95—122° und 122—150° bestanden, dem Brechungsindex zufolge, aus Toluol bzw. Xylol. Benzol hatte sich nicht gebildet.

Die Fraktionen 150—175° und 175—185° enthielten wahrscheinlich weitere Homologe des Benzols (Methyl-äthyl-benzol, Methyl-propyl-benzol,

Tabelle 8.

Fraktion	Ausbeute in %, bezogen auf das Ausgangsprodukt	Brechungsindex
Gase und Verluste	18.2	—
95—122°	1.0	1.4927 bei 23.0°
122—150°	2.0	1.4975 „ 23.1°
150—175°	2.4	1.5078 „ 23.3°
175—185°	3.2	1.5270 „ 23.6°
185—195°	4.0	1.5388 „ 23.8°
195—205°	12.5	—
205—210°	13.2	—
210—215°	2.8	—
215—230°	18.8	—
230—260°	2.7	—
260—370°	1.0	—
370—419°	3.2	—
419—430°	3.1	—
Rückstand oberhalb 430°	3.1	—
Verluste beim Fraktionieren ...	8.9	—

Dimethyl-benzol). Die Fraktion 185—195° bestand wahrscheinlich aus einem Gemisch von Diäthyl-benzol (oder Methyl-propyl-benzol) und Tetralin.

Die zwischen 195° und 230° aufgefangenen Fraktionen enthielten hauptsächlich Naphthalin und unverändertes Tetralin. Das Naphthalin wurde aus Benzin (Sdp. 80—100°) umkrystallisiert und auf dem Tonteller abgepreßt; Schmp. 79—81°; Ausbeute 23.3% (bezogen auf das ursprüngliche Tetralin).

Die Fraktion 370—419° ergab nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 80—100°) ein gelbes Pulver, Schmp. 152.6—174°, und bildete wahrscheinlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Aus der Fraktion 419 bis 430° wurde durch Umkrystallisieren ein gelbes Pulver vom Schmp. 150.2 bis 154.2° erhalten, welches wahrscheinlich Dinaphthyl-(1.1') darstellte.

Zusammenstellung der aus Tetralin gewonnenen Crackprodukte.

Gase und Verlust beim Cracken	18.2 %
Zersetzungsprodukte des Tetralins von niedrigem Siedepunkt	25.1 %
Unverändertes Tetralin	14.1 %
Naphthalin	23.3 %
Kondensationsprodukte des Tetralins	10.4 %
Verlust beim Fraktionieren	8.9 %

Demnach verläuft die Zersetzung des Tetralins beim Cracken in 3 Richtungen:

	Menge d. zersetzten Tetralins in %
1. Spaltung der hydrierten Seitenkette unter Bildung der Benzol-Homologen	5.5
2. Dehydrogenisation der Seitenkette und Umwandlung in Naphthalin	30
3. Bildung von Kondensationsprodukten	15

Cracken der Naphthene.

Beim Cracken der Naphthene kommen 2 Reaktionen zustande. Es findet erstens Abspaltung der Seitenketten statt. In der Cyclohexan-Reihe ist die Stabilität eines Kohlenwasserstoffs umso geringer, je mehr Seitenketten er besitzt und je länger diese sind. Dehydrogenisation und Umwandlung in entsprechende aromatische Kohlenwasserstoffe ist die zweite charakteristische Reaktion. Hier kann man die analoge Abhängigkeit von der Molekülgröße feststellen, z. B. liefert das Cyclohexan bei 600° ohne Anwesenheit spezifischer Katalysatoren Benzol; Hexahydro-toluol wird bei niedrigeren Temperaturen in Toluol umgewandelt, und Hexahydro-xylol wird bei 480–500° dehydrogenisiert¹²⁾. Die Dehydrogenisation der folgenden Cyclohexan-Homologen muß bei noch niedrigeren Temperaturen stattfinden. Bemerkenswert ist, daß zur Dehydrogenisation nur die sechsgliedrigen Naphthene neigen, während die fünfgliedrigen Naphthene zu einer solchen nicht fähig sind.

