

Zum Verständnis der Krack-Reaktion

Von GEORG-MARIA SCHWAB und ROLF SIEB

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 18 a, 164—168 [1963]; eingegangen am 23. August 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Um der schon viel untersuchten Frage näher zu kommen, welche Art von aktiven Zentren an einem Katalysator für seine spaltende Wirkung auf Kohlenwasserstoffe besonders günstig sind, wurden drei Arten von Variationen an dem System Katalysator—Kohlenwasserstoff vorgenommen. Cumol wurde gekrakkt an Aluminiumoxiden, die durch Zuschläge in *n*- und in *p*-Richtung dotiert waren, sowie an Molekular-Sieben (Zeolithen), deren Natrium-Ionen durch verschiedene 2-wertige Kationen ersetzt waren, und diese Reaktion wurde an allen Arten von Katalysatoren mit der Krackung von Paracumol verglichen. Die Variationen von Ladungsträgern, Kationen und Substituenten lassen sich gemeinsam verstehen, wenn neben den bekannten saueren Stellen am Katalysator noch basische (Elektronendonor-)Stellen, im ganzen also eine polare Natur der Oberfläche angenommen werden.

Es ist eine durch viele direkte und indirekte Belege gestützte Tatsache, daß ein guter Krack-Kontakt in seiner äußeren und inneren Oberfläche sauere Stellen enthalten muß¹⁻³. Es besteht lediglich eine gewisse Uneinigkeit darüber, ob es sich dabei um Protonen-Donator-Stellen, also Brönsted-Säuren oder um Elektronenpaar-Akzeptor-Stellen, also Lewis-Säuren handeln muß. Als einziger hat BITEPAZH⁴ die Anwesenheit elektronenabgebender, also basischer Zentren für erforderlich gehalten.

Nachdem es in unserem Laboratorium gelungen war, die Eigenleitung von „γ“-Al₂O₃ zu messen und durch Dotierung sowohl elektronenleitendes wie defektleitendes Aluminiumoxid herzustellen⁵, sollte dieser Frage nachgegangen werden, indem Krack-Aktivität und Leitungs-Charakter verglichen werden sollten. Zusätzlich wurden auch die chemisch den Krack-Katalysatoren (gewöhnlich Siliciumdioxid mit einem Zusatz von Aluminiumoxid) näherstehenden Molekularsiebe (Natrium-Alumosilikate; Zeolithen) einbezogen und der Einfluß des Ionenaustausches in ihnen untersucht sowie endlich das Substrat gewechselt, indem die Krackung des Cumols mit der des Paracumols verglichen, also der Einfluß eines Substituenten bekannter Natur geprüft wurde.

Materialien

a) Katalysatoren

Die Herstellung der dotierten Aluminiumoxide ist in⁵ beschrieben worden. Es sei hier hinzugefügt, daß der Ausgangs-Bayerit nach Angaben von Peter Spence (Widnes, England) folgende Verunreinigungen in Gewichtsprozent enthalten hatte: Fe 0,05; Si 0,02; Mg 0,01; Ca 0,03; Na 0,01; SO₃ 0,05. Diese Beimengungen wurden offenbar nicht eingebaut, denn sonst müßte ohne Dotierung eine leichte p-Leitung auftreten, was nicht der Fall war. Die eingebauten Dotierungen gehen aus Abb. 2 hervor. Die spezifischen Oberflächen betragen durchweg 130 ± 10 m² g⁻¹.

Die Molekularsiebe oder synthetischen Zeolithen waren vom Typ 13 X der Firma Linde's Air Products. Die Zusammensetzung ist: 0,83 Na₂O; 1,00 Al₂O₃; 2,48 SiO₂; xH₂O; die äußere Oberfläche 1—3 m² g⁻¹; die innere 700—800 m² g⁻¹; das Porenvolumen 0,35 cm³ g⁻¹; die Porosität 51 Vol.%. Die Wasserstoff-Form, die für die Frage nach der Brönsted-Säure besonders interessant gewesen wäre, konnte nicht untersucht werden, weil sie bei der Krack-Temperatur Wasser abgibt. Die bei 500° 14 Stunden entwässerte Natrium-Form wurde mit etwa 0,2-*n*. Lösungen der Chloride der in Abb. 3 genannten Kationen (bei Zink des Sulfates) ins Gleichgewicht gesetzt und der Austauschgrad durch Rücktitration mit Titriplex x(R)III nach SCHWARZENBACH⁶ bestimmt. Die innere Oberfläche ändert sich dabei nicht⁷, auch werden keine Anionen eingebaut.

