

2810 - 30/6.01 - 1

000030

Katalytische Aromatisierung aliphatischer
Kohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung einheitlicher, aus dem synthetischen Benzin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff abgetrennter Paraffine und Olefine.

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Würde eines
D o k t o r - I n g e n i e u r s
der Technischen Hochschule
zu Aachen.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a. d. Ruhr

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Alfred C o e n e n
aus Rheydt.

0000074

Berichterstatter : Prof. Dr. Lipp

Mitberichterstatter : Prof. Dr. Lauris

Tag der mündlichen Prüfung : 25. Juli 1941

000405

M e i n e n E l t e r n
i n D a n k b a r k e i t g e w i d m e t .

000005

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Franz F i s c h e r in der Zeit von Oktober 1938 bis April 1941 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung zu Mülheim/Ruhr mit Mitteln des Instituts ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Geh.Reg.-Rat Prof. Dr. Franz F i s c h e r bin ich für das meiner Arbeit stets bewiesene Interesse zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Abteilungsvorsteher Dr. Herbert K o c h möchte ich an dieser Stelle für die mir erteilten wertvollen Ratschläge und die bei der Durchführung der Arbeit gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Auch den Angehörigen der Instituts-Werkstätten, die die im Laufe der Arbeit benötigten Apparaturen anfertigten, sei hier für ihre Mitarbeit herzlich gedankt.

Inhaltsübersicht:

	Seite
I. Einleitung	1
II. Schrifttumsübersicht	2
III. Ziel der Arbeit	27
IV. Reindarstellung einheitlicher Kohlenwasserstoffe und die dabei verwandten Vorrichtungen und Methoden	28
A. Vorrichtungen zur Zerlegung des synthetischen Benzins	28
1. Fraktionierkolonnen für analytische Zwecke ..	30
2. Füllkörperkolonne	31
3. Rotationskolonne	36
B. Herstellung einheitlicher Kohlenwasserstoffe ..	48
1. Abtrennung und Isolierung von einheitlichen C ₈ - und C ₉ -Olefinen aus dem Kogasin	49
2. Synthese des 2-Methylhepten-2 und -3 und des 2-Methylheptan	62
3. Isolierung von einheitlichen C ₇ -, C ₈ - und C ₉ -Paraffinen aus dem Kogasin	79
V. Aromatisierungsversuche mit einheitlichen Kohlen- wasserstoffen	81
A. Aromatisierung von n-Heptan bei wechselnden Temperaturen	82
1. Über Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren ..	82
(Berechnung des Gleichgewichts : $C_7H_{16} \rightleftharpoons C_7H_8 + 4 H_2$)	89
2. Über Chromoxyd- und Chromsulfid-Katalysatoren im Kreislauf	94
3. Über Kontakten aus Chromoxyd mit Nickel- und Kupferzusätzen im Kreislauf	105
B. Aromatisierung von n-Heptan unter besonderen Versuchsbedingungen	115
1. Unter vermindertem Druck bei 400° über einem Kupfer-Chromoxyd-Katalysator	115
2. Im Autoclaven bei 300° über einem Kupfer- Chromoxyd-Katalysator	120
3. Mit Kohlendioxyd als Trägergas bei 400° über einem Nickel-Chromoxyd-Katalysator	121

C.	Einfluß der Berührungsdauer auf die Aromatisierung von n-Hexan und n-Heptan über Chromoxyd bei 400°	125
	(Isolierung und Analyse der aus n-Heptan gebildeten Heptene)	128
D.	Aromatisierungsversuche mit verschiedenen einheitlichen Kohlenwasserstoffen	129
1.	Aromatisierung der einheitlichen Normalparaffine C ₆ bis C ₉ bei 400° über einem Nickel-Chromoxyd-Katalysator im Kreislauf	130
2.	Aromatisierung einheitlicher Paraffine und Olefine C ₆ bis C ₉ und des Methylcyclohexans über Chromoxyd bei 400° und einmaligem Durchsatz	134
E.	Aromatisierung von größeren Mengen n-Heptan über Chromoxyd bei 400° im Kreislauf und Isolierung reinsten Toluols	141
VI.	Zusammenfassung	142
VII.	Schrifttum.	

000009

I. Einleitung.

Aromatische Kohlenwasserstoffe stellen die Ausgangsstoffe für viele Erzeugnisse der chemischen Industrie dar, und soweit sie im Bereich der Vergaserkraftstoffe siedeln, besitzen sie ausgezeichnete motorische Eigenschaften. Dem Toluol im besonderen kommt im Hinblick auf die Sprengstofftechnik eine grosse Bedeutung zu.

Diese aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden bisher fast ausschliesslich aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Da dessen Anfall von der Nachfrage nach den übrigen Produkten der Kohleverkokung, im besonderen dem Steinkohlenkoks, abhängt, hat man sich schon frühzeitig um die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe, namentlich des Benzols und seiner Homologen, auf anderem Wege bemüht. Ausser der Aufarbeitung aromatenreicher Erdöle und der aromatisierenden Druckhydrierung der Kohle bestand die Möglichkeit, durch eine thermische Behandlung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu flüssigen Aromaten zu kommen.

Aus dem Unterschied in der Zusammensetzung des Hoch- und Tieftemperaturteeres hatte man gelernt, dass das Auftreten von aromatischen Kohlenwasserstoffen, entsprechend ihrer negativen Bildungswärme aus den Elementen bei Raumtemperatur, durch hohe Temperaturen begünstigt wird. B e r t h e l o t (1) gelang es, aus Äthylen, das er durch glühende Glas- oder Porzellanrohre schickte, ein flüssiges Reaktionsprodukt zu gewinnen, in dem u.a. Benzol, Styrol

000010

und Naphtalin enthalten waren. Aus Methan lässt sich ebenfalls, wie Franz F i s c h e r und H. P i c h l e r (2) gezeigt haben, bei 1000 bis 1200° ein aromatenreiches Reaktionsprodukt gewinnen, wenn man ganz bestimmte Versuchsbedingungen einhält. Auch die höheren gasförmigen Homologen des Methans können durch eine solche rein thermische Behandlung bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen in flüssige, vorwiegend aromatische Produkte übergeführt werden. Bei diesen Umsetzungen stehen die Endprodukte bezüglich ihrer Struktur in keinem klaren Zusammenhang mit den Ausgangsstoffen. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe reagieren in noch ungeklärter Reaktion, wahrscheinlich über Spaltstücke, z.B. CH -, CH_2 -, CH_3 -Radikale.

II. Schrifttumsübersicht über die katalytische Aromatisierung

In den letzten Jahren hat das Verfahren der katalytischen Umformung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in solche aromatischer Struktur eine immer stärkere Beachtung gefunden. Im Gegensatz zu den rein thermischen Umwandlungen bei hoher Temperatur führt diese katalysierte Umformung aliphatischer Kohlenwasserstoffe bei wesentlich tieferen Temperaturen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen mit gleichem Kohlenstoffskelett. Ein kurzer Bericht über den Stand der diesbezüglichen Untersuchungen bis zum Jahresende 1938 wurde von H. K o c h (3) gegeben und dabei auch über eigene Versuchsergebnisse, die mit Kogasinfraktionen erzielt worden waren, berichtet.

000011

In der genannten Veröffentlichung wurde besonders auf zwei italienische Patente der Universal Oil Products Co. Bezug genommen. Diese Patente behandeln ein Verfahren, nach dem aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens 6 C-Atomen bei einer Aufenthaltsdauer von 6 bis 50 Sekunden und Temperaturen zwischen 400 und 700° über Katalysatoren ohne nennenswerte Nebenreaktionen in Aromaten übergeführt werden können. Die Katalysatoren bestehen in der Hauptsache aus einem wenig aktivem Träger, dem zwei bis fünf Gew. % hochaktiver Verbindungen der 5. und 6. Nebengruppe des periodischen Systems zugesetzt sind. Als Träger werden Al_2O_3 und MgO , als hochaktive Verbindungen die Oxyde des Chroms, Vanadiums, Molybdäns, Wolframs und Urans genannt. Bei einmaligem Überleiten sollen Ausbeuten von 45 bis 50 % an Benzol bzw. Toluol zu erhalten sein. Durch Fraktionieren und erneutes Überleiten kann im Falle der gesättigten Aliphaten die Ausbeute auf 75 bis 80 % gesteigert werden, während die geradkettigen Olefine bei mehrmaligem Überleiten sogar Ausbeuten von 85 bis 90 % ergeben. Die Kontakte werden im Laufe des Betriebes durch Abscheidung von Kohlenstoff oder höhermolekularen Kohlenwasserstoffen ziemlich rasch inaktiv. Durch Überleiten eines oxydierenden Gases, im besonderen von Luft, kann die Wirksamkeit wieder hergestellt werden.

Aus dem Laboratorium der U.O.P.Co. veröffentlichten später G r o s s e , M o r e l l und M a t t o x (4) nähere Einzelheiten über Versuche mit den eben genannten Katalysatoren. Aus den hier mitgeteilten Versuchswerten über die Aromatisierung von n-Heptan über einem Chrom-

000012

Aluminium-Kontakt (6 Atom % Cr_2O_3 bezogen auf Al_2O_3) ist allerdings zu ersehen, dass die Ausbeuten nicht die in den Patentschriften genannten überaus günstigen Werte erreichen. Grösste Aktivität wiesen Mehrstoffkatalysatoren auf, am aktivsten war ein V - Cr - Mo-Kontakt auf Al_2O_3 -Träger. Bei den Versuchstemperaturen von 500 bis 550° traten beträchtliche Mengen an Krackprodukten auf.

Es mag erwähnt sein, dass die amerikanischen Autoren in dieser Arbeit die Priorität für das Auffinden der katalytischen Cyclisierungsreaktion für sich in Anspruch nehmen und darauf hinweisen, dass durch langwierige Verhandlungen mit dem Verteidigungsministerium der U.S.A. sich die Veröffentlichung der Versuchsergebnisse länger hinauszögerte. Infolgedessen hätten einige russische Veröffentlichungen früher erscheinen können.

Aus den genannten Patentschriften geht hervor, dass ~~durch eine Herausnahme des bereits gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffes aus den Reaktionsprodukten vor dem erneuten Überleiten die Aromatenausbeute erhöht werden kann.~~ Diese Tatsache lässt sich durch die Annahme erklären, dass es sich bei der katalytischen Aromatisierung um eine Gleichgewichtsreaktion etwa nach der Formelgleichung :



handelt. Es ist allerdings nicht möglich, so wie es P i t k e t h l y und S t e i n e r (5) versuchten, vom Toluol ausgehend das Gleichgewicht über dem Kontakt sich einstellen zu lassen. Dabei ist aber zu bedenken, dass das Gleichgewicht erst bei tieferer Temperatur (etwa 200°) auf der linken Seite liegt und die Wirksamkeit der Kontakte

000013

in diesem Temperaturgebiet noch nicht ausreichend ist, um das Gleichgewicht zu katalysieren. Dass die Umkehrung der Aromatisierung an und für sich möglich ist, wenn auch erst unter stark erhöhtem Druck, zeigten die im Jahre 1939 veröffentlichten Versuche von P r o k o p e t z (6). Dieser konnte Benzol über einem Molybdänkontakt bei 450° und 200 at Wasserstoff bis zum Isohexan hydrieren. Ferner traten Cyclohexan und eine Reihe von Spaltprodukten auf.

