

# **DIE ROLLE DER KRISTALLINEN ALUMINOSILIKATE BEI DER UMSETZUNG VON KOHLENWASSER- STOFFEN, II**

MOLEKULARSIEB-KATALYSATOREN AUF ZEOLITH-BASIS IN DER  
KATALYTISCHEN KRACKUNG, ALKYLIERUNG UND IN DER POLYMERISATION  
VON OLEFINEN

Von

I. SZEBÉNYI, G. KLOPP und E. GÖRÖG-KOCSIS

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 14. März 1970)

Eine vorangehende Mitteilung [1] befaßt sich mit der Bedeutung der kristallinen Aluminosilikate in der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen, und diskutiert den Aufbau, die Arten und die Herstellungsmöglichkeiten der zeolithischen Molekularsieb-Katalysatoren. Der gegenwärtige Beitrag unserer Artikelreihe behandelt die Anwendung der Molekularsieb-Katalysatoren auf Zeolith-Basis in der katalytischen Krackung, Alkylierung und in der Polymerisation von Olefinen.

## **Zeolith-Katalysatoren in der katalytischen Krackung**

Erstmalig wurden Katalysatoren auf Molekularsieb-Basis 1962 in den Vereinigten Staaten von Amerika zur katalytischen Krackung in Wanderbett (TCC) industriell verwendet [2, 3]. Für die katalytische Krackung in Wirbelschicht (FCC) sind diese Katalysatoren seit 1964 zugänglich [3, 4, 5]. Wie bekannt, ist das katalytische Kracken seit den vierziger Jahren die bedeutendste sekundäre Ölverarbeitungstechnologie in Amerika. Seine Bedeutung stieg in den letzten Jahren durch die Einführung der Molekularsieb-Katalysatoren noch weiter an, und erreichte in unseren Tagen eine neue Blüteperiode. Seine Kapazität kann gegenwärtig auf etwa 50 Prozent der Rohölverarbeitungskapazität gesetzt werden [5, 6, 7].

Der Vorstoß der Molekularsieb-Katalysatoren in der katalytischen Krackung erfolgte unglaublich schnell. Ende des Jahres 1966 wurden bereits in den Wirbelschicht-Betrieben, die etwa 80 Prozent der gesamten Krackkapazität in den Vereinigten Staaten vertraten, zu 50 Prozent Katalysatoren vom Molekularsieb-Typ in einer Menge von etwa 18.000 Tonnen verwendet [6, 7, 8]. I. J. 1967 wuchs diese Menge noch um 20 Prozent an, so daß 1968 bereits eine Verwendung von über 70 Prozent der Molekularsieb-Katalysatoren zu erwarten war [8]. In Wanderbett-Einrichtungen wurde dieser Katalysator-Typ bereits 1964 allgemein verwendet [4].

Die äußerst schnelle Verbreitung der Krack-Katalysatoren auf Molekularsieb-Basis ist ihren sehr vorteilhaften Eigenschaften zu verdanken. Ihre katalytische Wirkung ist nämlich sowohl in Hinsicht auf Aktivität wie auch Selektivität bedeutend vorteilhafter als die der üblichen Aluminosilikat-Katalysatoren, und außerdem besitzen sie eine höhere Stabilität. Diese Unterschiede sind der katalytischen Wirkung des den Wirkstoff bildenden Zeolithgehalts zuzuschreiben.

Die Krackeigenschaften der verschiedenen Zeolith-Formen wurden bis zur Zeit von zahlreichen Forschern studiert [9—18]. Nach den neuesten veröffentlichten Angaben [17, 18] ist die Krack-Aktivität von mehreren Zeolithen, so z. B. von Faujasit (Y, X), Mordenit, Gmelinit, usw. (sowie von einigen entkationisierten Zeolithen) in Wasserstoff-Form, ferner in kombinierten mehrwertigen Kationen- und Wasserstoff-Formen um mindestens 4 Größenordnungen höher als die der amorphen Aluminosilikat-Krack-Katalysatoren. Außerdem bewirkt die Krack-Selektivität der Calcium-, Mangan-, seltene Erden- und Wasserstoff-Faujasite in der Gasöl-Krackung bei den üblichen Konversionen eine 18—20-prozentige Erhöhung des Benzinausbringens zu Lasten des Gas- und Kokertrags [16].