¹ A. G. OBLAD, T. H. MILLIKEN u. G. A. MILLS, Adv. Catalysis **3**, 202 [1951].

² M. W. TAMELE, Disc. Faraday Soc. **8**, 270 [1950].

³ G. A. MILLS, E. R. BOEDECKER u. A. G. OBLAD, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1554 [1950] u. andere.

⁴ Y. A. BITEPAZH, J. Obschej Chimii **17**, 199 [1947].

⁵ G.-M. SCHWAB, A. BEER u. J. FOITZICK, Z. angew. Phys. **14**, 50 [1962].

⁶ G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, F. Encke-Verlag, Stuttgart 1955.

⁷ D. W. BRECK et al., J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5963 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

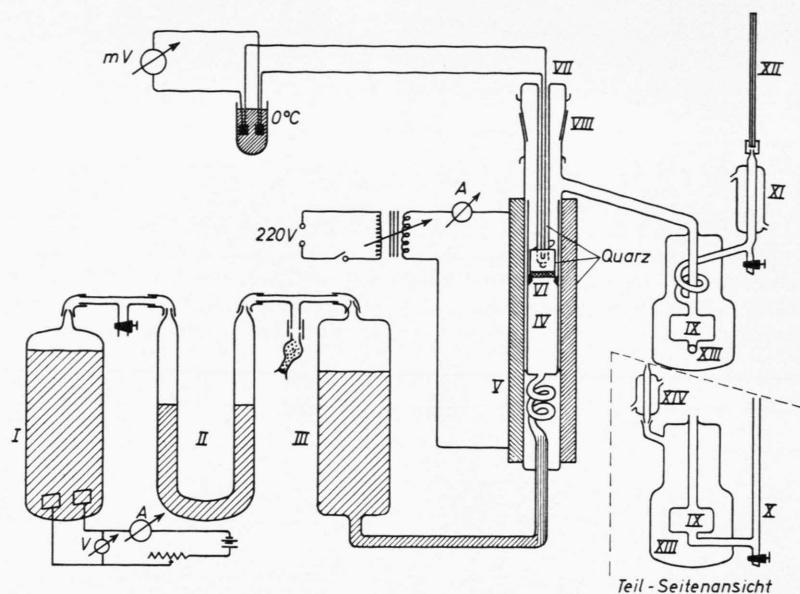


Abb. 1. Apparatur mit Schalt-Skizzen (Vorderansicht); Einsatz: Seitenansicht.

b) Substrate

Cumol $C_6H_5 \cdot C_3H_7$ wurde in der von WEISZ und PRATER⁸ angegebenen Weise gereinigt und so von dem vergiftenden Peroxid befreit. Es wurde unter Stickstoff und über X13 in brauner Flasche aufbewahrt. Gas-chromatographisch konnten als Spaltstücke nur Benzol und Propylen gefunden werden.

Paracumol $CH_3(4)C_6H_4 \cdot C_3H_7$ (siehe Anm.⁹) wurde in gleicher Weise vorbehandelt.