Bei den oben erwähnten russischen Arbeiten, deren erste bereits im Jahre 1936 erschienen, handelt es sich um diejenigen von M o l d a w s k i j , K a m u s h e r und Mitarbeitern sowie um Veröffentlichungen aus dem Z e l i n s k y 'schen Laboratorium in Moskau. Die erstgenannten Autoren (7) verwandten als Aromatisierungskatalysator in der Hauptsache Chromoxyd, das aus Chromsäure mittels Methanol und Schwefelsäure und durch anschliessende Fällung mit verdünntem Ammoniak hergestellt wurde. Nach dem Trocknen bei 100° wurde unter einem Druck von 180 bis 200 at verformt -der Kontakt lag demnach offenbar nicht in Gelform vor- und dann bei 450° im Wasserstoffstrom zugleich getrocknet und reduziert.

Für die Versuche, die mit einem Trägergas durchgeführt wurden, kamen jeweils 40 g Kontaksubstanz zur Anwendung. Es trat stets ein recht beträchtlicher Verlust auf, im Durchschnitt von 50 %, der damit erklärt wird, dass durch die entweichenden Gase grosse Mengen an flüssigen Produkten mitgeführt werden. Bei einer Temperatur von 460 bis 480° konnte ein als n-Octan bezeichnetes Präparat mit den Siedegrenzen 125 und 127° bei einem Durchsatz von 6 ccm

000014

in der Stunde in ein Reaktionsprodukt mit einem Aromatengehalt von 63 % verwandelt werden. Es bestand hauptsächlich aus o-Xylol und enthielt daneben wenig Äthylbenzol, sowie m- und p-Xylol; ausserdem fanden sich 6% Olefine. Unter den gleichen Versuchsbedingungen bildeten sich aus n-Heptan Katalysate mit 26% Aromaten und 8% Olefinen, aus n-Hexan solche mit 17% Aromaten und 10% Olefinen. Bedeutsam erscheint die Feststellung, dass eine Verlängerung der Berührungsdauer die Aromatenausbeute ansteigen und die Olefinausbeute absinken liess. Der Aromatisierung wurde ferner ein Gemisch von Octen-1 und Octen-2 unterworfen. Dieses ergab ein Reaktionsprodukt mit 43% Aromaten und 49% Ungesättigten; aus Di-i-butyl entstand p-Xylol und aus Di-i-amyli Methyl-i-propylbenzol. Bei Verwendung von reinen Ausgangsstoffen war der Katalysator länger wirksam als beim Durchsatz von technischem Benzin. Eine Krackung wurde nicht festgestellt, d.h. der Siedebeginn der Reaktionsprodukte lag nicht unter dem Siedepunkt der Ausgangskohlenwasserstoffe.

Neben Chromoxyd erwies sich noch Molybdänsulfid als wirksamer Aromatisierungskatalysator. Nicht wirksam waren: ZnO , Al_2O_3 , ThO_2 , UO_2 , U_3O_8 , $NiCrO_4$ und Fluoride. Bezüglich des Nickelchromats sei bemerkt, dass daraus bei hoher Temperatur durch Zersetzung eine Verbindung entstehen dürfte, die sich nach unseren eigenen Versuchen auch bei den verhältnismässig hohen Temperaturen des Versuches mit Wasserstoff offenbar nicht zu metallischem Nickel reduzieren lässt. Wahrscheinlich erfolgt Bildung des Chromits oder des Spinells. T h o m a s s e n (8) fand, dass in

000015

dem System NiO-Cr₂O₃ bis 1000° der Spinell die einzige vorkommende Verbindung sei. Um zu einem wirksamen Nickel-Chromoxydkatalysator zu gelangen, muss man einen anderen Weg einschlagen, wie an späterer Stelle näher ausgeführt werden wird.

Über die Fortführung der Arbeiten berichteten Veröffentlichungen derselben russischen Verfasser aus dem Jahre 1937. Unter anderem wurden weitere Katalysatoren in Bezug auf ihre Wirksamkeit bei der Aromatisierung von n-Octan und Cyclohexan geprüft. (9). Glas und Silicagel erwiesen sich als inaktiv, während ZnO, TiO₂, MoO₂, MoS₂ in der obigen Reihenfolge steigende Aktivität aufwiesen. Das Molybdänsulfid zeigte eine nennenswerte Wirksamkeit nur bei Verwendung von verhältnismässig grossen Mengen Kontakt. Eine Inaktivierung der Kontakte kommt angeblich nur durch eine Belegung der Kontaktfläche mit höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zustande. Eine Abscheidung von feinverteiltem Kohlenstoff, dem von amerikanischer Seite ebenfalls eine kontaktschädigende Wirkung zugeschrieben wird, soll sogar katalysierend wirken können. Höhere Temperatur und die damit verbundene Krackung der höhermolekularen Produkte stellt die Aktivität wieder her.

Die Verwendung eines Cr₂O₃-Cr₂S₃-Kontaktes, hergestellt aus Chromsulfat oder -alaun durch Reduktion mit Wasserstoff, für Hydrier-, Dehydrier- und Aromatisierungszwecke wurde später M o l d a w s k y und K a m u s h e r durch das russische Patent Nr. 53 573 vom 20.12.1937 geschützt.

Ebenfalls von russischen Autoren, und zwar von K a r z h e w und Mitarbeitern (10) wurden Untersuchungen

000016

angestellt mit dem Ziel, mit Hilfe der Aromatisierungsreaktion ein Benzol mit guten motorischen Eigenschaften herzustellen. n-Decan ergab ein aromatenreiches Reaktionsprodukt mit den Siedegrenzen 40 und 179°. Verschiedene Fraktionen des sogenannten Synthins, das wahrscheinlich mit dem Kogasin identisch ist, wurden ebenfalls über Aromatisierungskontakte geleitet. Es entstanden 85 bis 90 % an flüssigen Produkten, die eine gute Klopfestigkeit besaßen, neben 10 bis 15 % an gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Reaktionstemperatur betrug 475 bis 550°. Als Katalysatoren kamen Chromoxyd mit verschiedenen Zusätzen auf Aktivkohle zur Anwendung.

Von K a r z h e w und S s o r o k i n (11) wurden in jüngster Zeit auch Aussagen über die Kinetik der n-Heptan-Aromatisierung gemacht und für das Temperaturgebiet zwischen 450 und 500° und einen Druck von 1 ata folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt:

$$\log K = 9,006 - \frac{7834}{T}$$

Im Gegensatz zu den vorgenannten Versuchen, bei denen mit oxydischen Katalysatoren gearbeitet wurde, kamen bei den im Z e l i n s k y -Laboratorium ausgeführten Versuchen Metallkatalysatoren, vorzugsweise Platin auf Aktivkohle zur Verwendung (12,13,14,15). Die Versuche nahmen ihren Ausgang von Beobachtungen über Veränderungen, die Cyclopentan und seine Homologen bei 300 bis 310° über derartigen Kontakten erfahren. Im Wasserstoffstrom entstanden hier Kohlenwasserstoffe der Isoparaffinreihe. Bei späteren Versuchen mit Butyl- und Amylcyclopentan wurden dann neben

000017

den Isoparaffinen auch noch Aromaten gefunden, namentlich, wenn diese Versuche in einer Kohlendioxyd- oder Stickstoffatmosphäre vorgenommen wurden. Die höchste Aromatenausbeute betrug im Falle des 1-Amylcyclopentans 35 %. Später wurden auch Paraffinkohlenwasserstoffe bei einem Durchsatz von vier bis fünf Tropfen in der Minute und einer Temperatur von 305 bis 360° aromatisiert. Aus n-Hexan entstanden 1,7 %, aus 2-Methylhexan 5,4 %, aus 2-Methylheptan 3,5 %, aus 4-Methylheptan 4,0 %, aus 4-Methyloctan 3,6 % und aus n-Octan 10 % Aromaten. Die Kontakte, deren Güte von ihrem Plattingehalt und dazu von der der Aktivkohle abhängt, sollen mehrere Monate ohne Regenerierung verwendungsfähig bleiben. Es wurde gefunden, dass mit steigender C-Zahl und steigendem Verzweigungsgrad des eingesetzten Kohlenwasserstoffes die Aromatenausbeute anstieg. Beachtung verdient der Hinweis, dass unter den flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten Olefine vollständig fehlten.

Später wurden auch andere Katalysatoren in den Rahmen der Untersuchungen einbezogen. Über einem Ni-Al₂O₃-Katalysator konnte Di-1-amyln bei 300 bis 350° zu 25 % in ein Cymol, sogenanntes Allocymen, übergeführt werden (16). Über Chromoxyd ging sek-Butylcyclopentan bei wesentlich höherer Temperatur (425°) in ein Reaktionsprodukt mit 11 bis 13 % Aromaten und 16 bis 18 % Ungesättigten über (17). Gegenüber den von M o l d a w s k i j und Mitarbeitern ausgeführten Versuchen mit Chromkontakten ist die Temperatur von 425° hier bemerkenswert niedrig, die Ausbeuten an Aromaten bewegen sich allerdings dafür auch in mässigen Grenzen.

Von K e m a r e w s k y und R i e s z (18) wurde

000018

ebenfalls ein Ni-Al₂O₃-Katalysator bei 300° zur Aromatisierung verwandt (18). Für n-Octan wird eine Ausbeute von 10% an Toluol angegeben. In den Reaktionsgasen fanden sich Wasserstoff und Methan neben dem als Trägergas verwandten Stickstoff. Daraus wird geschlossen, dass das als Reaktionsprodukt unerwarteterweise festgestellte Toluol sich durch Methanabspaltung aus primär entstandenem Äthylbenzol gebildet habe. Bei der Aromatisierung von n-Decan, wobei ebenfalls mit einem Durchsatz von 4 bis 5 ccm in der Stunde je 40 g Kontakt gearbeitet wurde, konnten 2% Toluol festgestellt werden. Olefine fehlten auch hier unter den flüssigen Reaktionsprodukten.

~~Von T a y l o r und seinen Mitarbeitern wurden aus dem Princeton-Laboratorium (New-Jersey U.S.A.) in den letzten Jahren mehrere Arbeiten über die katalytische Aromatisierung veröffentlicht. Diese entwickelten sich aus Versuchen, die seit mehr als 10 Jahren angestellt wurden mit dem Ziel, eine genauere Kenntnis der Oberflächeneigenschaften der Festkörper zu gewinnen und dadurch Näheres über die heterogene Katalyse aussagen zu können. Da diese Versuche für das Verständnis der katalytischen Aromatisierung wertvolle Aufschlüsse geben können, mögen sie an dieser Stelle eine etwas eingehendere Beachtung finden.~~

T a y l o r (19) machte sich die Erkenntnis von B o d e n s t e i n und L a n g m u i r zu eigen, wonach nur die auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Schichten die eigentliche Reaktionszone darstellen, und stellte fest, dass z.B. bei Metallen die Adsorption durch eine Ungesättigtheit der Oberfläche zustande kommen kann; denn

000019

ein gesättigter Zustand besteht nur im Innern, während die Oberflächenatome nicht mehr vollständig von ihren Nachbaratomen abgesättigt werden können. Bei Metalloxydkatalysatoren liegen in einer Oberfläche zwei verschiedenartige Elemente vor, die jedes für sich katalysierend wirken können. So entwickelt z.B. Aluminiumoxyd dehydrierende und dehydratisierende Eigenschaften, was darauf zurückgeführt wird, dass die Metallionen der Oberfläche den Wasserstoff aktivieren, während die Wasserabspaltung von den Sauerstoffionen ausgehen dürfte. Bei einem Mischkatalysator aus Kupfer und Kupferoxyd wurde die Grenzfläche Cu-CuO für dessen besonders gute Wirksamkeit als massgebend erachtet. Mehrere Jahre später kam I p a t i e f f (20) bezüglich der gesteigerten Aktivität der Mischkatalysatoren zu der gleichen Annahme. Er fand, dass sogar noch Beimengungen an Fremdstoffen, die spektrographisch nicht mehr zu erfassen sind, einen Katalysator merklich verstärken oder schwächen können. B a l a n d i n (21) beobachtete, dass bei der Dehydrierung von Cyclohexan ein Nickel-Aluminiumoxyd-Kontakt sich als weit wirksamer erwies als Nickel auf einem indifferenten Träger, etwa Asbest.