Auf diesem Unterschied beruht die bekannte Dehydrogenisations-Methode von Zelinsky¹³⁾ zur Trennung der Cyclohexan- von den Cyclopentan-Derivaten. Daraus geht hervor, daß die sechsgliedrigen Naphthene die zweite Quelle der aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Crack-Benzinen darstellen können. Da sie unter den Crack-Bedingungen nicht genügend widerstandsfähig sind, ist es sehr wahrscheinlich, daß in den Crack-Benzinen die Naphthene hauptsächlich durch die Derivate des Cyclopentans vertreten sind. Da für die Crack-Versuche bis 1 kg des Versuchsstoffes erforderlich ist, waren die individuellen, höher siedenden Naphthene für solche Versuche unzugänglich; es wurde deshalb als Naphthen-Gemisch eine fast paraffin-freie Fraktion des Vaselineöls genommen, die zur Entfernung aromatischer (und geringer Mengen ungesättigter) Kohlenwasserstoffe mit H₂SO₄ vorbehandelt worden war.

Nach 2-maliger Fraktionierung dieses Öls im Vakuum wurde eine bei 6 mm zwischen 250° und 280° aufgefangene Fraktion ($d^{15} = 0.883$) abgesondert, die bei 5 mm zwischen 245° und 294° übergang. Das Cracken wurde bei 425° und 78 Atm. in 62 Min. durchgeführt.

	Ausbeute in Gewichts- prozenten, bezogen auf die Ausgangsmenge	d^{15}
Gase und Verlust	4	—
Crack-Benzin (Fraktion bis 200°)	19.5	—
Crack-Petroleum (Fraktion 200—300°) .	16.2	—
Crack-Rückstand (oberhalb 300°).....	58.6	—
Fraktion 145—203° bei 8 mm	10.3	0.877
„ 203—255° „ 8 „	17.2	0.899
„ 255—303° „ 8 „	20.5	0.910
„ 303—352° „ 10 „	9.4	0.933
Rückstand	0.8	—
Verlust beim Fraktionieren	2.1	—

Von der Fraktion mit den früheren Siedegrenzen (255–305°) blieben 20% zurück. Das spez. Gew. war wesentlich höher geworden. Dies kann durch Umwandlung der 6-gliedrigen und Poly-Naphthene unter Dehydro-

¹²⁾ Dobrjanskij, Pyrogenetische Zersetzung der Naphtha, S. 84.

¹³⁾ B. 44, 3121 [1911]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 1220 [1911].

genisation in aromatische Kohlenwasserstoffe erklärt werden. Die niedriger siedenden Fraktionen weisen ebenfalls ein höheres spez. Gew. (verglichen mit dem Ausgangsöl) auf. Bei unserem Versuch fand scheinbar neben der Dehydrogenisation der Naphthene auch eine Abspaltung der Seitenketten statt, die zur Bildung von niedriger siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen führte. Die Bildung von höher siedenden Kondensationsprodukten ist ebenfalls scharf ausgeprägt; von diesen entstanden 10% (bezogen auf das Ausgangsöl).

Wir untersuchten schließlich noch ein Gemisch von Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, nämlich eine innerhalb enger Grenzen siedende Fraktion von Baku-Maschinenöl. Dieses Öl enthält sehr wenig Paraffine (etwa 1%) und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (etwa 2%).

Unser Material wurde durch 2-malige fraktionierte Destillation im Vakuum erhalten und hatte folgende Eigenschaften: Siedegrenzen bei 5 mm: 250—290°; d^{15} 0.909. Crack-Bedingungen: 463°; 10 Atm.; 12 Min.

Es wurden gewonnen an Crack-Produkten in % (bezogen auf das Ausgangsmaterial):

Gase und Verlust	15.6 %
Crack-Benzin (Frakt. bis 200°)	26.3 %
Crack-Petroleum (Frakt. 200—300°)	25.0 %

Der oberhalb 300° verbliebene Crack-Rückstand (28.7%) wurde destilliert; dabei wurden erhalten:

		Druck	%	d^{15}
Fraktion	150—180	12 mm	5.1	0.900
„	180—260	12 „	11.3	0.951
„	260—280	12 „	5.6	1.014
„	280—300	12 „	1.3	1.083
„	300—315	12 „	1.3	—

Rückstand im Kolben (Crack-Goudron): 3.7%.