Die erwähnte äußerst hohe Krack-Aktivität der Zeolithe schuf günstige Möglichkeiten zur Herstellung solcher Krack-Katalysatoren, die über eine dem Anwendungsgebiet entsprechende Aktivität verfügen. Dank der erhöhten Aktivität und der Änderung der Selektivität kann durch die Einführung der neuen Katalysatoren einerseits der Benzinерtrag in bestehenden Krackbetrieben ohne besondere Investition wesentlich gesteigert werden, und andererseits können die Baukosten neuer Betriebe bedeutend herabgesetzt werden [6].

Nach STORMONT [19] wurden die Kosten der Benzinерzeugung durch die Ingebrauchnahme der Zeolith-Katalysatoren in den Vereinigten Staaten täglich um mehr als 1 000 000 Dollar reduziert. Unter anderem erübrigte sich dadurch das Erbauen einer weiteren Krack-Kapazität im Werte von 300 Millionen Dollar. Dies gilt bisher als der größte wirtschaftliche Erfolg in der Geschichte der Erdölraffinerie [19]. Gleichzeitig wirken sich die Zeolith-Katalysatoren auf die Verteilung der sekundären Verarbeitungstechnologien durch die Hemmung der Verbreitung von Hydrokrackverfahren aus [3, 5, 6, 20].

Vorhandene Krackbetriebe können die höhere Aktivität und die günstigere Selektivität der Zeolith-Katalysatoren sehr elastisch zur Steigerung der wirtschaftlichen Ergebnisse ausnützen. Bei konstantem Konversionsniveau ermöglicht die höhere Aktivität des Katalysators eine Fahrweise bei tieferer Temperatur, oder auch eine größere Rohstoffeinspeisungsgeschwindigkeit. In diesem Falle steigt in dem üblichen Umwandlungsgebiet der auf den eingespeisten Rohstoff bezogene Benzinерtrag um 4—9 Prozent an [2,21].

Die koksbildende Aktivität der neuen Katalysatoren ist um 30—50 Prozent geringer, und ihr Gasertrag ist um ein Drittel weniger [22, 23], wobei sie noch weitere Vorteile gewährleisten. Falls nämlich die Leistung des Betriebes durch die Leistung der Katalysator-Regenerationseinheit oder der Gasbehandlungseinheit bestimmt wird (was häufig der Fall ist), kann das Konversionsniveau oder die Rohstoffeinspeisung bei Verwendung der neuen Katalysatoren stets so lange erhöht werden, bis das alte Koks- oder Gasbildungsniveau erreicht wird. Bei ständiger Koksbildung beträgt die auf den Rohstoff bezogene Erhöhung des Benzintrags mehr als 10 Prozent [2, 21].

Die Einführung der neuen Katalysatoren ist auch bei beschränkten Benzin-Absatzmöglichkeiten wirtschaftlich, da zur Erzielung der gleichen Benzinmenge um 6 Prozent weniger Rohstoff eingespeist werden muß [21].

Die Eigenschaften der neuen Katalysatoren erleichtern auch die Aufarbeitung in Krackbetrieben solcher Rohstoffe, die früher zur Verarbeitung durch Hydrokracken gedacht waren. Demzufolge zahlt es sich nicht mehr aus, Hydrokrack-Betriebe zur Steigerung des Benzintrages zu bauen [5, 21].

Bei unlimitierten Benzinabsatzmöglichkeiten kann die Benzinproduktion durch Einführung der neuen Katalysatoren in vorhandenen Betrieben mittels Erhöhung der Konversion und des Ausbringens bis zu 50—60 Prozent gesteigert werden [20, 30].

Die Verwendung der neuen Katalysatoren wirkt sich unter anderem auch auf den Katalysatorverbrauch der Krackbetriebe aus. (Die hohe Stabilität und Anfangsaktivität bringen einen geringeren Katalysator-Ersatz mit sich [16, 20, 23], während der verhältnismäßig hohe Preis, 800 Dollar/Tonne, im Vergleich zu dem Preis von 300—500 Dollar der konventionellen Krack-Katalysatoren [3, 5, 21, 24] zur Einführung solcher Maßnahmen anspricht, die den Abreibungsverlust herabsetzen). Es kann mit einer etwa 30-prozentigen Herabsetzung des Katalysatorverbrauchs gerechnet werden [20].

Offensichtlich beeinflußt die Verwendung der neuen Krack-Katalysatoren auch die Qualität der Krackprodukte. Laut Erfahrungen ist der Olefin-, Schwefel- und Stickstoffgehalt der mit den neuen Katalysatoren erhaltenen Benzine niedriger, ihr Aromaten- und Paraffingehalt höher, ihre Stabilität höher, und ihre Oktanzahl identisch oder größer als bei Verwendung der üblichen Katalysatoren [2, 20, 25, 26]. In der C<sub>4</sub> Fraktion ist im allgemeinen das Ansteigen der Isobutanmenge erwähnenswert [2, 26], beim leichten Heizöl steigt im allgemeinen der Aromatengehalt an, während dementsprechend der Anilinpunkt und die Dichte herabgesetzt werden [2, 26].