Anknüpfend an die Versuche von B o n h o e f f e r (22) über atomaren Wasserstoff fand auch T a y l o r , dass ausser an der Oberfläche von vielen Metallen auch an verschiedenen Metalloxyden, denen als gebräuchlichen Aromatisierungskatalysatoren im besonderen unsere Aufmerksamkeit gilt, die Vereinigung von Wasserstoffatomen zu -molekülen schneller stattfindet als an indifferenten Oberflächen. Eine Wasserhaut auf den Kontakten wirkte stabilisierend

000020

auf die Wasserstoffatome. Daher dürfte im allgemeinen bei der Katalyse von unter Wasserstoffaustritt verlaufenden Reaktionen die Anwesenheit von Wasser vergiftend auf den Katalysator wirken. Eine Ausnahme bildet Aluminiumoxyd, das nach dem Befund von T a y l o r gegenüber trockenen Wasserstoffatomen indifferent ist und erst mit einem bestimmten Wassergehalt seine katalytischen Eigenschaften entwickelt.

An Metalloberflächen findet schon bei -100° eine Wasserstoffadsorption in nennenswerten Ausmassen statt, während sie bei Metalloxyden erst bei mehreren hundert Grad oberhalb Raumtemperatur merklich wird. Diese Erscheinung wird von T a y l o r damit erklärt, dass bei Metalloxyden die Wasserstoffadsorption selbst einer merklichen Aktivierungsenergie bedarf. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die Wirkung von Promotoren darin gesehen wird, dass sie diese Aktivierungsenergie herabsetzen und damit die Adsorptionsgeschwindigkeit erhöhen. Da die adsorbierten Gasmengen bei Katalysatoren mit und ohne Promotor die gleichen bleiben, folgerte T a y l o r im Gegensatz zu I p a t i e f f (20), dass der Promotor keine Oberflächenvergrößerung des Katalysators bewirkt.

Die Adsorption von Wasserstoff verläuft an Metalloxyden in zwei deutlich voneinander zu unterscheidenden Stufen. Die erste erfolgt bei tiefer Temperatur und wird durch v a n - d e r W a a l s 'sche Kräfte bedingt. Die zweite „aktivierte“ Adsorption setzt erst bei wesentlich höherer Temperatur ein und wird, da sie durch chemische Kräfte verursacht wird, zuweilen auch mit Chemosorption

000021

bezeichnet. Die Kapazität des Adsorbens ist im zweiten Fall grösser als im ersten. An einem Manganoxyd tritt nach T a y l o r Adsorption von Wasserstoff schon bei -78° ein, während das Maximum der Chemosorption bei etwa 400° liegt; dazwischen ist ein Temperaturgebiet, wo die v a n d e r W a a l s 'sche Adsorption abklingt und die Chemosorption einsetzt. Auch die Chemosorption ist ein reversibler Vorgang, denn bei 500° konnte aller Wasserstoff wieder abgepumpt werden.

Einen Hinweis, wie man sich die Chemosorption vielleicht vorzustellen hat, geben D o w d e n und G a r n e r (23). Bei der Chemosorption von Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd an Chromoxyd soll mit dem Sauerstoff des Katalysators die Bildung von OH^{\cdot} - bzw. CO_3^{\cdot} -Ionen stattfinden. Die Bildung der OH^{\cdot} -Ionen könnte man in Zusammenhang bringen mit der später von T a y l o r (24) festgestellten Wasserempfindlichkeit der Chromkatalysatoren bei der Aromatisierung. D o w d e n und G a r n e r fanden ferner, dass ein reduziertes Chromoxyd zehnmal so stark adsorbiert wie ein oxydiertes, und führten diese Tatsache darauf zurück, dass erst bei der Reduktion des Chromoxyds kleinste Poren im Gefüge des Katalysators geöffnet werden und somit eine Oberflächenvergrößerung stattfindet.

An Aluminiumoxyd tritt nach T a y l o r erst von 445° an aufwärts eine aktivierte Adsorption des Wasserstoffs ein. Daraus wird gefolgert, dass Aluminiumoxyd als Dehydrierkatalysator Temperaturen von über 500° erfordert. Damit steht in Einklang, dass B u r g i n , G r o l l und R o b e r t s (25) die Dehydrierung des Propans und der

000022

Butane über Aluminiumoxyd bei 600 bis 650° durchführten. Diese Autoren stellten weiter fest, dass die absolute Trocknung der Kohlenwasserstoffe ein Unwirksamwerden des Katalysators verursachte und die Gase optimal 0,1 Mol % Wasser enthalten sollten. Die hohe Versuchstemperatur hatte eine Teer- und Koksabscheidung auf der Oberfläche des Katalysators zur Folge, wodurch dieser inaktiv wurde. Es war jedoch möglich, den Kontakt mit Luft zu regenerieren, und zwar 200 mal hintereinander, ohne dass seine ursprüngliche Aktivität merklich abgenommen hätte. Durch mehrere Patente wurden den Verff. später Mischkatalysatoren geschützt, die neben Aluminiumoxyd fast alle Metalle des periodischen Systems enthalten können, sei es in Form der Oxyde, Sulfide, Selenide, Telluride, Halogenide u.a.m.. Diese Kontakte sollen auch bei Aromatisierungsreaktionen wirksam sein.

Die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen verläuft, wie T a y l o r annimmt, an Katalysatoren auf folgendem Wege: Zunächst wird das Kohlenwasserstoffmolekül adsorbiert über die Vorgänge bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen liegen Versuchsergebnisse des Verf. vor (26), auf die hier nicht näher eingegangen sei - und in adsorbiertem Zustand findet die Wasserstoffabspaltung entsprechend den herrschenden Gleichgewichtsverhältnissen statt. Anschließend erfolgt an der Kontaktoberfläche die Vereinigung der Wasserstoffatome und die Desorption der neugebildeten Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffmoleküle. Der Reaktionsschritt, der die meiste Energie verbraucht, ist die Desorption, und die Reaktionstemperatur muss stets so hoch sein,

dass eine Desorption der neugebildeten Moleküle stattfinden kann. Soll also bei einer gegebenen Temperatur ein Katalysator dehydrieren können, so muss er zunächst die Fähigkeit zur aktivierten Adsorption von Wasserstoff besitzen, ferner muss die Desorptionsgeschwindigkeit grösser als die Adsorptionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur sein.

Die Fähigkeit von Katalysatoren zur aktivierten Adsorption, und damit ihre Wirksamkeit, hängt nicht allein von ihrer Elementarzusammensetzung ab, sondern wird ausserdem weitgehend von ihrer Oberflächenstruktur, die durch verschiedene Herstellung und Nachbehandlung bedingt sein kann, beeinflusst. Taylor und Sickmann (27) konnten das an Zinkoxyd und Lazier und Vaughen (28) an Chromoxyd feststellen. Die letztgenannten Verff. fanden, dass nur durch Fällung gewonnene Chromoxydpräparate sich bei der Hydrierung von Äthen, Propen und Octen und bei der Dehydrierung von Cyclohexan aktiv zeigten, während alle durch Pyrogenreaktionen aus Chromtrioxyd oder Ammoniumchromat hergestellten Oxyde katalytisch unwirksam waren. Bei der röntgenographischen Untersuchung zeigten diese Produkte ein Kristallgitter, während die gefällten Proben sich als amorph erwiesen. Daraus wird geschlossen, dass der amorphe Zustand der Chromkontakte die Voraussetzung für ihre Wirksamkeit ist. Bei 500° vollzog sich der Übergang von der amorphen in die kristalline Form unter plötzlicher Wärmeentwicklung, es trat der sogenannte Glüheffekt auf. Diese Erscheinung wurde beobachtet, unabhängig davon, ob das Chromoxyd in reduzierter oder oxydierter Form vorlag.

000024

Chromoxyd lässt sich, wie L a z i e r und V a u g h e n fanden, bei 400° leicht mit Wasserstoff reduzieren, wobei es von einem dunkelgrünen in ein hellgrünbraunes Produkt übergeht. Auch T a y l o r konnte den Glüheffekt, auf den B e r z e l i u s übrigens schon 1812 aufmerksam gemacht hatte, feststellen und gibt als kritische Temperatur für sein Erscheinen 450° an. B u d n i k o f f und K r a u s e (29) nennen dafür 450 bis 650° je nach der Dichte der Packung. Als Ursache des Verglimmens nimmt L. W ö h l e r (30) eine Oberflächenverdichtung an, und das Krystallinwerden soll eine durch die hohe Temperatur hervorgerufene sekundäre Erscheinung sein. Unsere eigenen Beobachtungen ergaben, dass bei einem auf besondere Weise hergestellten Chromoxydhydrat-Katalysator schon bei Erwärmen auf 270° eine Wärmeentwicklung stattfand, wodurch die Temperatur in der Kontaktzone bis auf 450° anstieg. Bei den nachfolgenden Aromatisierungsversuchen zeigte sich der Kontakt trotzdem noch aktiv. Dieses lässt sich vielleicht erklären, wenn man, gestützt auf die erwähnte Feststellung L. W ö h l e r s , annimmt, dass die Oberflächenverdichtung unseres Katalysators schon bei der tiefen Temperatur von 270° einsetzte und die entwickelte Wärmemenge nicht ausreichte, um die für das Krystallinwerden notwendige Temperatur zu erzeugen.

Zwei Jahre später versuchte K o h l s c h ü t t e r (31) im Princeton-Laboratorium, für Messungen der Adsorption von Wasserstoff an Chromoxyd ein oberflächenaktives Produkt nach den Angaben von L a z i e r und V a u g h e n herzustellen. Er konnte bei sonst gleichen Bedingungen der

000025

Fällung und Nachbehandlung der Hydroxyde lediglich durch Verändern der Fällungsgeschwindigkeit zwei Produkte mit verschiedenen adsorptiven und damit katalytischen Eigenschaften herstellen. Das aktivere Chromoxyd wurde erhalten, wenn eine 0,1n Ammoniaklösung unter Rühren tropfenweise zu einer 0,1n Chromnitratlösung gegeben wurde. Dabei fiel ein dunkelgrüner Niederschlag erst aus, wenn mehr als die Hälfte des berechneten Ammoniaks zugegeben war. Nach dem Waschen und Trocknen war das Produkt schwarz mit glasigem Bruch, nach einer Wasserstoffbehandlung bei 380° zeigte es in dem Temperaturgebiet um 200° eine deutliche Chemosorption für Wasserstoff. Diese war nicht vollständig reproduzierbar, und das Oxyd änderte seine Eigenschaften kontinuierlich. Das wird damit begründet, dass es beim Abpumpen des adsorbierten Wasserstoffs bei 380° stets geringe Mengen Wasser, einem Dampfdruck von 0,5 mm Hg entsprechend, verlor.