Die Gesamtmenge der neu entstandenen, höher siedenden Kondensationsprodukte betrug, bezogen auf das Ausgangsmaterial, 4%. Hierbei fällt vor allem das sehr hohe spez. Gew. der Fraktionen auf. Nicht nur die Fraktionen mit gleichen Siedetemperaturen wie die Ausgangsfraktion, sondern auch diejenigen mit niedrigeren Siedetemperaturen weisen bedeutend höhere Dichten als das Ausgangsmaterial auf. Daraus geht hervor, daß das Ansteigen der Dichten der Crack-Rückstände nicht nur durch Bildung von höher siedenden Kondensationsprodukten, sondern auch durch Änderung der chemischen Zusammensetzung, hauptsächlich durch Ansteigen der Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe, bedingt sein kann. Dies kann drei Ursachen haben:

1. Dehydrogenisation der 6-gliedrigen Naphthene und deren Umwandlung in aromatische Kohlenwasserstoffe.
2. Allmähliche Ansammlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Crack-Rückständen.
3. Kondensation der aromatischen Kerne nach dem Typus Benzol → Diphenyl, Naphthalin → Dinaphthyl usw.

Thermodynamik des Crack-Prozesses.

Nach dem Wärme-Satz von Nernst läßt sich die Gleichgewichtskonstante ungefähr berechnen, und zwar aus folgender Gleichung:

$$\lg K = \frac{Q}{4.57 \cdot T} - \sum n \cdot 1.75 \cdot \lg T - \sum n \cdot C \dots \dots \dots (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet Q den Wärme-Effekt der gegebenen Reaktion, d. h. des Zerfalls von Hexan in Propan und Propylen, der 32000 cal. beträgt. $\sum n$ ist die algebraische Summe der an der Reaktion teilnehmenden Moleküle, wobei die verschwindenden mit positivem und die entstehenden mit negativem Vorzeichen genommen werden. In unserem Falle ist $\sum n = -1$. $\sum n \cdot C$ bedeutet die algebraische Summe der Produkte aus den chemischen Konstanten und der Zahl der Moleküle; die Vorzeichen werden nach derselben Regel gewählt.

Bei den weiteren Berechnungen wurden als chemische Konstanten für Wasserstoff 1.6 und für Methan 2.5, entsprechend den Angaben von Nernst, angenommen. Für alle anderen Kohlenwasserstoffe wurde die chemische Konstante näherungsweise mit 3.0 in die Rechnung eingesetzt, da die Kohlenwasserstoffe im allgemeinen der Regel von Trouton gehorchen, deren Konstante in bestimmter Weise von der chemischen Konstante abhängig ist, nämlich:

$$C = 0.14 \cdot \frac{Q}{T} \dots \dots \dots (2)$$

Für diese Berechnungen muß man unbedingt die Wärme-Effekte der zu untersuchenden Reaktionen genau kennen. Beim Cracken lassen sich diese Wärme-Effekte aus den Verbrennungswärmen bestimmen. Leider sind die Angaben über die Verbrennungswärmen speziell bei den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen und Olefinen wenig zuverlässig.

Dies alles beschränkt die Möglichkeit einer erfolgreichen Anwendung des dritten Nernstschen Satzes beim Crack-Prozeß. Den nachfolgenden Berechnungen sind die in der 5. Ausgabe von Landolt-Börnstein angeführten Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe zugrunde gelegt.

Auf ähnliche Weise sind auch die Werte für $\lg K$ für verschiedene Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe bei 750° (absol.) oder 477° (diese Temperatur entspricht annähernd derjenigen des Crackens) bestimmt worden. Die Resultate sind in Tabelle 9 angeführt.

Tabelle 9.

Reaktion	Wärme-Effekt in g-Kalorien	$\lg K$ bei 477°
$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_3H_8 + C_3H_6 \dots \dots \dots$	-32000	-1.2
$C_{10}H_{22} \rightleftharpoons C_5H_{12} + C_5H_{10} \dots \dots \dots$	-29000	-0.3
$C_{12}H_{26} \rightleftharpoons C_6H_{14} + C_6H_{12} \dots \dots \dots$	-22000	+1.6
$C_{20}H_{42} \rightleftharpoons C_{10}H_{22} + C_{10}H_{20} \dots \dots \dots$	-12000	+4.6

Diese Berechnungen zeigen, daß die Zerfallsneigung der Paraffine in der Mitte der Kette mit steigendem Molekulargewicht schnell zunimmt. Der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{26}$ zersetzt sich bei 477° leicht in Hexan und Hexylen, $C_{20}H_{42}$ zerfällt bei derselben Temperatur vollständig. Diese Reaktionen sind praktisch nicht umkehrbar ($K = 40000$).