Apparatur und Arbeitsweise

Die benutzte Apparatur war ein modifizierter differentieller „SCHWAB-Reaktor“ und erlaubte daher ohne Feststellung der Kinetik die Messung einer scheinbaren Aktivierungsenergie, auf die es uns ankam. Da die Glaswände schon bei 360° eine hohe Krack-Aktivität zeigten, mußte diese durch eingebaute Quarzteile (Schutzrohr in der heißen Zone, Katalysatorbehälter und Thermoelement-Rohr) bis 470° ausgeschaltet werden. Der Apparat ist in Abb. 1 dargestellt. Der Elektrolyseur I entwickelt bei konstanter Leistung eine konstante Knallgasmenge in der Zeiteinheit, die über das mit Vakuumöl gefüllte Schutzrohr II 12 cm^3 Cumol je Stunde aus dem Vorratsbehälter III in das polykapillare Verdampfungssystem drückt. Der Dampf streicht über die Vorwärmeschlange in den Reaktionsraum IV, der in dem Quarz-Filteriegel VI den Katalysator enthält und sich in dem regelbaren Ofen V befindet. Bei VII wird die Temperatur gemessen. Schliff VIII, der den Wechsel des Katalysators erlaubt, ist mit einer Teflon-Manschette gedichtet. In IX kondensiert sich das

unzersetzte Cumol bei einer Temperatur dicht unterhalb seines Siedepunktes, wodurch eine Auflösung des Propylens verhindert wird. Dazu mußte der Siedethermostat XIII – XIV mit *o*-Xylo (Cumol Sdp. 149° , *o*-Xylo Sdp. 144°) beschickt werden, bei den Versuchen mit Paracumol (Sdp. 174°) dagegen mit Pseudocumol (Sdp. 167°). So war es möglich, das Kondensat selbst als Sperrflüssigkeit für den Strömungsmesser zu verwenden, der in dem Steigrohr X den Staudruck maß, den die über den Rückflußkühler XI angeschlossene Staukapillare XII erzeugte. Dieser Staudruck ist bei konstanter Cumol-Zufuhr direkt ein Maß des entwickelten Propylens und somit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der bei 500° vorgetrocknete Katalysator wird noch heiß in den Katalysatorbehälter eingefüllt, dieser gewogen und in die schon vorgeheizte Apparatur eingesetzt, während der Siedethermostat schon arbeitet. Dann wird die Apparatur verschlossen und die Cumol-Zufuhr eingeschaltet. Bei einer Katalysator-Temperatur von 500°C wird alle Luft durch Cumol-Dampf bzw. seine Zersetzungprodukte verdrängt und so der Katalysator eingespielt. Veränderungen desselben bei tieferen Temperaturen sind dann nicht mehr zu befürchten, und es kann jetzt bei allen tieferen Temperaturen der statio-näre Staudruck abgelesen werden. Sowohl die Temperaturpunkte eines Katalysators wie die Vergleiche verschiedener Katalysatoren wurden dabei in wechselnder Reihenfolge während der Lebensdauer einer jeden Cumol-Füllung ausgeführt, um etwaige Alterungen (Vergiftungen) des Cumols auszuschalten. Jeder Katalysator wurde zweimal gemessen. Die Ungenauigkeit der Differenz zweier Aktivierungsenergien dürfte so nicht mehr als 10% betragen.

⁸ P. B. WEISZ u. C. D. PRATER, Adv. Catalysis **6**, 149 [1954].

⁹ R. M. ROBERTS u. G. M. GOOD, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1320 [1951].

Ergebnisse

a) Häufigkeitsfaktoren

In der ARRHENIUSCHEN Gleichung

$$\log k = \log k_0 - \frac{q}{2,3 R T} \quad (1)$$

bedeutet k die (als Staudruck bei 100 m^2 innerer Katalysatoroberfläche ausgedrückte) Geschwindigkeitskonstante, k_0 dieselbe bei der Temperatur ∞ , q die scheinbare Aktivierungsenergie. Der Häufigkeitsfaktor k_0 ist erfahrungsgemäß fast immer eine lineare Funktion der Aktivierungsenergie (Theta-Regel oder Kompensationseffekt) der Gestalt:

$$\log k_0 = A + \frac{q}{2,3 R \Theta}, \quad (2)$$

wo A eine für Reaktion und Katalysator charakteristische Konstante und Θ eine ebensolche von der Bedeutung der Temperatur gleicher Geschwindigkeit für alle Katalysatoren ist. Diese Beziehung war bei allen Messungen erfüllt. A ist für die Aluminiumoxide nur etwa um 0,8 größer als für die Zeolithe, Θ beträgt sowohl für Cumol wie für Paracumol 579° bei Aluminiumoxiden und 548° bei den Zeolithen. Wegen dieser Gesetzmäßigkeit brauchen wir zur Beurteilung der Qualität eines Katalysators die Häufigkeitsfaktoren nicht gesondert zu diskutieren, sondern können uns auf die Aktivierungsenergien q beschränken. Da die Meßtemperaturen unterhalb der Θ -Temperaturen liegen, hat stets der bessere Katalysator die kleinere Aktivierungsenergie.

b) Aktivierungsenergien

Die gemessenen Werte von q sind in den Abb. 2 bis 6 zusammengestellt.