Wird bei Dehydrierungen mit einem Chromoxydkatalysator gearbeitet, so liegt dieser stets in reduzierter Form vor. Die Kenntnis der Wertigkeitsstufe des Chroms in diesen reduzierten Kontakten würde für die Erklärung der Vorgänge am Katalysator und für die Möglichkeit, stets Katalysatoren mit reproduzierbaren Eigenschaften herstellen zu können, von grosser Bedeutung sein. Im Schrifttum finden sich keine Angaben über die Reduktion des Cr_2O_3 zu wohldefinierten Produkten. Dass beim Chrom die Möglichkeit zur Bildung von Oxyden besteht, die nicht mehr den einfachen Gesetzen der Wertigkeit gehorchen, zeigten Untersuchungsergebnisse von C a m e r o n und Mitarbeitern (32) aus dem Jahre 1939. Diese fanden, dass sich zwischen dem

000026

Chromtrioxyd und dem -sesquioxyd bei der thermischen Zersetzung des erstgenannten noch die folgenden Oxyde bilden können: $\text{CrO}_{2,5} = \text{Cr}_6\text{O}_{15}$ und $\text{CrO}_{1,8} = \text{Cr}_5\text{O}_9$. Das u.a. auch von L a z i e r und V a u g h e n angenommene CrO_2 soll dagegen nicht existieren.

Über einem Chromoxydkatalysator führten T a y l o r und H o w a r d (33) die Umwandlung von Parawasserstoff in Orthowasserstoff durch und bewiesen damit, dass der am Kontakt adsorbierte Wasserstoff in atomarer Form vorliegt.

Über einem gelförmigen Chromoxyd konnte von T a y l o r und Y e d d a n a p a l l i (34) Cyclohexan zu 19% in Benzol übergeführt werden. T a y l o r und G o l d -

w a s s e r verwandten einen Chromkontakt zur Dehydrierung eines Naphthens (35) und zur Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen (36). Der hier benutzte Kontakt war durch ammoniakalische Fällung aus Chromnitrat hergestellt und behielt bei der Dehydrierung des Cyclooctens (35), das zu 93% in Styrol übergeführt wurde, selbst bei 500°

seine Aktivität und brauchte zwischen den einzelnen Versuchen nicht regeneriert zu werden. Dagegen wurde bei der ~~Aromatisierung von Paraffinen und Olefinen daran ein starker~~ Aktivitätsabfall im Laufe der Versuche festgestellt.

T a y l o r und G o l d w a s s e r behaupten, dass es ihnen gelang, n-Heptan bei 470° und einer Berührungsdauer von drei Minuten vollständig zu aromatisieren. Zur Analyse, die durch Bestimmung der Dichte und H a n u s - Jodzahl erfolgte, stand nur das aus 3ccm n-Heptan bei 20 Minuten Versuchsdauer gebildete flüssige Reaktionsprodukt zur Verfügung. Für die Dichte geben die Verff. den Wert $D_{20}^4 = 0,860$

000027

an. Den gleichen fanden sie bei einem Hepten-1-Katalysat, das bei einer Berührungsdauer von 54 Minuten erhalten wurde. Während bei der Aromatisierung des n-Heptans die Wirksamkeit des Chromkontaktes nach einer Stunde auf etwa die Hälfte gesunken war, geben die Autoren für die gleiche Menge Kontakt (15 g) beim Durchsatz des Hepten-1 eine Halbwertszeit der Kontaktwirksamkeit von 10 Minuten an. Nach einer Stunde, während der nur 0,5 ccm Kohlenwasserstoff durchgesetzt wurden, war die Aktivität also auf 1/64 des Anfangswertes gesunken. Unter diesen Umständen muss die Angabe von T a y l o r und G o l d w a s s e r, dass sie bei 470° über einem Chromkontakt die praktisch vollständige Umwandlung des Hepten-1 und des n-Heptans in Toluol erreicht hätten, als fragwürdig erscheinen.

Eine Übersicht über die Umwandlung von offenkettigen Kohlenwasserstoffen in ringförmige unter Berücksichtigung der eigenen Arbeiten gaben T a y l o r und T u r k e v i c h auf einer Tagung der F a r a d a y -Gesellschaft im Mai 1939 (24). Zunächst erörtern die Autoren am Beispiel des n-Hexans die theoretische Möglichkeit der katalytischen Aromatisierung und stellen fest, dass oberhalb 300° alle C₆-Kohlenwasserstoffe gegenüber dem Benzol thermodynamisch instabil sind und aus diesem Grunde unter Bildung des aromatischen Sechsrings reagieren können. Als Konkurrenzreaktionen kommen die Disproportionierung von zwei Molekülen n-Hexan in Heptan und Pentan in Betracht, ferner Zerfall in Olefin und niederes Paraffin, sowie schliesslich vollständiger Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff. Eine Dehydrierung zu Hexen sollte theoretisch erst oberhalb 800°K =

000028

527°C in grösserem Umfange möglich sein. Welcher der möglichen Reaktionswege abläuft, wird nur durch den Katalysator entschieden. Metallkontakte werden für die Aromatisierung als gänzlich ungeeignet bezeichnet, weil sie entweder bei den dafür erforderlichen Temperaturen nicht mehr wirksam sind, wie die Edelmetalle, oder zu schnell rekrystallisieren, wie z.B. Kupfer, oder anstelle der C-H-Bindung die C-C-Bindung lockern, wie es das Nickel tut. Ein wirksamer Aromatisierungskontakt ist aus der Reihe der dehydrierenden Metalloxydkatalysatoren zu nehmen, und hier erscheint das Chromoxyd besonders geeignet, weil der bei der Umsetzung entstehende Wasserstoff bei 450° schon wieder leicht desorbiert wird und die gebildeten Aromaten weniger leicht adsorbiert werden als die entsprechenden Aliphaten. B a l a n d i n und B r u s s o w (37) machten übrigens bezüglich dieses Verhaltens der Kohlenwasserstoffe an Chromoxyd die gleiche Feststellung. Die von T a y l o r und T u r k e v i c h angeführten Versuchsergebnisse sind im wesentlichen dieselben wie in der oben zitierten Arbeit (36). Ausser n-Heptan wurden folgende ungesättigten Kohlenwasserstoffe aromatisiert: 2-Methylpenten-2, 3-Methylpenten-2, 2-Äthylbuten-1, Hepten-1, Hepten-3, 5-Methylhexen-2 und Octen-1. An der Einheitlichkeit dieser Olefine muss allerdings sehr gezweifelt werden, da zu ihrer Darstellung (38) u.a. Fraktionierkolonnen mit völlig unzureichender Trennwirkung verwandt wurden. Auf diese Tatsache wurde schon von H. K o c h (39) kurz hingewiesen und später von amerikanischen Autoren (40) ausführlich eingegangen. Aus ihren Ergebnissen ziehen die Verff. den Schluss, dass die ver-

000029

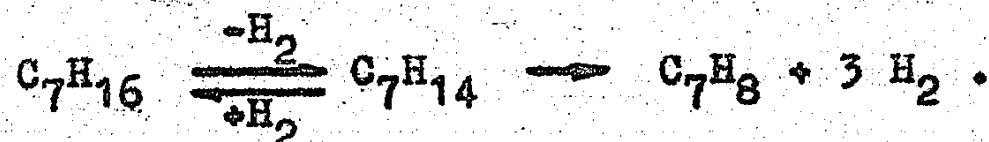
zweigigen Olefine den Kontakt stärker schädigen als die geradkettigen.

Auch hier wird wieder, wie vorher von T a y l o r und G o l d w a s s e r (36), angegeben, dass es möglich ist, n-Heptan 100%ig zu aromatisieren. Bei einem „Durchschnittsversuch“ dagegen wurde aus 40 ccm n-Heptan ein Katalysat mit nur 15% Aromaten und 15% Ungesättigten erhalten. Dabei trat ein durch Spaltreaktionen verursachter Verlust von 11% auf. Die Anwesenheit von Wasser im Kontakt-raum war von grossen Einfluss auf die Aktivität des Chromoxyds. Wurden mit dem n-Heptan 3% Wasser eingeführt, so sank die Wirksamkeit des Chromoxyds um 80%, stieg aber in dem Masse wieder an, wie das Wasser von dem Katalysator desorbiert werden konnte.

Auf der gleichen Tagung der F a r a d a y -Gesellschaft berichteten H o o g , V e r h u i s und Z u i d e r w e g (41) über ihre Erfahrungen bei der katalytischen Aromatisierung von Paraffinen, Olefinen, Cycloparaffinen und Cycloolefinen aus den C-Zahlbezeichnungen C_6 bis C_9 . Die Versuche wurden bei 460° über einer jeweils frischen Probe eines Chromkontaktes, über dessen Herstellung nichts Näheres mitgeteilt wird, durchgeführt. Die Aromatenausbeute wuchs mit steigender C-Zahl der eingesetzten Kohlenwasserstoffe. Wurden Katalysate von Kohlenwasserstoffen mit gleicher C-Zahl verglichen, so konnte in der nachstehenden Reihenfolge steigender Aromatengehalt festgestellt werden: Paraffin - Olefin - Cycloparaffin - Cycloolefin. Ausser Aromaten wurden beim Durchsatz von Paraffinen auch ungesättigte Produkte in den Katalysaten festgestellt, deren

000030

Behalt keiner Gesetzmässigkeit folgte und zwischen 10 und 20% lag. Es seien hier zum Vergleich die Aromatenausbeuten der geradkettigen C₆ bis C₉-Paraffine angegeben: n-Hexan ergab 19,5%, n-Heptan 36%, n-Octan 46% und n-Nonan 58% Aromaten. Aus den von den Verff. mitgeteilten Versuchsdaten kann man ersehen, dass stets ein grösserer Flüssigkeitsverlust, der beim n-Heptan z.B. 14 Gew.% betrug, eintrat. Dieser soll durch unvollständige Kondensation bedingt sein. Das ist jedoch bei der angewandten mehrstufigen Kühlung der Reaktionsprodukte bis auf etwa 200° unterhalb ihres Siedepunktes unwahrscheinlich, und der Grund für den Verlust dürfte in Nebenreaktionen zu suchen sein. Die Cyclisierung soll, wenn mehrere Reaktionsprodukte entstehen können, wie es von C₈ an aufwärts möglich ist, allgemein so verlaufen, dass Aromaten mit kürzesten Seitenketten gebildet werden. Bei der Umsetzung von Olefinen fand ausser dem Ringschluss eine Hydrierung und eine Isomerisierung durch Verschiebung der Doppelbindung zur Mitte des Moleküls hin statt. Die Verff. kommen zu der Schlussfolgerung, dass die katalytische Aromatisierung, z.B. des n-Heptans über ein Hepten als Zwischenstufe nach folgendem Schema verläuft:



Obwohl Naphthene sich unter den Reaktionsprodukten niemals fanden, wird die Möglichkeit offengelassen, dass sie kurzlebige Zwischenprodukte bei der Aromatisierung von Aliphaten sein können.