An der Herstellung von Krack-Katalysatoren auf Molekularsieb-Basis sind die größten amerikanischen Katalysator-Erzeugungsfirmen beteiligt. Die bekanntesten Katalysatortypen sowie ihre Hersteller sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Die wichtigsten Krack-Katalysatoren auf Molekularsieb-Basis

Entwickelnde Firma	Benennung des Katalysators	Ausföhrungsart der Verwendung	
		Wander-schicht	Fluid
Socony Mobil Oil Co.	Durabead-5	+	
	D-5		+
Houdry Process and Chemical Co.	HZ-1	+	
Esso Research and Engng. Co.	3 B		+
Davison Chem. Div. of W. R. Grace and Co.	XZ-15		+
	XZ-25		+
American Cynamid Co.	TS-150		+
Filtrol Corp.	800		+
	810	+	

Über die chemische Zusammensetzung der Molekularsieb-Krack-Katalysatoren wurden keine Daten veröffentlicht. Die einzige Ausnahme ist Durabead-5, dessen Wirkstoff bekanntlich aus einer kombinierten H—Ca—Mn—seltene Erde-Kationform des X Zeoliths (Faujasits) besteht [16]. Die Rolle der seltenen Erden wird im allgemeinen bei den neuen Katalysatoren als sehr wesentlich betrachtet [4, 5, 16], wobei der Wasserstoffionengehalt höchstens 40 Prozent des Kationengehalts betragen kann [5].

Die marktgängigen Formen der neuen Katalysatoren enthalten überraschend wenig Zeolith. Ihr Zeolithgehalt ist weniger als 20% und kann sogar unterhalb 10% liegen [16]. Der Interesse halber soll hier erwähnt werden, daß die Katalysatoren der Firma Filtrol laut allgemeiner Vermutung [3, 24] auf natürliche Zeolith-Basis aufgebaut sind, und dementsprechend ist ihr Preis, etwa 400 Dollar/Tonne, relativ mäßig [5].

#### *Krack-Eigenschaften der verschiedenen Zeolitharten bzw. Zeolithformen*

Auf Grund von wissenschaftlichen Arbeiten, die sich mit den Krack-Eigenschaften der Zeolithe bzw. ihrer verschiedenen Formen befassen, kann festgestellt werden, daß aus Zeolithen Substanzen mit sehr verschiedener Krack-Aktivität erhalten werden können. Im Falle des X Zeoliths ist z. B. bereits die Natrium-Form (13X) aktiver als die konventionellen Aluminiumsilikat-

Katalysatoren [15], und die Aktivität wird durch die Einführung mehrwertiger Ionen noch weiter gesteigert [13, 15, 16, 18, 27, 28]. Die meisten Zeolithe weisen vor allem in Wasserstoff-Form, ferner in Calcium-, Magnesium- oder seltene Erden-Form, außerdem in ihren kombinierten, außer seltene Erden auch Wasserstoff enthaltenden Formen eine maximale Aktivität auf [14, 16, 18]. Bei Y Zeolithen ist die Aktivitätsreihenfolge einiger kationischer Formen wie folgt [13, 29]:



Entlang der Alkalimetall-Reihe besitzt bei X Zeolithen die Lithium-Form die höchste Aktivität [30]. Im Falle von X und Y Zeolithe identischer Struktur ist der Y Typ von größerem Si/Al Verhältnis der aktivere [13]. Die Änderung der Aktivität mit dem Entkationierungsmaß ist nicht proportional [10].

Die Änderung des Kationengehaltes bringt bei X und Y Zeolithen auch eine Änderung der Produktenverteilung mit sich. Unter den mit der Natriumform erhaltenen Produkten befinden sich nämlich praktisch keine Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten [13, 15], während sich mit den mehrwertigen kationischen und Wasserstoff-Formen, ähnlich wie im Falle der amorphen Aluminiumsilikate, eine beträchtliche Produktenmenge mit verzweigter Kette bildet [13, 15, 18]. Eben deshalb ist man im allgemeinen der Ansicht, daß sich die Krack-Reaktion an Zeolithen in mehrwertiger Kationenform oder Wasserstoffionen- (entkationisierter) Form nach dem Carbonium-Ion-Mechanismus abspielt [13, 14, 15, 18], während im Falle der Natriumform des X Zeoliths FRILETTE und Mitarb. [15] einen Radikalmechanismus annehmen.