Abb. 2 zeigt, daß die recht hohe Aktivierungsenergie des schlecht krackenden undotierten Aluminiumoxids von 54 kcal/Mol durch p -Dotierung mit Li_2O weiter erhöht wird, während sie durch n -Dotierungen deutlich herabgesetzt wird, und zwar um so mehr, je stärker der Wertigkeitsunterschied zwischen Matrix-Ion und Dotierungs-Ion ist. Mit 2,5% WO_3 werden 16 kcal/Mol erreicht. Es sei hier bemerkt, daß mehr als diese Menge W nach Ausweis der Leitfähigkeitsmessungen (5) nicht eingebaut werden.

Abb. 3 gibt die mit den Zeolithen (Molekularsieben 13 X) erhaltenen Werte wieder. Es ist be-

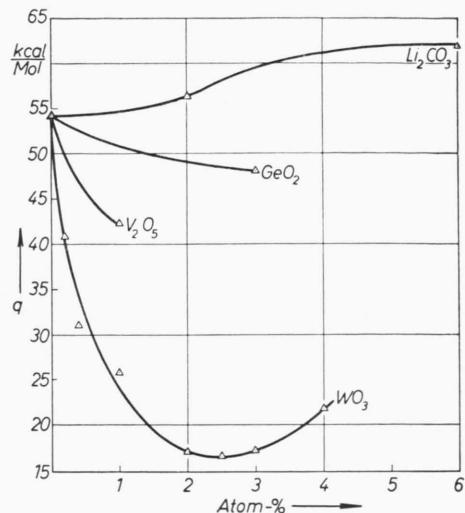


Abb. 2. Aktivierungsenergien des Cumolzerfalls an dotierten Aluminiumoxiden.

kannt, daß Na^+ ein Gift für Krack-Kontakte ist, und so ist die Natrium-Form ein sehr schlechter Katalysator mit 55 kcal/Mol . Die Abszisse gibt den Prozentsatz der durch zweiwertige Kationen ersetzen Natriumionen an. Einbau von Ca^{++} und noch mehr von Mg^{++} setzt die Aktivierungsenergie auf weniger als die Hälfte herab, Einbau der nicht edelgasartigen Kationen Zn^{++} und Mn^{++} schon erheblich weniger, während Cd^{++} sie sogar noch erhöht. Das Auftreten eines Minimums ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die höheren Einbauten in tieferen Schichten der festen Phase erfolgen, die für das Cumol nicht mehr zugänglich sind.

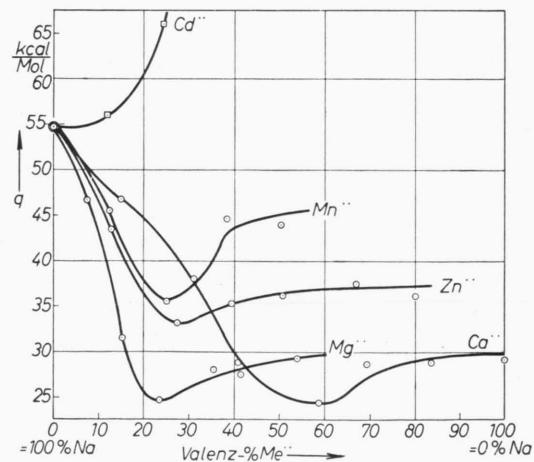


Abb. 3. Aktivierungsenergien des Cumolzerfalls an X-Zeolithen in Abhängigkeit von den eingetauschten Kationen.