Zersetzen sich dieselben Kohlenwasserstoffe nicht in der Mitte der Kette, sondern unter Bildung von Wasserstoff, Methan oder Äthylen, so zeigen sich etwas andere Resultate, s. Tabelle 10.

Tabelle 10.

Reaktion	Wärme-Effekt in g-Kalorien	lg K bei 477°
$C_6H_{14} \rightleftharpoons H_2 + C_6H_{12}$	-32000	-2.6
$C_6H_{14} \rightleftharpoons CH_4 + C_5H_{10}$	-21000	+0.5
$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_2H_4 + C_4H_{10}$	-41000	-3.8
$C_{12}H_{26} \rightleftharpoons CH_4 + C_{11}H_{22}$	-24000	+0.5
$C_{12}H_{26} \rightleftharpoons C_2H_4 + C_{10}H_{22}$	-32000	-1.2

Mit Ausnahme der Zersetzung von Hexan in Methan und Pentan sind die Werte für lg K kleiner als bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in der Mitte der Kette. Deshalb muß die Zersetzungs-Reaktion erster Art, d. h. die Zersetzung in der Mitte der Kohlenwasserstoff-Kette, unter den Crack-Bedingungen überwiegen.

Die Zersetzung ungesättigter Kohlenwasserstoffe kann auf Grund folgender Reaktionen untersucht werden, s. Tabelle 11.

Tabelle 11.

Reaktion	Wärme-Effekt in g-Kalorien	lg K bei 447°
$C_4H_8 \rightleftharpoons 2C_2H_4$	-41000	-3.8
$C_{10}H_{20} \rightleftharpoons 2C_5H_{10}$	-30000	-0.7
$C_{12}H_{24} \rightleftharpoons 2C_6H_{12}$	-45000 (?)	-5.1

Wie aus den ebenfalls sehr mangelhaften Angaben der Tabelle 11 ersichtlich, verlaufen die Zersetzungsreaktionen bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen schwieriger, als bei den Kohlenwasserstoffen der Methan-Reihe: Unter den Crack-Bedingungen sind jene widerstandsfähiger als diese. Hier treten wahrscheinlich, zum mindesten bei den niederen Olefinen, umgekehrt verlaufende Polymerisations-Reaktionen auf.

Die Umwandlung der entsprechenden Olefine in Naphthene ergibt folgende Zahlen, s. Tabelle 12.

Tabelle 12.

Reaktion	Wärme-Effekt in g-Kalorien	lg K bei 477°
$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_{12}$ (Cyclohexan).....	+15000	+4.4
$C_5H_{10} \rightleftharpoons C_5H_{10}$ (Cyclopentan).....	+19000	+5.5

Diese Reaktionen sind also beim Cracken sehr wohl möglich; sie verlaufen auch praktisch vollständig, wahrscheinlich aber mit sehr geringer Geschwindigkeit. Dies beweisen unsere Angaben über die nur geringe Bildung von Naphthenen beim Cracken von Paraffin und anderen Naphtha-Produkten.

Über die Zersetzungsreaktionen der substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe und Naphthene s. Tabelle 13. Die Daten dieser Tabelle führen zum Schluß, daß unter den Crack-Bedingungen die methyl-substituierten Benzole (und in geringerem Maße auch das Äthyl-benzol) am widerstandsfähigsten sind und sich praktisch nicht zersetzen. Die substituierten Benzole mit längeren Seitenketten zerfallen dagegen schon verhältnismäßig leicht unter Abspaltung der Seitenketten, entweder unter Bildung von Olefinen oder von Kohlenwasserstoffen der Methan-Reihe. Es ist interessant, daß die letztere Reaktion, die zur Bildung von Styrol führt, am leichtesten verläuft.

Tabelle 13.