Die Verteilung der an Zeolithen erhaltenen Produkte ist auch von der Krack-Aktivität der Zeolith-Formen abhängig. Im Falle der aktivsten Formen, die auch bei überraschend niedrigen Temperaturen von etwa 200 °C wirksam sind, bilden sich nämlich stets gesättigtere, und in anwachsendem Maße verzweigte Ketten enthaltende Produkte [18, 28]. Die erwähnte hervorragend hohe Aktivität gewisser Zeolithformen gestattet auch das Kracken leichter Kohlenwasserstoffe (Pentane, Butane) [18, 31].

In der Untersuchung der Krack-Aktivität verschiedener Zeolithe beobachteten zahlreiche Forscher auch besondere selektive Wirkungen, die durch die Molekularsieb-Eigenschaften bedingt sind. Es ergeben sich derart Möglichkeiten im Falle von A Zeolith, ferner Chabasit, Gmelinit und Offretit zur selektiven Krackung von n-Kohlenwasserstoffen in Gegenwart anderer Kohlenwasserstoffe [11, 12, 18], wobei an diesen Zeolithen ausschließlich geradkettige Produkte gebildet werden. Unter anderem beweist auch diese allein stehende Selektivität, daß in Zeolithen die für den katalytischen Effekt

verantwortlichen Aktivstellen in den inneren Hohlräumen der Kristalle vorliegen [9, 11, 12, 13].

### Alkylierung an Zeolith-Katalysatoren

Dem Kracken ähnlich ist Alkylieren ein katalytisches Verfahren von großer wirtschaftlicher Bedeutung, unter dessen Produkte sich solche wichtige und in großen Mengen verwendete Stoffe befinden, wie z. B. alkylierte Benzine, Äthylbenzol, Dodecylbenzol, ferner zahlreiche, wenn auch in kleinerem Volumen erzeugte, jedoch nicht weniger wichtige, in der organischen Synthese verwendete Zwischenprodukte.

In den Alkylierungsverfahren werden meistens Protonsäuren (Schwefelsäure, Fluorwasserstoff, Phosphorsäure) mit oder ohne Träger, sowie Lewis-Säure-Kombinationen (Aluminiumchlorid—Salzsäure, Bortrifluorid—Wasser) als Katalysatoren verwendet. Obzwar diese Stoffe wirksame Katalysatoren sind, bringt ihre Verwendung schwere Korrosionsprobleme mit sich. Mit indifferenten Stoffen, z. B. mit amorphen Aluminiumsilikat-Krack-Katalysatoren konnten bisher Alkylierungsreaktionen nur bei unvorteilhaft hohen Temperaturen vorgenommen werden, wobei mit vielerlei Nebenreaktionen und einer schnellen Katalysator-Alterung gerechnet werden muß.

Die alkylierende Aktivität der Zeolithe wurde früh erkannt. In der Literatur wird sie bereits 1962 erwähnt [32], und 1964 macht die Firma Linde die Herstellung von Alkylierungskatalysatoren auf Molekularsieb-Basis bekannt [33, 34]. Über die Alkylierungseigenschaften der verschiedenen Zeolith-Formen wird durch die Forscher der den Durabead-5 Krack-Katalysator entwickelnden Socony Mobil Oil Co. [35, 36], die Fachmänner der Firma Linde [29, 37], ferner durch MINATSCHEW und Mitarb. [38, 39, 40] berichtet.

Laut Versuchserfahrungen besitzen viele Zeolithe bzw. Zeolith-Formen eine alkylierende Aktivität. Bis zur Zeit wiesen die X Zeolithe in seltene Erden-Formen, ferner die HY Zeolithe die größte Aktivität auf [36]. An diesen Zeolithen kann die Alkylierung der einfacheren Aromaten (Benzol, Phenol, Thiophen) mit verschiedenen Olefinen, Alkoholen und Alkylhalogeniden in der Flüssigkeitsphase, ferner die Transalkylierung der Polyäthylbenzole bei 150—230 °C vorgenommen werden. An der seltene Erdenform des X Zeoliths sind z. B. die günstigsten Bedingungen der Reaktion zwischen Benzol und Äthylen:

Druck: 35 atü  
Molverhältnis Benzol—Äthylen: 5  
Temperatur: 204 °C  
Raumgeschwindigkeit: 4  
Konversion: 100%  
Äthylbenzol im Produkt: 80%

Während eines 35 tägigen Betriebs fiel das Äthylbenzol-Ausbringen auf 50% zurück. Der Überdruck wird zur Aufrechterhaltung der Flüssigkeitsphase benötigt.