Die Ansicht, dass die Olefine keine Nebenprodukte,

000031

sondern Zwischenprodukte bei der katalytischen Cyclisierung der Paraffine darstellen, vertreten auch P i t k e t h l y und S t e i n e r (5). Diese Autoren nehmen an, dass die Adsorption des Kohlenwasserstoffes an zwei aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche erfolgt. Ein Ringschluss kann dann z.B. bei n-Heptan nur dann vor sich gehen, wenn die Adsorption an C_1 oder C_2 stattfindet. In diesem Falle liegt der Kohlenwasserstoff in einem sogenannten „halbhydrierten“ Zustand vor, an einem der aktiven Zentren ist Wasserstoff, an dem andern das Heptyl-Radikal angelagert. Bei Olefinen ist die Stelle der Adsorption durch die Doppelbindung festgelegt. Daher sollte unter der Voraussetzung, dass über dem Katalysator keine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet, nur Hepten-1 aromatisiert werden können, nicht dagegen Hepten-2 oder Hepten-3. Es sei hier schon vorweggenommen, dass unsere eigenen Versuche mit α - und β -Olefinen der C-Zahlbereiche C_6 bis C_9 bei der Aromatisierung über Chromoxyd bei 400° jedoch in keinem Fall ein derartig unterschiedliches Verhalten feststellen liessen. Aus Versuchsdaten von T a y l o r und T u r k e v i c h (36) wie auch von H o o g , V e r h u i s und Z u i d e r w e g (41) kann man dagegen folgern, dass Hexen-1 leichter zu aromatisieren ist als Hexen-2 und Hepten-1 leichter als Hepten-2 bzw. Hepten-3.

Aus dem Z e l i n s k y 'schen Laboratorium sind in der letzten Zeit mehrere Arbeiten hervorgegangen, die sich mit der Verwendungsmöglichkeit verschiedenster Mischungen von Metallen mit Metalloxyden und von Metalloxyden untereinander als Katalysatoren bei der katalytischen Aromati-

000032

sierung befassen (41). Unter diesen Kontakten, die meist auf der Grundlage von Aluminiumoxyd oder Chromoxyd aufgebaut waren, konnten keine gefunden werden, die ihre Aktivität längere Zeit behielten. Dieselben Verf. hatten bei ihren früheren Versuchen (12 bis 17) die Feststellung gemacht, dass bei der Cyclisierung von Paraffinen über platinierter Aktivkohle keine Olefine entstehen. In den neuen Veröffentlichungen wird diese Beobachtung noch dahin erweitert, dass es lediglich möglich ist, über diesem Katalysator bei 350° Paraffine zu aromatisieren, nicht aber Olefine.

Z u s a m m e n f a s s e n d l ä s s t s i c h n a c h
den Angaben des Schrifttums etwa folgendes sagen :
Ein Ringschluss von aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu aromatischen mit gleichem Kohlenstoffskelett ist unter Wasserstoffabspaltung schon bei Temperaturen um 300° in nennenswertem Umfang theoretisch möglich. Da zu dem Ablauf dieser Reaktion eine grosse Aktivierungsenergie notwendig ist, findet sie nur dann statt, wenn sie heterogen katalysiert wird. Versucht man, durch hohe Temperaturen ihren homogenen Verlauf zu erzwingen, so werden die eingesetzten Kohlenwasserstoffe gespalten. Die Spaltstücke reagieren in sekundärer Reaktion je nach den herrschenden Versuchsbedingungen mehr oder weniger weitgehend unter Aromatenbildung. Die für die Katalyse der Dehydrocyclisierung erforderlichen Kontakte müssen bei Temperaturen, die tiefer liegen als die Versuchstemperatur, Wasserstoff an ihrer Oberfläche durch Chemosorption binden, bei der Versuchstemperatur selbst da-

000033

gegen leicht desorbieren. Ferner muss Neigung zur Adsorption der zu aromatisierenden aliphatischen und zur Desorption der gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe bestehen. Bestimmend für den Ablauf der Reaktion ist die Desorptionsgeschwindigkeit des bei der Umsetzung entstandenen Wasserstoffs und der gebildeten Kohlenwasserstoffe und nicht so sehr der thermodynamische Gleichgewichtszustand unter den Reaktionspartnern.

Die Aromatisierung paraffinischer Kohlenwasserstoffe soll über Olefin- und möglicherweise auch über Naphthenbildung erfolgen, wobei sich, falls ein Ringschluss zu verschiedenen Endprodukten möglich ist, bevorzugt Aromaten mit kürzester Seitenkette bilden.

Bei den in der vorliegenden Übersicht zitierten Arbeiten wurden in der Hauptsache Chromoxydkontakte, die die oben geforderten Eigenschaften besitzen, angewandt. Aktive Chromoxyde zeichneten sich durch Fehlen eines Kristallgitters, im besonderen durch Gelstruktur aus. Das Temperaturgebiet um 470° wurde in fast allen Fällen als Voraussetzung für eine namhafte Umsetzung angesehen. Bei diesen Temperaturen traten Nebenreaktionen in Erscheinung, die einen Verlust an flüssigen Produkten bedingten. Es fand sowohl eine Spaltung statt mit Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie auch Kondensation unter Entstehung von Produkten, die sich auf der Katalysatoroberfläche festsetzten und die Aktivität sehr schnell herabminderten. Durch Abbrennen dieser höheren Kohlenwasserstoffe mittels oxydierender Gase konnten die Katalysatoren wieder belebt werden. Die in der Tabelle zum Vergleich zusammengestellten Werte der

000034

n-Heptan-Aromatisierung lassen erkennen, dass hohe Ausbeuten stets durch einen grossen Verlust an flüssigen Produkten erkauft wurden.

Autoren	Ausbeute	Verlust
Grosse, Morell, Mattox	12 %	3 %
	60 % *)	39 %
Moldawsky, Kamusher	26 %	50 %
Taylor, Turkevich	100 % (?)	
	15 %	11 %
Hoog, Verhuis, Zuiderweg	36 %	14 %

*) Der zweite Wert wurde bei einer höheren Temperatur und einer längeren Berührungsdauer erhalten.

III. Ziel der Arbeit.

Aus den besprochenen Arbeiten geht hervor, dass es bereits gelungen ist, aliphatische Kohlenwasserstoffe durch katalytische Cyclisierung in die zugehörigen Aromaten umzuwandeln, dass diese mehr oder weniger weitgehenden Umsetzungen jedoch von unerwünschten Nebenreaktionen, vor allem Spaltvorgängen, begleitet sind und die verwandten Katalysatoren bereits nach kurzer Zeit ihre Wirksamkeit einbüßen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun, zu prüfen, inwieweit man die Aromatisierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe so lenken kann, dass ein weitgehender Umsatz bei möglichst einheitlicher Reaktion und grösster Schonung der Katalysatoren erzielt wird. Ferner sollte der Einfluss der Struktur der angewandten Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe auf den Grad der Umwandlung und die Natur der Reaktionsprodukte untersucht werden.

Das Syntheseprodukt der Fischer-Tropsch-Synthese, das Kogasin, bietet, da es vorwiegend aus unverzweigten, bzw. einfach verzweigten Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffen besteht, ferner frei von kontaktschädigenden Substanzen ist, für die katalytische Aromatisierung ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial. Ausserdem erscheint gerade eine Aromatisierung der dafür in Frage kommenden Fraktionen des Kogasins besonders lohnend, da sie im Vergasermotor keine befriedigende Klopfestigkeit zeigen. Aus diesen Gründen fanden in der vorliegenden Untersuchung einheitliche, aus dem Kogasin abgetrennte Kohlenwasserstoffe

besondere Berücksichtigung.

Im ersten Teil der Arbeit sollen die bei der Isolierung der Kogasinkohlenwasserstoffe angewandten Vorrichtungen und Methoden und die Synthese einiger anderer Kohlenwasserstoffe behandelt werden. Der zweite Teil bringt die Versuchsergebnisse, die bei der Cyclisierung dieser Kohlenwasserstoffindividuen über verschiedenen Katalysatoren und bei wechselnden Arbeitsbedingungen erhalten wurden.

IV. Reindarstellung einheitlicher Kohlenwasserstoffe und die dabei verwandten Vorrichtungen und Methoden.

Bei der Abtrennung von einheitlichen Kohlenwasserstoffen aus Gemischen, in denen sie zusammen mit ihren Homologen vorliegen, ist man, da wesentliche chemische Unterscheidungsmerkmale fehlen, auf physikalische Trennungsmethoden angewiesen. An dieser Stelle mögen ausser der fraktionierten Destillation und Krystallisation noch die Trennung mit selektiven Lösungsmitteln und das auf der Thermodiffusion beruhende Trennröhrverfahren genannt sein. Das letztere ist erst in jüngster Zeit bekannt geworden, es wurde im Jahre 1939 von C l u s i u s (43) ausgearbeitet und zunächst auf Gas- und später auch auf Flüssigkeitsgemische angewandt. Die fraktionierte Destillation ist wegen ihrer einfachen Handhabung die bevorzugte Methode zur Trennung flüssiger Kohlenwasserstoffe geworden und wurde auch für das Arbeiten im Laboratorium zu hoher Vollkommenheit entwickelt. In einzelnen gegebenen Fällen macht man ausserdem noch von der

000037

fraktionierten Krystallisation Gebrauch, wie es z.B. bei der Abtrennung der drei Methyloctane aus ihrem Gemisch, sowie bei der Abscheidung des Äthylbenzols aus dem Gemisch mit den Xylolen geschehen ist (44).

Der Trenneffekt der bei der fraktionierten Destillation benutzten Austauschsäulen ist dann am grössten, wenn in ihrem Innern das System Dampf-Flüssigkeit keine Energie an seine Umgebung abgeben kann, wenn also eine adiabatische Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Phasen gewährleistet ist. Da dieses Gleichgewicht sich nur an der Grenzfläche der Phasen ausbildet, wird die Trennwirkung einer Fraktioniervorrichtung dann am grössten sein, wenn sie namentlich die flüssige Phase bei geringster Schichtdicke auf grösste Oberfläche verteilt. Auch dann, wenn durch günstige Gestaltung der inneren Oberfläche einer Austauschsäule die Voraussetzung für ihre gute Wirksamkeit gegeben ist, kann das Optimum der Trennwirkung nur unter bestimmten Betriebsbedingungen, vor allem der Dampfgeschwindigkeit und des Rückflussverhältnisses erreicht werden. Da bei der praktischen Durchführung einer fraktionierten Destillation sich diese günstigen Bedingungen nur bei Verwendung von vollständig kondensierenden Kolonnenaufsätzen aufrecht erhalten lassen, waren alle im Verlaufe der vorliegenden Arbeit verwandten Fraktioniereinrichtungen mit derartigen Aufsätzen ausgerüstet. Als Destillat wird bei diesen Vorrichtungen ein so geringer Anteil des zurückfliessenden Kondensates abgezweigt, dass praktisch keine Störung des Gleichgewichtes eintritt. Meist wurde das Verhältnis des Rückflusses zum abgenommenen Destillat wie 50 : 1 eingehalten.

Fraktionierkolonnen für analytische Zwecke.