Reaktion	Wärme-Effekt in g-Kalorien	lg K bei 477°
$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightleftharpoons 2\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	-40000	-3.5
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	-38000	-2.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	-35000	-2.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	-27000	+0.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	-31000	-0.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3^{14}) + \text{CH}_4$	-9000	+5.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$	-29000	-0.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$	-28000	0.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3^{14}) + \text{C}_2\text{H}_6$	-13000	+4.4
$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7^{15}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	-32000	-1.2
$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$	-33000	-1.4

Soweit die bisher vorliegenden Daten ein Urteil erlauben, zersetzen sich die Naphthene mit Seitenketten unter Bildung von Olefinen in demselben Maße wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Außer den Zersetzungs-Reaktionen der hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe muß man auch die Dehydrogenisations-Reaktionen verfolgen. Die Berechnung solcher einfachster Reaktionen ist in der Tabelle 14 ausgeführt.

Tabelle 14.

Reaktion	Wärme-Effekt in g-Kalorien	lg K bei 447°
$\text{C}_6\text{H}_{12}^{16}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	-54000	+4.0
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{H}_2$	-49000	+5.5
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}^{17}) \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_8^{19}) + 5\text{H}_2$	-74000	+11.4
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}^{18}) \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_8 + 2\text{H}_2$	-30000	+4.4
$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{12} + 3\text{H}_2$	-44000	+7.1

Die Daten der Dehydrogenisations-Reaktionen zeigen, daß unter den Crack-Bedingungen alle hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrogenisiert werden. Praktisch stellt diese Dehydrogenisation unter den Crack-Bedingungen einen nicht umkehrbaren Prozeß dar (die Werte für K liegen zwischen 10^4 und 10^{11}). Kohlenwasserstoffe wie Dekalin können entweder unmittelbar zu dem entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoff (Naphthalin) oder nach intermediärer Bildung eines wasserstoff-reicheren Kohlenwasserstoffs (z. B. Tetralin) dehydrogenisiert werden.

Diese Schlüsse stimmen mit den Ergebnissen des Crackens der Schweröle, insbesondere ihrer engen Fraktionen, überein. Im ersten, sowie in diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß schon ein kurzes Cracken der Öle nicht nur die Bildung der Crack-Benzine zur Folge hat, sondern auch eine fast völlige Umwandlung des Ausgangsöles in Produkte von wesentlich höherem spez. Gewicht. Oben haben wir schon erwähnt, daß diese Produkte aromatische (dehydrogenisierte) Ausgangsöle darstellen.

Aus den oben angeführten Wärme-Effekten der Dehydrogenisations-Reaktionen geht hervor, daß diese Reaktionen stark endotherm sind. Die für

¹⁴⁾ Styrol. ¹⁵⁾ 1-Methyl-4-propyl-cyclohexan.

¹⁶⁾ Cyclohexan. ¹⁷⁾ Dekalin. ¹⁸⁾ Tetralin. ¹⁹⁾ Naphthalin.

niedrige Temperaturen berechneten Werte für $\lg K$ zeigen, daß solche Reaktionen auch in umgekehrter Richtung, d. h. unter Vereinigung des Wasserstoffs mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen, verlaufen; z. B. läßt sich $\lg K$ für die Dehydrogenisations-Reaktion von Cyclohexan bei 27^0 (300^0 absol.) zu -21.8 berechnen, d. h. unter diesen Bedingungen geht das Benzol praktisch quantitativ in Cyclohexan²⁰⁾ über. Ähnlich bekommt man durch Ausrechnen für dieselbe Reaktion und für 327^0 (600^0 absol.) $\lg K = 0.21$; dies stimmt mit den Daten von Sabatier²²⁾ gut überein. Nach Sabatier findet die Hydrogenisation des Cyclohexans bis 300^0 statt, oberhalb dieser Temperatur vollzieht sich der umgekehrte Prozeß.

Der bei der Hydrogenisation der Cyclohexan-Derivate entstehende Wasserstoff kann bei weiterem Verbleiben unter den Crack-Bedingungen dann mit den Olefinen reagieren, s. Tabelle 15.

Tabelle 15.