Laut Untersuchungen ist die Aktivität der Zeolith-Katalysatoren auch in der Dampfphase ziemlich hoch [36], doch ist dabei die Alterung viel schneller, und es ergibt sich eine Lebensdauer von nur einigen Stunden. Ein seltene Erde—X (im weiteren REX) Katalysator gewährleistete z. B. in der Dampfphase bei 177 °C, atmosphärischem Druck, einer Raumgeschwindigkeit von 12 und einem Benzol : Äthylen-Molverhältnis 12 ein Äthylbenzol-Ausbringen von höchstens 60%. Es soll erwähnt werden, daß die Aktivität des amorphen Aluminiumsilikat-Krack-Katalysators bei dieser Temperatur nur 5% der REX-Aktivität betrug.

Die Alkylierungs-Aktivität der Molekularsiebe wird laut übereinstimmender Befunde amerikanischer und sowjetischer Forscher durch den Natriumgehalt ungünstig beeinflusst [36, 38]. VENUTO und Mitarb. [36] schreiben die hervorragende Aktivität der REX-Substanz ihrem kleinen Natriumgehalt zu. Wenn z. B. der Natriumgehalt des REX-Katalysators von 0,22 Gew.% zu 0,79 Gew.% anstieg, fiel die alkylierende Aktivität auf 55% des Originalwertes zurück.

Wider Erwarten weist die Calcium-Form des X Zeoliths in der Alkylierung keine hervorragende Aktivität auf [36]; dabei unternahmen die sowjetischen Forscher den überwiegenden Teil ihrer Versuche eben mit Substanzen in Calcium-Form (CaY, CaX). Vermutlich ist es dieser Tatsache zuzuschreiben, daß die einzelnen Reaktionen nur bei 250 °C oder noch höheren Temperaturen erfolgreich zu realisieren waren.

Einige Befunde der systematischen Untersuchungen der sowjetischen Forscher, welche die bei der Firma Linde in anderer Beziehung (z. B. bei der Isomerisierung, siehe später) gesammelten experimentellen Erfahrungen bestätigen, verdienen jedoch besondere Erwähnung. Die von der Firma Linde für Zeolithe ausgearbeitete spezielle Theorie der Katalyse ist nämlich auf diese Erfahrungen aufgebaut.

MINATSCHEW und Mitarb. [39] beobachteten auch, unter anderem, daß die katalytische (alkylierende) Aktivität der Zeolithe von Faujasit-Struktur mit dem Anwachsen des Si/Al-Verhältnisses anwächst, ferner daß beim Austauschen des Natriums auf Calcium die Erhöhung der Aktivität dem Fortschreiten des Ionenaustausches nicht proportional ist [38]. Diese letztere Erscheinung wurde auch von den sowjetischen Forschern durch die Existenz verschiedener kationischer Stellen gedeutet. Gleichzeitig zeigten ihre Erfahrungen, daß die alkylierende Aktivität der Erdalkalimetall-Formen des X Zeoliths mit jener Reihenfolge übereinstimmt, welche im vorangehenden Abschnitt auf Grund der Daten der Firma Linde für die Crack-Aktivität angegeben wurde [29, 38].

Nach der einheitlichen Meinung sowjetischer und amerikanischer Forscher befinden sich die alkylierenden Zentren der Zeolithe in deren inneren Poren [36, 39]. Dementsprechend machen z. B. MINATSCHEW und Mitarb. die engen Poren für die kleine Aktivität des Calcium-Mordenits verantwortlich, und dieselbe Erklärung wird auch von den Forschern der Socony Mobil Oil Co. für die verhältnismäßig niedrige Aktivität z. B. des H-Mordenits gegeben. Den Zeolith-Formen mit hoher Alkylierungsaktivität schreiben die amerikanischen Forscher einen stark sauren Charakter zu [35, 36].

Tabelle 2  
Alkylierung von Benzol mit Propylen

Versuchsumstände	Katalysator	
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Silikagel	SK-500
Temperatur, °C	210—260	130—140
Druck, kp/cm <sup>2</sup>	20— 22	7
Benzol Raumgeschwindigkeit		
$\frac{\text{g}}{\text{g(Kat)} \cdot \text{h}}$	2— 3,5	5— 10
Molverhältnis (Benzol : Propylen)	3— 10	6
Umgesetztes Propylen, %	90— 95	94— 85

In Tabelle 2 sind die experimentellen Umstände der Alkylierung von Benzol mit Propylen über einen üblichen phosphorsauren Silikagel-Katalysator, bzw. über den von der Firma Linde auf Molekularsieb-Basis ausgearbeiteten Alkylier-Katalysator von Bezeichnung SK—500 angeführt. Wie ersichtlich, gewährleistet dieser Molekularsieb-Katalysator selbst unter wesentlich milderen Bedingungen eine günstigere Umwandlung.