Für Fraktionierkolonnen, die für analytische Zwecke Verwendung finden sollen, ist es von grosser Bedeutung, dass sie keinen grossen Totraum besitzen, sodass das eingesetzte Material fast quantitativ am Kopf der Kolonne erscheint. Allerdings muss dabei meist ein geringer Durchsatz in der Zeiteinheit in Kauf genommen werden. Glasspiralrohrkolonnen in der von J a n t z e n (45) vorgeschlagenen Anordnung, die einen solchen geringen „hold-up“ besitzen, wurden in einer wirksamen Länge von 0,8 m, bezw. 1,6 m zur Untersuchung von 50 bis 200 ccm Flüssigkeit angewandt. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt bei dieser Anordnung an der Wandung eines zu einer Spirale gewundenen Glasrohres von 6 m, bezw. 12 m Länge und 7 mm lichter Weite. Die Glasspiralen waren zwecks Wärmeisolation mit einem auf etwa 10^{-3} Torr leergepumpten Vakuummantel umgeben, und die Kolonnen befanden sich ausserdem in einem bis auf wenige Grade unterhalb der Kopftemperatur elektrisch aufgeheizten Luftbad. Dadurch war ein weitgehend adiabatisches Arbeiten gewährleistet.

Substanzmengen von 10 bis 20 ccm wurden an einer Mikrokolonne zerlegt, die im Anschluss an eine Veröffentlichung von L e s e s n e und L o c h t e (46) im hiesigen Institut konstruiert wurde. Eine solche Kolonne wurde bereits in einer Veröffentlichung von H. S u s t m a n n und K. H. Z i e s e c k e (47) kurz erwähnt. Nähere Einzelheiten über Bau und Wirksamkeit werden demnächst in der Zeitschrift „Brennstoff-Chemie“ mitgeteilt werden. Die Besonderheit der

000039

Vorrichtung liegt darin, dass die für den Trenneffekt so bedeutsame Vergrößerung der Berührungsfläche der dampfförmigen mit der flüssigen Phase durch Zerstäuben des Kondensates mittels eines mit etwa 1500 Umdrehungen i. d. Min. rotierenden Metallbandes bewirkt wird. Ein Vakuummantel und eine elektrische Heizung sichern auch hier eine annähernd adiabatische Arbeitsweise.

Füllkörperkolonne.

Wenn für präparative Zwecke grössere Substanzmengen in ihre Bestandteile zerlegt werden sollen, wird man nicht so sehr auf geringen „hold-up“ sehen, als vielmehr sein Hauptaugenmerk auf eine hohe Durchsatzgeschwindigkeit richten, wie sie z.B. bei Füllkörperkolonnen möglich ist. Nach Untersuchungen von M a c h (48) wird bei diesen Austauschsäulen erst dann grösste Trennwirkung erzielt, wenn die Menge des zurückfliessenden Kondensates so gross ist, dass sie in der Kolonne einen bestimmten Staudruck hervorruft. Nach Untersuchungen des vorgenannten Verf. beträgt dieser günstige Staudruck unabhängig von der Bauart der Kolonnen 70 mm Wassersäule je Meter Schichthöhe.

Zusammen mit F. H i l b e r a t h (49) wurde für die vorliegende Arbeit eine Füllkörperkolonne entwickelt und in den Werkstätten des Instituts gebaut, die bei 4 cm lichter Weite und 3 m Länge unter Einhalten eines Rückflussverhältnisses von 1:30 in 24 Stunden 2,5 l Destillat lieferte.

Die Kolonne, deren sämtliche mit Kohlenwasserstoffen in Berührung kommende Teile aus Glas gebaut waren, zeigte

000040

folgenden Aufbau: Ein 3 m langes Glasrohr von 4 cm innerer Weite war abwechselnd mit 4 cm hohen Schichten von Glasringen mit 4 mm Durchmesser und 2 cm hohen Schichten von Glaskugeln mit ebenfalls 4 mm Durchmesser gefüllt. Die Füllkörper waren mattgeätzt, um eine bessere Benetzung ihrer Oberfläche zu erzielen.

Zur Wärmeisolierung war das Kolonnenrohr mit einer 3 cm dicken Kieselgurschicht und anschliessend mit einem durch umlaufendes Öl beheizten Eisenmantel umgeben. Eine 5 cm dicke Glaswollschale um den Eisenmantel verhinderte eine stärkere Wärmeabstrahlung nach aussen. Das Heizöl trat aus einer Zahnradpumpe unten in den Heizmantel ein und gelangte von seinem oberen Ende über ein elektrisch beheiztes Fallrohr wieder in die Pumpe zurück. Die Öltemperatur konnte mittels eines oben an dem Heizmantel angebrachten Kontaktthermometers der Kopftemperatur der Kolonne angepasst werden.

Der Destillationskolben befand sich in einem elektrisch beheizten Luftbad und wurde durch eine Hebevorrichtung federnd gegen den Schliffkonus der Austauschsäule gepresst. Mit dem Kolben war durch eine Schliffverbindung ein Quecksilbermanometer verbunden, an welchem der in der Austauschsäule herrschende Staudruck abgelesen werden konnte. Die Temperatur des Heizbades wurde durch einen empfindlichen Temperaturregler auf der gewünschten Höhe gehalten.

Zur Messung und Regelung des Rückflussverhältnisses wurde im wesentlichen eine von B r u n (50) angegebene Vorrichtung übernommen. Es erwies sich als vorteilhaft, anstelle des zur Regulierung vorgeschlagenen Metallkonus

000041

einen Feinregulierhahn aus Glas einzubauen. Die Messung von Rückfluss- und Destillatmenge in der Zeiteinheit erfolgte an Hand der Stauhöhen, die sich beim Durchfluss vor waagerechten Kapillaren einstellten. Um Stauhöhen in vergleichbaren Messbereichen zu haben, arbeitet man zweckmäßig mit Kapillaren verschiedenen Durchmessers oder verschiedener Länge. Die Eichung des Rückflussmessers erfolgte mit Flüssigkeiten bekannter Zähigkeit.

Durch die weitgehend automatische Steuerung war es möglich, die Kolonne auch während der Nacht ohne Aufsicht in Betrieb zu halten.

Auf Grund der aus dem Schrifttum bekannten H.E.T.P.-Werte*) für die verwandten Füllkörper (51) kann die Wirksamkeit der Kolonne mit etwa 40 theoretischen Böden angesetzt werden.

Nähere Einzelheiten der Anordnung mögen aus den folgenden Abbildungen entnommen werden.

*) Der H.E.T.P.-Wert (Height equivalent to one theoretical plate) gibt die Höhe einer Fraktionier Vorrichtung oder einer Füllkörperschicht an, die einem theoretischen Boden entspricht.

000042

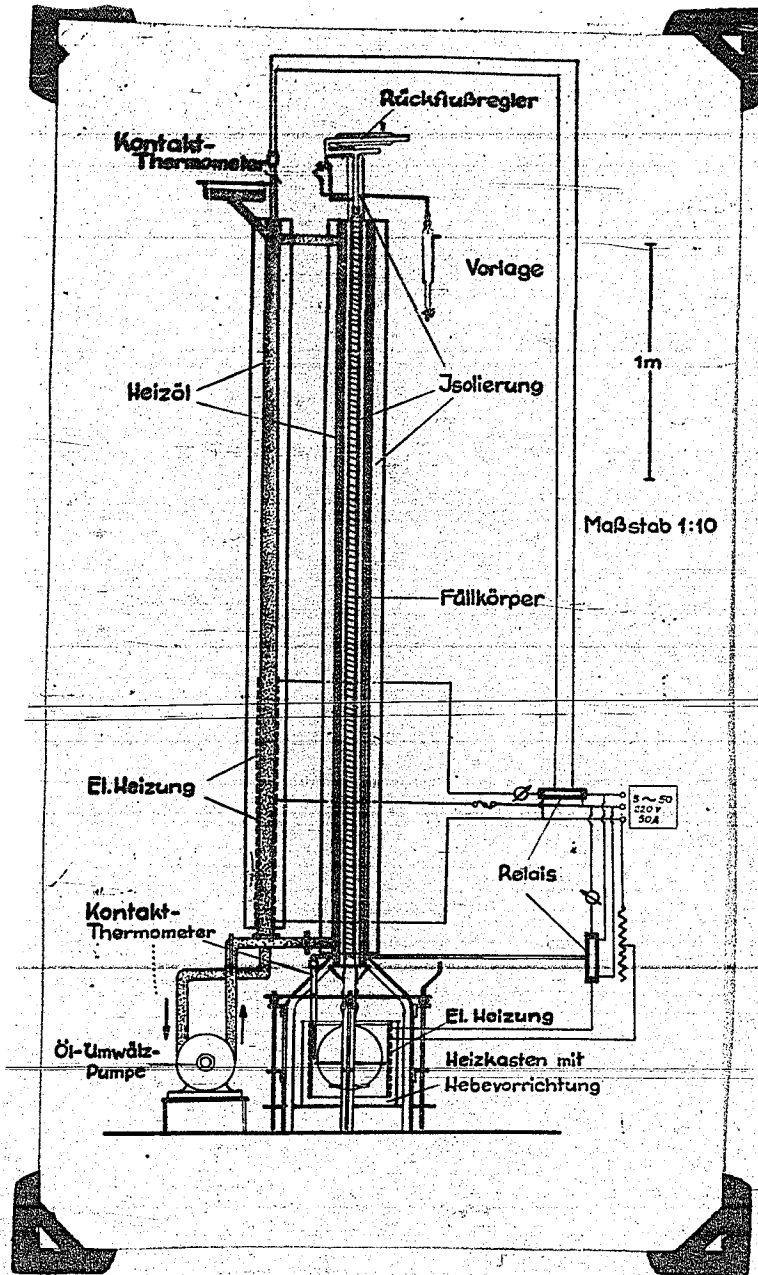


Abbildung 1.

Füllkörperkolonne mit Ölumlauflheizung.

Gesamtvorrichtung.

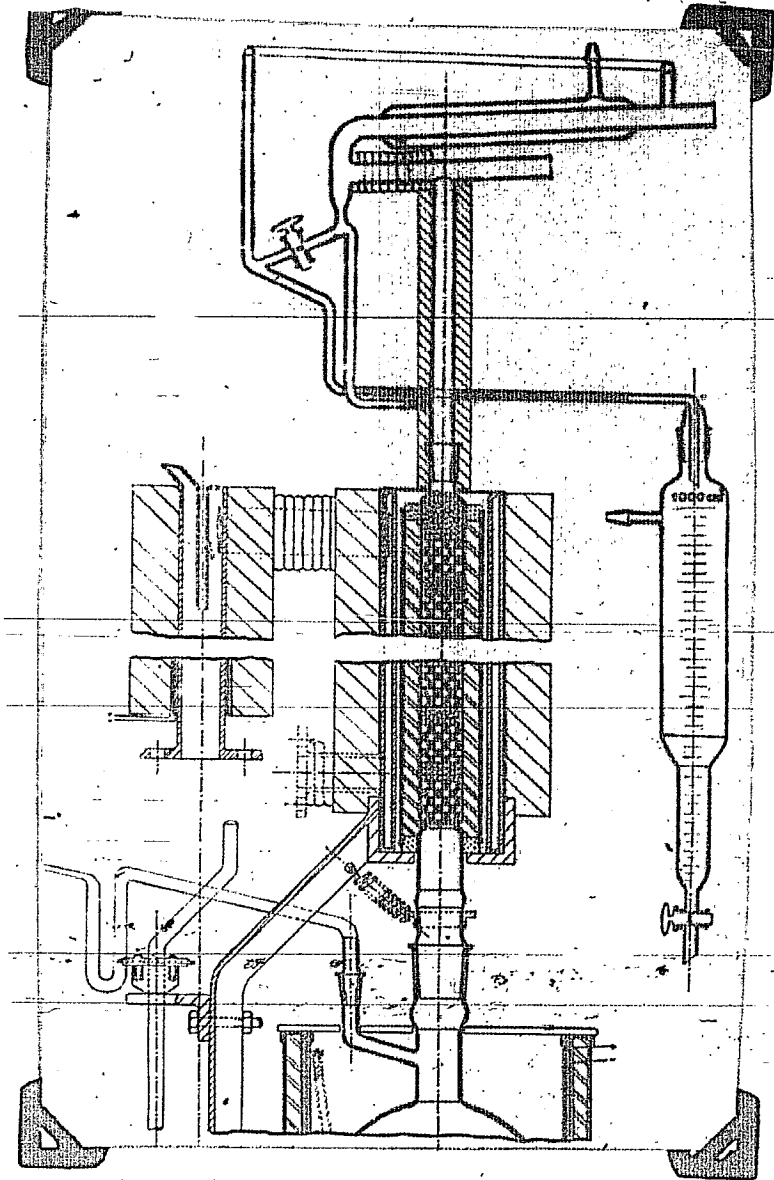


Abbildung 2.