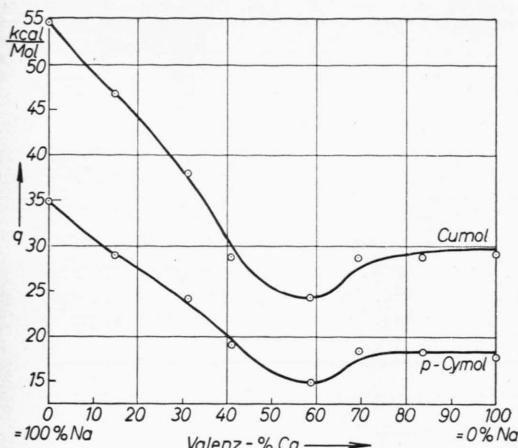


Abb. 4. Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien des Cumols und des Paracumolzerfalls an X-Zeolithen in Abhängigkeit von ihrem Ca^{++} -Gehalt.

Abb. 4 zeigt am Beispiel der Ca^{++} -beladenen Zeolithe, daß Paracumol durchweg leichter gekrackt wird; schon an der Na^+ -Form ist die Aktivierungsenergie um 20 kcal/Mol gesunken.

In Abb. 5 sieht man am Beispiel der mit Li^+ und mit W^{6+} dotierten Aluminiumoxide, daß auch hier dasselbe der Fall ist, und Abb. 6 zeigt, daß der Einfluß der p-CH_3 -Gruppe an beiden Sorten von Katalysatoren sehr ähnlich ist und mit steigender Aktivierungsenergie wächst. Dies beweist, daß der Reaktionsmechanismus sicherlich an beiden Sorten von Katalysatoren derselbe ist.

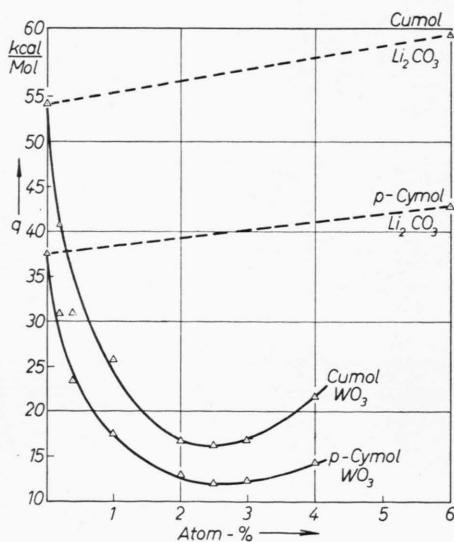


Abb. 5. Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien des Cumol- und Paracumolzerfalls an dotierten Aluminiumoxiden.

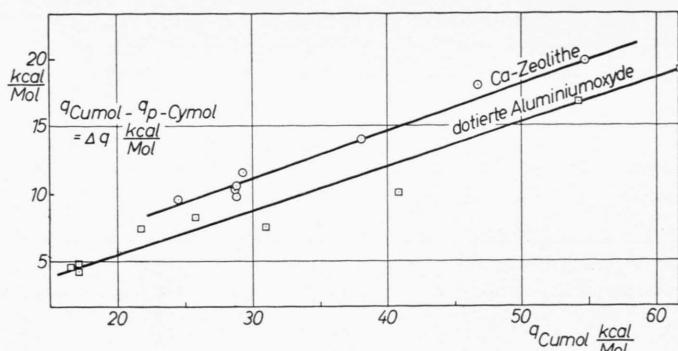


Abb. 6. Differenz der Aktivierungsenergien von Cumol und Paracumol in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie des Cumols.

Diskussion

Betrachten wir zunächst den Einfluß der Dotierung auf die krackenden Eigenschaften des Aluminiumoxids, so fällt auf, daß man keinesfalls die Defektelektronen des Li-dotierten $\text{p-Al}_2\text{O}_3$ mit saueren Elektronenakzeptor-Stellen gleichsetzen kann; denn sonst müßte gerade dieses Präparat ein besserer Krack-Kontakt sein. Das Gegenteil ist der Fall: Je mehr freie Elektronen die n -dotierten Präparate enthalten, um so besser kracken sie sowohl Cumol wie Paracumol. Man wird also versuchen, neben den sicherlich am Aluminiumoxid vorhandenen saueren Stellen (oberflächlichen OH-Gruppen) die Anwesenheit von elektronenspendenden Stellen (LEWIS-Basen) als förderlich zu betrachten.