In den Untersuchungen der mit Zeolithen erhaltenen Alkylierungsprodukte wurde bei Polyalkylprodukten eine ortho- bzw. para-Orientierung beobachtet. Die Verteilung der Isomere weist darauf hin, daß die Zeolith-Poren keine besondere orientierende Wirkung ausüben. Bei einer Alkylierung mit Alkyliermitteln, die mehr als 3 Kohlenstoffatome enthalten, fand man eine im Falle von Lewis-Säuren typische Arylalkan-Isomerverteilung [36].

Die Alterung der Alkylierungskatalysatoren deutet man durch die Bildung von Polymerprodukten [35]. Nach MINATSCHEW und Mitarb. [40] findet bei der Alkylierung mit Alkoholen als erster Schritt die Dehydratation des Alkohols statt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß auf Grund der veröffentlichten Versuchsergebnisse wirksame heterogene Alkylierungskatalysa-

toren auf Zeolith-Basis hergestellt werden können. Mit Hilfe dieser Katalysatoren können die Reaktionen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen vorgenommen werden, als dies mit den bisher bekannten nicht korrosiven Kontaktstoffen möglich war.

### Die Polymerisation von Olefinen an Zeolithen

Die Polymerisierung von Olefinen (Buten-Isomeren) in Gegenwart von natürlichem Chabasit wurde von BARRER [41] bereits in der ersten Hälfte der vierziger Jahre beobachtet. Andere Forscher [35, 39, 40] beobachteten eine ähnliche Wirkung der synthetischen Zeolithe bei der Alkylierung mit Olefinen, und wie bereits erwähnt, deuteten sie dabei auch die Alterung der Katalysatoren durch die Bildung polymerer Produkte. Die polymerisierende Aktivität der Handelsformen der bekanntesten Linde-Molekularsiebe 3A, 4A, 5A, 10X, 13X wurden von NORTON eingehend studiert [42, 43].

NORTON fand für die Aktivität der obigen Molekularsiebe die folgende Reihenfolge:

$$10X > 13X > 5A > 5P > 4A > 3A = 0.$$

Die Symbole bedeuten Molekularsieb-Formen mit dem üblichen Bindemittelgehalt, mit Ausnahme von 5P, welches den bindemittelfreien Wirkstoff des Molekularsiebes 5A bezeichnet.

Die Reaktionsbereitschaft der Olefine gestaltete sich in derselben Weise, wie es für mit Säuren katalysierbaren ionischen Polymerisationen üblich ist:

$$\text{Isobuten} > \text{Propen} > \text{Äthylen}$$

und die Produkte waren den an phosphorsaurem Silikagel erhaltbaren Produkten sehr ähnlich. Bei der Propen-Polymerisation bildeten sich z. B. überwiegend Olefine mit 6, 9 und 12 Kohlenstoffatome enthaltenden verzweigten Ketten. Diese experimentellen Befunde können mit der in wäßrigem Medium zu beobachtenden bekannten basischen Reaktion der betreffenden Zeolithe nicht in Einklang gebracht werden.

Im Laufe der Untersuchung des sauren bzw. basischen Charakters der obigen Zeolithe fand jedoch NORTON, daß diese mit Ausnahme von 3A nach Erhitzen auf 200 °C in wasserfreiem Benzol mit Dimethylaminoazobenzol und anderen Indikatoren sauer reagieren, und ihre Acidität mit n-Butylamin gut titriert werden kann. Dabei weicht die unten angegebene beobachtete Reihenfolge der Acidität ein wenig von der der Aktivität ab:

$$13X > 10X > 5A > 4A > 3A.$$

Das verwendete Titrationsverfahren ist nach Norton im Falle der Proben 3A und 4A wegen der engen Porendimensionen nur zum Nachweis der Ober-

flächen-Acidität geeignet, während bei den anderen Proben die Oberflächen- und die interkristalline Aciditäten zusammen gemessen werden können.