Füllkörperkolonne mit Ömlaufheizung.

Einzelheiten der Anordnung.

000044

Rotationskolonne.

Ein kurzer Hinweis auf eine mit rotierenden Füllkörpern ausgerüstete Kolonne mit einer erstaunlich guten Trennwirkung (H.E.T.P.-Wert nur 1,04 cm), über die von M a i r und W i l l i n g h a m (52) berichtet worden war, gab die Veranlassung dazu, ebenfalls eine derartige Fraktioniervorrichtung zu entwerfen, die die Möglichkeit eines größeren Einsatzes mit dem Vorzug einer höheren Trennschärfe vereinigen sollte.

Als uns einige Wochen später die Originalarbeit von M a i r und W i l l i n g h a m (53) zugänglich wurde, konnte festgestellt werden, dass bei beiden Fraktioniervorrichtungen für die Austauschere das gleiche Aufbauprinzip gewählt worden war.

Ein Metallrohr ist mit einer Anzahl kegelförmiger Bleche gleichen Durchmessers, die mit ihren abgeschnittenen Enden nach unten zeigen, gefüllt. Eng an der Rohrwandung anliegende Distanzringe halten die Bleche in bestimmtem Abstand voneinander. Zwischen diesen feststehenden „Statorblechen“ rotieren die auf einer Welle durch Distanzstücke festgelegten „Rotorbleche“. Der Neigungswinkel beträgt für beide Bauelemente 30° . In Abbildung 3. ist das Aufbauprinzip der Austauschsäule in seinen wesentlichen Teilen skizziert.

Das aus dem Kolonnenaufsatz zurückfliessende Kondensat wird über die feststehenden und rotierenden Füllkörper auf einem langen Weg im Zickzack durch den Längsschnitt der Kolonne in die Destillierblase zurückgeführt. Bei unserer Rotationskolonne waren auf einer Länge von 115 cm und bei

000045

einer lichten Weite des Austauschers von 6,6 cm 125 Rotorbleche und 124 Statorbleche eingebaut.

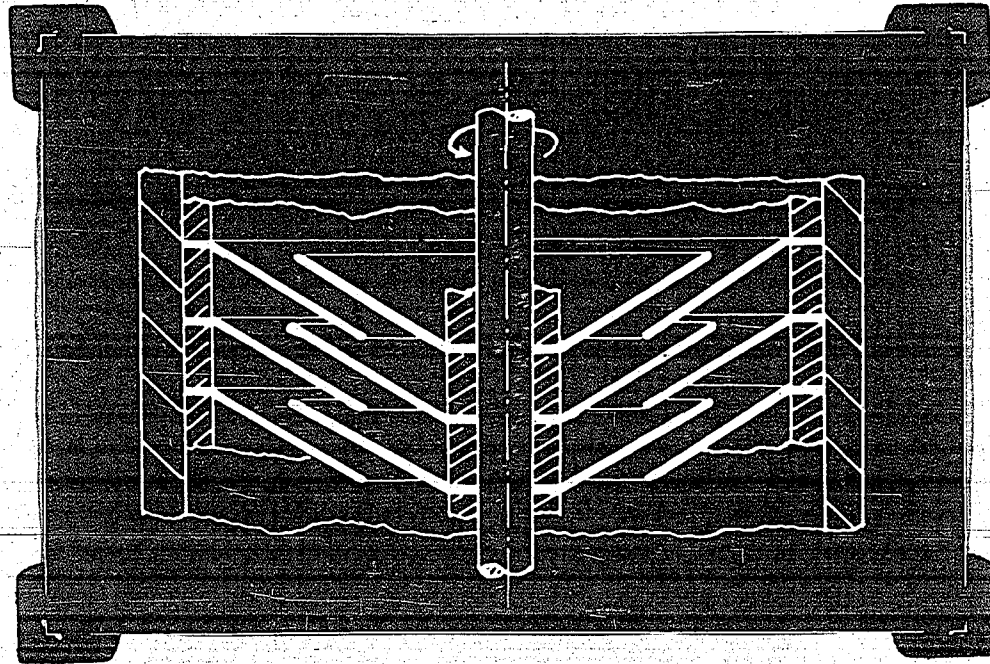


Abbildung 3.

Aufbau der Austauschsäule
der Rotationskolonne.

Nähere Einzelheiten der Kolonne können aus der als Anlage beigegebenen Werkstattzeichnung, sowie auch aus den Abbildungen entnommen werden, sodass sich eine eingehendere Beschreibung hier erübrigt. Um ein Bild von der beim Bau derartiger Fraktioniereinrichtungen erforderlichen Präzisionsarbeit zu geben, sei noch darauf hingewiesen, dass wegen des geringen Abstandes der Stator- und Rotorbleche voneinander die Höhe der Distanzstücke auf 1/100 mm den geringen Schwankungen in der Dicke der Bleche angepasst werden musste.

000046

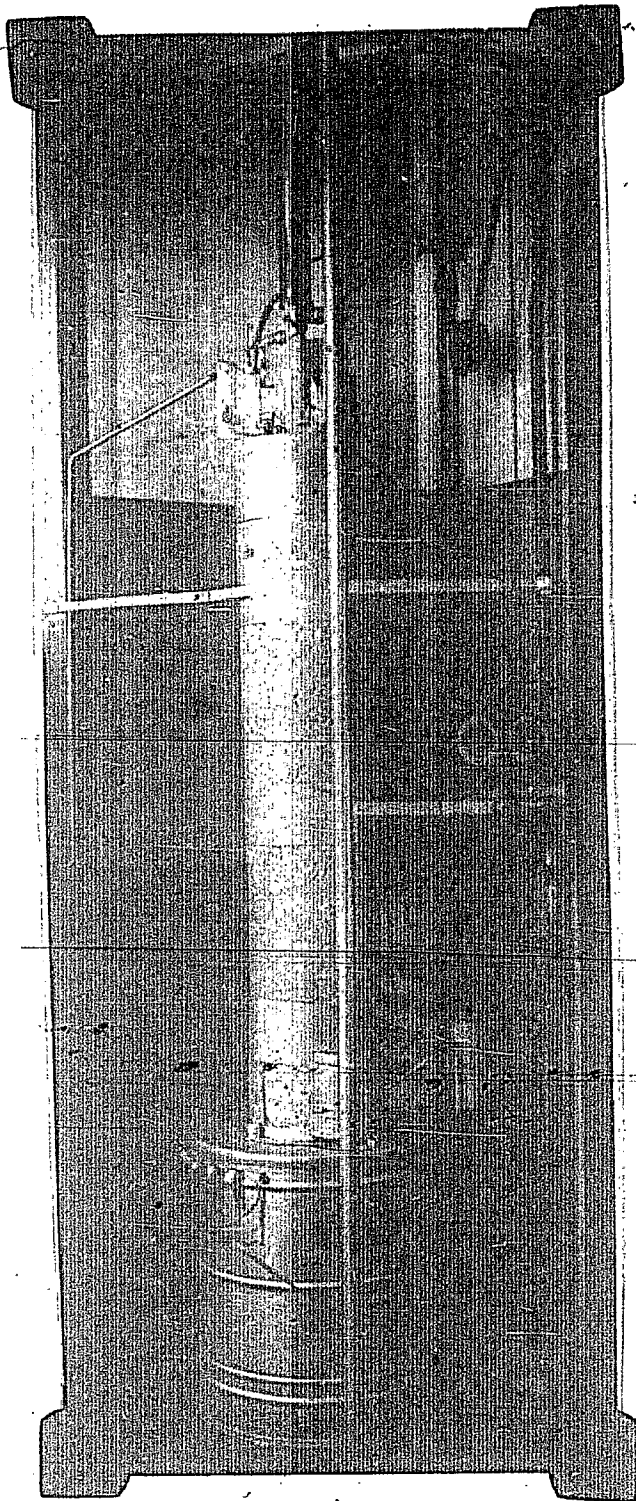


Abbildung 4.

Gesamtansicht der Rotationskolonne.

000047

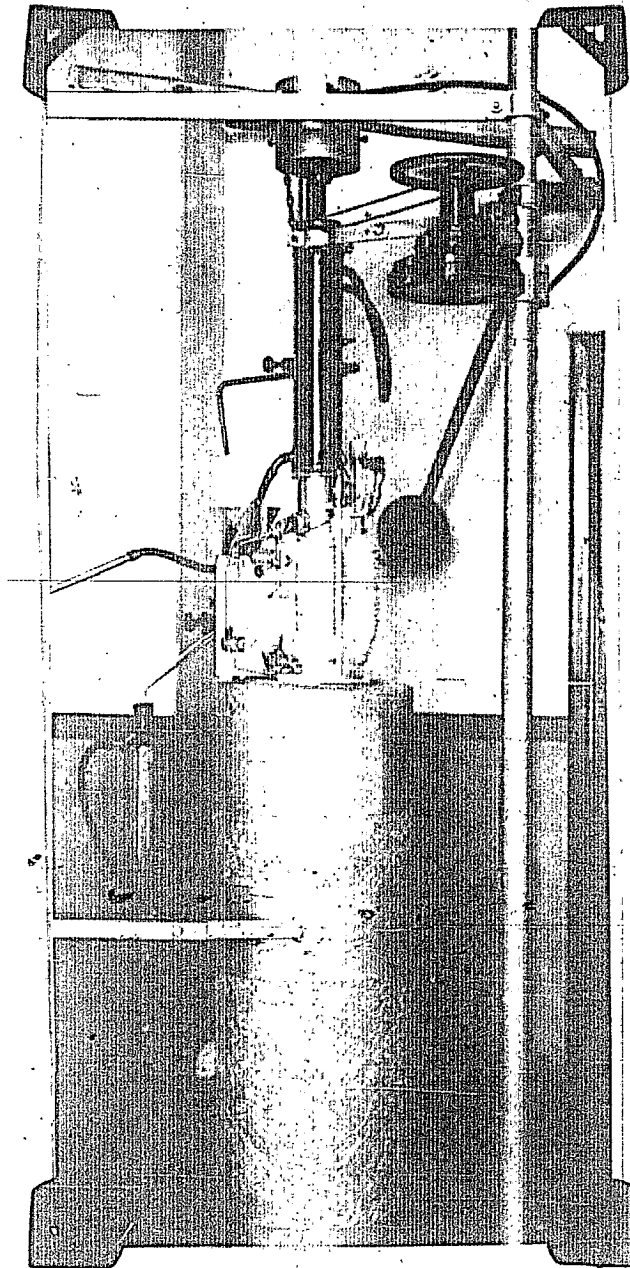


Abbildung 5.