Bei den Zeolithen sind die lokalisierten anionischen Stellen zunächst durch Na^+ völlig abgesättigt, und die krackende Wirkung der Na^+ -Form ist daher sehr bescheiden, wie an Na -vergifteten Silika-Aluminia-Katalysatoren. Einwertige Kationen können die saueren Stellen quantitativ erfassen; beim Eintausch zweiwertiger Kationen dagegen ist zu erwarten, daß diese wohl in vielen Fällen an einer anionischen Stelle elektrostatisch festgehalten werden können, daß aber dann aus Gründen der Elektroneutralität jeweils die entsprechende zweite anionische Stelle frei bleiben muß, und zwar in um so höherem Maße, je kleiner das 2-wertige Kation ist. Im Sinne dieser Auffassung wirkt Calcium ($r = 1,06 \text{ \AA}$) bei gleichem Einbau schwächer als Magnesium ($r = 0,78 \text{ \AA}$). Das Mangan leitet offenbar schon zum Cadmium über, dessen Eintausch gegen Natrium sogar zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie führt. Diese Besonderheit der Nebengruppen-Ele-

mente, die schon in der Erhöhung des Minimums der Aktivierungsenergie vom Magnesium zum Zink hin sich auswirkt, deren Ionenradien fast gleich sind ($r_{\text{Zn}} = 0,83 \text{ \AA}$), kann mit der stärker polarisierenden Wirkung dieser nicht edelgasartigen Ionen erklärt werden. Es erfolgt hier offenbar ein weitergehender Ladungsausgleich zwischen den positiven Ionen und den negativen Gitterladungen. Die vergiftende Wirkung des Cadmiums kann sowohl auf seiner Größe beruhen — es vermag die negativen Gitterladungen besser abzuschirmen und sie so den Cumol-Molekülen unzugänglicher zu machen — als auch auf dem verstärkten kovalenten Anteil der Bindung (siehe die Farben der Oxide). Man kommt also auch hier zu einem Verständnis der mannigfaltigen Effekte, wenn man zugängliche negative Gitterladungen (sozusagen LEWIS-Basen) als eine zweite notwendige Bedingung der Krackung ansieht.

Der Vergleich zwischen Cumol und Paracumol bestätigt nun diese Auffassung: Der Methylsubstituent in *para*-Stellung erhöht bekanntlich allgemein die negative Ladung an dem die Isopropyl-Gruppe tragenden Ring-Kohlenstoffatom, und eben dies hat

eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie zur Folge, unabhängig davon, welcher Katalysator benutzt wird. Das Bild, das man sich so von der Krackung machen kann, sähe dann so aus, daß zwar eine LEWIS- oder BRÖNSTED-Säure an dem Isopropylrest angreifen und dort ein Carbonium-Ion vorbilden muß, daß aber gleichzeitig an dem Ring-Kohlenstoffatom 1 eine negative Gruppe (quasi-freies Elektron oder Gitter-Anion oder durch den Substituenten verschobene Ringelektronen) angreifen muß. In einer solchen „Zwei-Zentren-Theorie“ würde die Krack-Reaktion in die Reihe der *push-pull*-Reaktionen einrücken, für die wir in der heterogenen Katalyse viele Beispiele in Eliminierungs-Reaktionen und Dehydratationen kennen¹⁰. Es werden bei späterer Gelegenheit weitere Argumente in dieser Richtung vorgebracht werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Firmen Degussa und Peter Spence für die dankenswerte Unterstützung unserer Arbeiten. Der eine von uns (R. S.) dankt auch der Fritz-Thyssen-Stiftung für ein Stipendium.

¹⁰ G.-M. SCHWAB u. E. AGALLIDIS, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1806 [1949]. — H. NOLLER u. K. OSTERMEIER, Z. Elektro-

chem. Berichte der Deutschen Bunsengesellschaft **63**, 191 [1959].