Aus den Versuchsergebnissen zieht der Verfasser die Schlußfolgerung, daß die Polymerisationsreaktionen im Falle der Proben 4A und 5A nur an den äußeren Flächen der Zeolith-Kristalle bzw. an der Oberfläche des Bindemittels verlaufen, während im Falle der Proben 10X und 13X auch in den Poren eine Reaktion stattfindet.

Die beobachtete katalytische Aktivität der obigen Zeolith-Adsorbentien bleibt selbst im Falle der aktivsten Probe 10X hinter der der amorphen Aluminiumsilikat-Katalysatoren zurück. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß diese Feststellung für andere, speziell für katalytische Zwecke bereite, stärker saure Proben nicht stichhaltig ist.

### Zusammenfassung

In dieser zweiten Mitteilung ihrer Artikelreihe berichten die Verfasser über die Rolle, Bedeutung und Anwendbarkeit der Zeolith-Molekularsieb-Katalysatoren auf dem Gebiet der katalytischen Krackung, der Alkylierung und der Polymerisation von Olefinen.

### Literatur

1. SZEBÉNYI, I., GÖRÖG, É., KLOPP, G., SÜTÖ, J.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* **13**, 9 (1969).
2. ELLIOTT, K. M., EASTWOOD, S. C.: *Oil Gas J.* **60**, 23, 142 (1962).
3. *Oil Gas J.* **62**, 15, 52 (1964).
4. STORMONT, D. H.: *Oil Gas J.* **62**, 47, 50 (1964).
5. STORMONT, D. H.: *Oil Gas J.* **62**, 33, 78 (1964).
6. BAILEY, W. A., MORSE, N. L.: *Oil Gas J.* **64**, 11, 110 (1966).
7. *Oil Gas J.* **65**, 16, 161 (1967).
8. *Oil Gas J.* **65**, 22, 91 (1967).
9. WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J.: *J. Phys. Chem.* **64**, 382 (1960).
10. TURKEVICH, J., NOZAKI, F., STAMIREN, D. N.: *Proc. 3rd. Intern. Congr. Catalysis, Sec. I.*, p. 586. Amsterdam, 1964.
11. WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J., MAATMAN, R. W., MOWER, E. B.: *J. of Catalysis* **1**, 307 (1952).
12. WEISZ, P. B.: *Erdöl u. Kohle* **18**, 525 (1965).
13. PICKERT, P. E., RABO, J. A., DEMPSEY, E., SCHOMAKER, V.: *Proc. 3rd. Intern. Congr. Catalysis, Sec. I.*, p. 714, Amsterdam, 1964.
14. KEOUGH, A. H.: *Los Angeles Meeting of the Div. of Petroleum Chem. Am. Chem. Soc.* 1963.
15. FRILETTE, V. J., WEISZ, P. B., GOLDEN, R. L.: *J. of Catalysis* **1**, 301 (1962).
16. PLANK, C. J., ROSINSKI, E. J., HAWTHORNE, W. P.: *IEC. Product Res. and Development* **3**, 3, 165 (1964).
17. WEISZ, P. B., MIALE, J. N.: *J. of Catalysis* **4**, 527 (1965).
18. MIALE, J. N., CHEN, N. Y., WEISZ, P. B.: *J. of Catalysis* **6**, 278 (1966).
19. STORMONT, D. H.: *Oil Gas J.* **66**, 14, 104 (1968).
20. DEMMEL, E. J., PERRELLA, A. V., STOVER, W. A., SHAMBAUGH, J. P.: *Hydrocarbon Processing* **45**, 5, 145 (1966).
21. BAKER, R. W., BLAZEK, J. J., MAHER, P. K., CLAPETTA, F. G., EVANS, R. E.: *Oil Gas J.* **62**, 18, 78 (1964).
22. EVANS, L. P., HART, J. A., JOHNSON, E. L., MALIN, R. T.: *Oil Gas J.* **61**, No 36, 106 (1963).
23. ASHWILL, R. E., CROSS, W. J., SCHWINT, J. A.: *Oil Gas J.* **64**, 27, 114 (1966).
24. *Oil Gas J.* **62**, 47, 40 (1964).