Reaktion	Wärme-Effekt in g-Kalorien	$\lg K$ bei 447^0
$C_4H_8^{23)} + H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10}$	+ 32000	+ 2.4
$C_6H_{12}^{24)} + H_2 \rightleftharpoons C_6H_{14}$	+ 32000	+ 2.5
$C_6H_6 \cdot C_2H_2^{25)} + H_2 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C_2H_5$	+ 19000	- 1.3

Demnach vereinigt sich unter den Crack-Bedingungen der Wasserstoff mit den Olefinen ziemlich restlos. Natürlich muß unbedingt ausreichender Druck vorhanden sein und der Wasserstoff unter den Crack-Bedingungen verbleiben. Die Menge des beim Cracken entstehenden Wasserstoffs ist im allgemeinen nicht groß, und die beschriebenen Reaktionen erreichen deshalb keinen erheblichen Umfang.

Die beim Cracken entstehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe oder die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Ausgangsmaterials sind zu weiteren Kondensations-Reaktionen fähig, s. Tabelle 16.

Tabelle 16.

Reaktion	Wärme-Effekt in g-Kalorien	$\lg K$ bei 477^0
$2 C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C_6H_5^{26)} + H_2$	+ 1000	- 1.1
$C_2H_4 + C_6H_5 \cdot C_6H_6 \rightleftharpoons C_{14}H_{10}^{27)} + 2 H_2$..	+ 9000	+ 7.8
$C_2H_4 + 2 C_6H_6 \rightleftharpoons C_{14}H_{10}^{28)} + 3 H_2$	+ 6000	+ 2.8
$C_2H_6 + 2 C_6H_6 \rightleftharpoons C_{14}H_{10}^{28)} + 4 H_2$	- 40000	- 1.3
$C_2H_4(CH_3)_2^{29)} + C_6H_6 \rightleftharpoons C_{14}H_{10}^{28)} + 3 H_2$	- 37000	+ 1.0

Diese Daten führen zu dem sehr wichtigen Schluß, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Crack-Bedingungen zu Kondensations-Reaktionen sowohl unter sich, als auch mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen fähig sind. Im ersteren Falle entstehen Diphenyl-Derivate usw. und polycyclische

²⁰⁾ Unabhängig von der Geschwindigkeit des Prozesses, welche bei thermodynamischen Berechnungen keine Rolle spielt.

²¹⁾ d. h. $K = 1$, folglich sind im Gleichgewicht die Konzentrationen von Benzol und Cyclohexan einander gleich.

²²⁾ „La catalyse en chimie organique“ [1920], S. 246.

²³⁾ Butylen. ²⁴⁾ Hexylen. ²⁵⁾ Styrol.

²⁶⁾ Diphenyl. ²⁷⁾ Phenanthren. ²⁸⁾ Anthracen. ²⁹⁾ o-Xylol.

Verbindungen. Im zweiten Falle bilden sich immer die Derivate von polycyclischen Kohlenwasserstoffen wie Anthracen und Phenanthren. Es ist interessant, daß die Methan-Kohlenwasserstoffe bei den Crack-Bedingungen zu Kondensations-Reaktionen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wenig oder gar nicht fähig sind (s. die vorletzte Reaktion der Tabelle 16).

Der allgemeine Charakter und die Reihenfolge der Reaktionen beim Crack-Prozeß entsprechen also vom thermodynamischen Standpunkt aus vollkommen den empirischen Schlüssen, die im vorangehenden Abschnitt gezogen wurden.

Allgemeine Schlüsse über den Chemismus des Crack-Prozesses.

Auf Grund der obigen Darlegungen können folgende Schlüsse über die chemischen Umsetzungen beim Cracken der Naphtha-Produkte gezogen werden.

Die Paraffine zersetzen sich beim Cracken in ungesättigte und Methan-Kohlenwasserstoffe. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können sich beim langen Cracken teilweise polymerisieren und sich in ein Gemisch von höher siedenden Kohlenwasserstoffen umwandeln. Diese bestehen aus Naphthenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Paraffinen und vielleicht auch aus aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe können beim weiteren Cracken Koks ergeben. Der hohe Druck und die lange Dauer des Crackens werden die Polymerisation der Olefine begünstigen; wenn aber die Crack-Produkte schnell aus der Reaktions-sphäre entfernt werden, so wird die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und ihre Umwandlung in Naphthene gering sein. Unter den gewöhnlichen Crack-Bedingungen spielt diese Reaktion deshalb keine wesentliche Rolle.