25. EASTWOOD, S. C., DREW, R. D., HARTZELL, F. D.: *Oil Gas J.* **60**, 44, 152 (1962).
26. VOORHIES, A., KIMBERLIN, C. N., SMITH, W. M.: *Oil Gas J.* **62**, 20 108 (1964).
27. SCHWAB, G. M., SIEB, R.: *Naturforschung*, **18a**, 164 (1963).
28. FRILETTE, V. J., RUBIN, K. M.: *J. of Catalysis* **4**, 310 (1965).
29. GÜLLER, S.: *Chimia*, **21**, 295 (1967).
30. GALIĆ, P. N., GOLUBČENKO, J. T., GUTYRJA, A. A., ILIN, NEUMARK, J. E.: *Ukr. Him. Zh.*, **31**, 1117 (1965).
31. MILLER, R.: *Chemical Week* **95**, 20, 78 (1964).
32. *Chem. and Eng. News*, 1962. März. 12, p. 52.
33. *Oil Gas J.* **62**, 45, 118 (1964).
34. *Chemical Engineering*, **71**, 26, 52 (1964).
35. VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A., LANDIS, P. S.: *J. of Catalysis*, **5**, 484 (1966).
36. VENUTO, P. B., HAMILTON, L. A., LANDIS, P. S., WISE, J. J.: *J. of Catalysis*, **4**, 81 (1966).
37. *Chem. Eng. Progr.*, **63**, 9, 84 (1967).
38. MINAČEV, H. M., ISAKOV, J. I., GARANIN, V. I.: *Neftehimija* **6**, 53 (1966).
39. MINAČEV, H. M., ISAKOV, J. I., GARANIN, V. I., PICUSOVA L. I.: *Neftehimija* **5**, 676 (1965).
40. MINAČEV, H. M., ISAKOV, J. I., GARANIN, V. I., PICUSOVA, L. I., VITUHINA, A. S.: *Neftehimija* **6**, 47 (1966).
41. BARRER, R. M.: *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **64**, No. 5. 133 (1945).
42. NORTON, C. J.: *Chem. and Ind.* No. 6. 258 (1962).
43. NORTON, C. J.: *IEC. Process Des. and Development* **3**, 230 (1964).

Doz. Dr. Imre SZEBÉNYI	} Budapest XI., Budafoki út 8. Ungarn
Dipl. Ing. Gábor KLOPP	
Dipl. Ing. Éva GÖRÖC-KOCSIS	

## Spektromom 190 R

The application of the double beam recording UV spectrophotometer type SPEKTROMOM 190 R extends to the field of research as well as of industrial measurements.

The apparatus which is the new member of the MOM spectrophotometer family has been designed under consideration of the technical world standard. With this, the choice of ultraviolet spectrophotometers has been enlarged.

The spectrophotometer built up to the most up to date optical and electronic parts is apt to perform molecular structure researches of organic materials, to examine chemical reaction processes, to execute polymerization tests, turbidimetric and fluoremitric measurements etc.

The apparatus means a great help to the qualitative and quantitative analyses of organic compounds in the industry, to the processes control to the quality control of manufacturing to the identification of materials.

Besides the above said it can be successfully applied in the university education too.

### *General characteristics*

In the laboratory practice there exists an urging need of automatic and semiautomatic instruments at the actual state of instrumentation furnishing. The primary view-point of these instruments is to keep — after the laboratory preparatory work which requires considerable time — the measuring results of the sample in hand without any human occupation as a recorded, storable and identifiable obtainment at any time.

The apparatus is a double beam ultraviolet automatic recording spectrophotometer supplied with a "suprasil" quartz prism dispersive element and its measuring range extends from 190 nm up to 700 nm.

The recording takes place in two stages in succession on separate charts, i.e. from 190

nm up to 400 nm and from 320 nm up to 700 nm spectral ranges.

The apparatus is supplied with a deuterium and iodide lamp. The beam leaving the monochromator is separated by a two sector rotary mirror and one of them directed onto the sample and the other onto the reference material, both being placed in the sample area. The two beams passing through the sample area are projected onto the detector, i.e. photomultiplier by a system of mirrors. On the photomultiplier, due to the unbalanced energies of the two beams, a series of a.c. voltage pulses were produced until their compensation. The displacement of the recording pen coupled to the compensating mechanism — an optical compensation — is proportional to the energy absorbed by the sample and it records automatically the transmission percentage as a linear function of the wavelength on a moving chart.

The recording mechanism may be adjusted to two speeds: it renders possible a 2 and an 8 minutes recording.

The energy level, i.e. the slit mechanism serving to regulate it, may be adjusted to a desired value depending on the energy relations of the recording and the desired resolution. To keep the operator informed, the millimeter value of the slit width may be read on the counting mechanism placed on the front panel of the apparatus.

The applicability of the apparatus is extended by the measurement possibilities at a constant wavelength. Thus the transmission variation of materials altering in the time, e. g. the recording of reaction kinetical tests may be effected on the same wavelength.

\*

Hungarian Optical Works  
Budapest, 114. POB. 52.