Die thermische Zersetzung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird vor allem von den Seitenketten beeinflusst. Je länger die Seitenketten sind, desto unbeständiger werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Umgekehrt erweisen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit kurzen Seitenketten als wesentlich widerstandsfähiger. Die Methylgruppen sind am stabilsten und werden unter den gewöhnlichen Crack-Bedingungen kaum zerstört. Das Auftreten von aromatischen Kohlenwasserstoffen im Crack-Benzin und -Petroleum erklärt sich, abgesehen von der Dehydrogenisation der Naphthene, insbesondere durch Zersetzung der hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffe in einfachere. Die hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffe müssen mehrere Seitenketten von verschiedener Größe enthalten; beim Cracken spalten sich die letzteren an den verschiedensten Stellen ab, und deshalb ist die Bildung einer merklichen Menge von unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wenig wahrscheinlich. Dies wird auch durch die Abwesenheit von Zersetzungsprodukten des Naphthalins in den entsprechenden Fraktionen bestätigt. In den beiden von uns näher untersuchten Crack-Benzinen fehlte auch das Benzol. Es ist anzunehmen, daß die Menge der beim Cracken entstehenden Benzol- und Naphthalin-Homologen mit steigendem Molekulargewicht derselben zunimmt.

Die Naphthene verhalten sich unter den Crack-Bedingungen je nach der Größe des Ringes verschieden. Die Hexamethylen-Derivate spalten nicht nur die Seitenketten ab, sondern werden dehydrogenisiert und in aromatische

Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Dadurch erklärt es sich, daß 6-gliedrige Naphthene in Crack-Benzinen praktisch nicht auftreten.

Demnach bilden sich die im Crack-Benzin und -Petroleum vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe einerseits aus den hochmolekularen aromatischen, andererseits aus den hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Naphthene mit 5-gliedrigem Ring zersetzen sich hauptsächlich infolge der teilweisen Abspaltung der Seitenketten und gehen dann in das Crack-Benzin und -Petroleum über.

Außer den Paraffinen sind unter den Crack-Bedingungen die cyclischen Kohlenwasserstoffe mit sehr langen Seitenketten am unbeständigsten.

Bei allen beschriebenen Reaktionen steigt durch den Crack-Prozeß die Konzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit kurzen Alkylketten, infolgedessen steigt hierbei auch wesentlich das spez. Gew. Da die Benzol-Derivate längere Seitenketten haben müssen, so war vor allem eine Anhäufung von Naphthalin-Derivaten und vielleicht von anderen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erwarten. Dies bestätigt sich auch durch das hohe spez. Gewicht der Crack-Öle, das den Wert 1 übersteigt.

Mit dem Steigen der Konzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit kurzen Seitenketten geht die Geschwindigkeit der Zersetzung zurück.

Beim Fortschreiten des Crackens tritt für die meisten Öldestillate ein Moment ein, wo die Hauptbestandteile des Ausgangsprodukts zersetzt sind und die Crack-Öle hauptsächlich aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit kurzen Seitenketten bestehen. In geringer Menge haben sich höher siedende Kondensationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen gebildet. Damit ist das erste Stadium des Crackens beendet, welches durch große Ausbeute an Crack-Benzinen und -Petroleum und durch wesentlich höheres spez. Gewicht der Crack-Öle oder des Crack-Rückstandes charakterisiert erscheint. Meistens bildet sich in diesem Stadium kein Koks. Das erste Stadium des Crackens wird also fast ausschließlich durch Zersetzungsreaktionen und durch den Beginn von Kondensationsreaktionen gekennzeichnet.

Mit zunehmender Konzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe beginnen nunmehr die Kondensationsreaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe überhand zu nehmen. Die höher siedenden Kondensationsprodukte gehen dann in Teerprodukte und schließlich in Koks über. Da die aromatischen Kohlenwasserstoffe in diesem Stadium nur kurze Seitenketten haben, so bildet sich gleichzeitig viel Gas, und zwar Wasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe. Flüssige Produkte entstehen in geringer Menge. Das zweite Stadium des Crackens wird also durch Umwandlung des Crack-Rückstandes in Koks und durch beträchtliche Gasentwicklung gekennzeichnet.