Aufsatz der Rotationskolonne.

000048

Als Werkstoff für die Kolonne wurde Aluminium vor allem wegen seines geringen spezifischen Gewichts und der dadurch ermöglichten leichten Bauweise gewählt. Ausserdem waren die erforderlichen Bauelemente bei dieser Ausführung leicht zu beschaffen. Auch erscheint die auf gleiches Volumen bezogene geringere Wärmekapazität des Aluminiums gegenüber den andern in Frage kommenden Metallen in soweit günstig, als man annehmen kann, dass bei der Fraktionierung der Energieaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit an seiner Oberfläche ohne grössere Verzögerung vor sich gehen wird. Einen Nachteil sehen wir dagegen in der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums, wodurch in der Kolonne ein Wärmefluss von den unteren heissen zu den oberen kälteren Blechen stattfindet, sodass die Fraktionierung auch bei guter Wärmeisolation nach aussen hin nicht mehr adiabatisch erfolgt. Auf die Verwendung des Aluminiums als Baustoff im Gegensatz zu Messing bei den amerikanischen Autoren wird es vermutlich zurückzuführen sein, dass bei unserer Rotationskolonne nicht die erwartete Wirksamkeit von 120, sondern von nur 90 theoretischen Böden erreicht wurde.

Das Austauschrohr war im Abstand von 3 cm von einem elektrischen Heizmantel umgeben. Der Zwischenraum war mit Kieselgur ausgefüllt. Eine 5 cm dicke Glasgespinstschale um den Heizmantel verhinderte eine unerwünschte Wärmeabstrahlung nach aussen hin.

Die Austauschsäule war mit der Destillierblase, wie auch mit dem Aufsatz durch Flansche verbunden. Als neuartiges Dichtungsmittel verwandten wir hier mit gutem Erfolg selbst bei 160° Dichtungsringe auf Buna-Grundlage,

Dichte	$\frac{\text{Kcal}}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{Kcal}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$
Al	0,278	0,57
Fe	0,092	
Ag	0,107	0,82
Cu	0,092	0,77

000049

die von der Firma G o e t z e w e r k A.G. Burscheid hergestellt waren. Mit gleich gutem Erfolg konnte Buna später auch als Packungsmaterial bei den Stopfbüchsen benutzt werden, die die Metall- und Glasteile des Fraktionieraufsatzes dicht miteinander verbanden. Auf der Zeichnung ist diese später erst angebrachte Verbesserung noch nicht berücksichtigt.

Die 10 Liter fassende Destillierblase befand sich in einem elektrischen Heizkorb. Die Beheizung der Blase war so angeordnet, dass sich die Kohlenwasserstoffdämpfe vornehmlich an ihrem Boden entwickelten und bei ihrem Emporsteigen dauernd für eine gute Durchmischung des Blaseninhaltes sorgten. Eine Vertiefung am Boden der Destillierblase gestattete es, den Blaseninhalt praktisch vollständig herauszuheben. An dem Verschluss des Ein- und Ausfüllstutzens der Blase war zur Kontrolle des Destillationsdruckes ein Quecksilbermanometer angebracht. Unter normalen Bedingungen arbeitet die Rotationskolonne mit einer unter ~~zwei Torr liegenden Druckdifferenz zwischen Blase und~~ Kopf. Eine noch so geringe Überbelastung macht sich schon, bevor sie anderweitig erkannt werden kann, an einem Druckanstieg bemerkbar und kann durch Vermindern der Dampfgeschwindigkeit frühzeitig behoben werden.

Für die Rotationskolonne wurde ein neuartiger Fraktionieraufsatz konstruiert, der den besonderen Verhältnissen angepasst war. Diese lagen darin begründet, dass die Welle, um eine ~~Stopfbüchse~~ zu vermeiden, über eine Kupplung durch den Kühler des Aufsatzes hindurchgeführt war. Da aber trotzdem die Temperatur der Dämpfe auf übliche Weise mit

000050

Feinthermometern gemessen werden sollte, mussten jene auf einem zweiten Weg durch ein gläsernes Schaurohr in die Kühlzone des Aufsatzes geführt werden. Dieses Schaurohr war so gebaut, dass der Quecksilberfaden des Thermometers in allen Messbereichen vollständig von Dampf umgeben war. Die Bestimmung des Rückflussverhältnisses erfolgte mittels der Stauhöhen, die sich vor dem Durchfluss durch einen feinregulierbaren Kapillarhahn einstellten. Dem Hahn, dessen Kükenstellung an einem Zeiger abzulesen war, gebührt der Vorrang vor einer Kapillare mit unveränderlichem Durchlass; denn aus apparativen Gründen konnte eine bestimmte obere Grenze der Stauhöhe nicht überschritten werden, durch Veränderung des Hahndurchlasses war es dennoch möglich, diese Messmethode auf alle vorkommenden Rückflussgeschwindigkeiten anzuwenden. Geeicht wurde der Rückflussmesser während des Betriebes, indem an seine Stelle für kurze Zeit ein kalibriertes Messgefäß in den Rückflusstrom eingeschaltet wurde. Da für die Dauer der Eichung der Rückfluss unterbrochen wurde, musste nach der Messung mit der Fortführung der Fraktionierung so lange gewartet werden, bis in der Kolonne wieder ein stationärer Zustand hergestellt war.

Der Antrieb der Rotorbleche geschah über einen direkt mit der Welle gekuppelten 1/4 Ps-Gleichstrom-Motor mit veränderlicher Drehzahl, die an einem Tourenzähler abgelesen werden konnte. Im allgemeinen wurde auf 1200 bis 1250 U. i.d.Min. einreguliert. Eine Erhöhung oder Senkung um 500 U. i.d.Min. war für die Trennwirkung der Kolonne ohne merklichen Einfluss.

Zur Prüfung der Trennschärfe der Rotationskolonne

000051

wurde auf übliche Weise die Bestimmung der Bodenzahl mit Hilfe einer n-Heptan-Methylcyclohexan-Mischung vorgenommen. Angewandt wurden 3100 ccm Methylcyclohexan und 310 ccm n-Heptan. Das letztgenannte mit den Konstanten $Kp_{760} = 98,3^{\circ}$ und $n_D^{20} = 1,3878$ war aus hydriertem Kogasin abgetrennt worden. Das Methylcyclohexan wurde durch Hydrieren eines von der Gesellschaft für Teerverwertung gelieferten „Rein-Toluol“ bei 160 bis 190^o und 150 at Wasserstoff über einem Ni-Mn-Al-Hydrierkatalysator hergestellt. Das hydrierte Produkt wurde mehrmals mit conc. Schwefelsäure gewaschen, und das Methylcyclohexan nach dem Sieden über Natrium an der Rotationskolonne von begleitendem Methylcyclopentan und Cyclohexan getrennt. Für das reine Produkt wurden folgende Konstanten gefunden: $Kp_{760} = 100,8^{\circ}$ und $n_D^{20} = 1,4232$.

Unter den Bedingungen des vollständigen Rückflusses wurden bei verschiedenen Dampfgeschwindigkeiten gleichzeitig je eine Probe aus der Destillierblase der Rotationskolonne und einem besonderen Rückflussmesser entnommen. Dieser war so konstruiert (Abb. 6.), dass die entnommene Probe dem bei vollständigem Rückfluss ausgebildeten Gleichgewicht entsprach, obgleich im Augenblick der Probenahme das Gleichgewicht gestört wurde. Zu diesem Zwecke wurde vor der Entnahme durch Absperren des mittleren Hahns ein weiterer Zufluss von Kondensat vermieden. Nach einer Probenahme wurde jeweils 24 Stunden bis zu einer neuen Messung gewartet. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich ein neuer Endzustand eingestellt.

Aus den Brechungsindices der entnommenen Proben konnte mit Hilfe einer Kurve, die aufgestellt wurde unter Benutzung

000052

der von Bromiley und Quiggle (54) angegebenen Werte, ihr Gehalt an n-Heptan abgelesen werden.

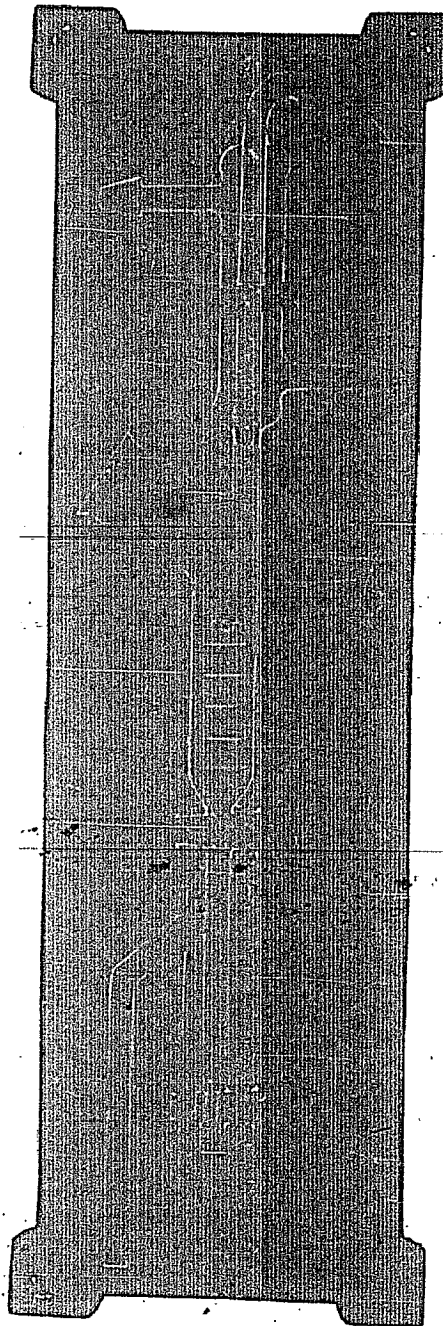


Abbildung 6.

Rückflussmesser zur Bodenzahlbestimmung.

000053

Aus diesen Werten wurde mittels folgender Beziehung die theoretische Bodenzahl errechnet :

$$n = \frac{\log \frac{A(100 - B)}{B(100 - A)}}{\log \alpha} - 1$$

n = Anzahl der theoretischen Böden.

A = Mol% n-Heptan in der Probe aus dem Kolonnenkopf.

B = Mol% n-Heptan in der Probe aus der Destillierblase.

α = Verhältnis der Flüchtigkeiten von n-Heptan und Methylcyclohexan, von Beatty und Calin-gaert (55) zu 1,07 angegeben.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für die theoretischen Bodenzahlen, die bei verschiedenen Durchsatzgeschwindigkeiten erzielt wurden, zusammengefasst :

	n_D^{20}	Mol% n-Heptan	n_D^{20}	Mol% n-Heptan
Kopf	1,3919	86,5%	1,3910	90,0%
Blase	1,4208	6,6%	1,4206	6,5%
Durchsatz je Minute	6,4 ccm		4,8 ccm	
Bodenzahl	68,5		72,1	

	n_D^{20}	Mol% n-Heptan	n_D^{20}	Mol% n-Heptan
Kopf	1,3892	95,7%	1,3890	97,0%
Blase	1,4205	6,5%	1,4206	6,5%
Durchsatz je Minute	1,4 ccm		1,0 ccm	
Bodenzahl	84,3		89,8	

000054

	n_D^{20}	Mol% n-Heptan	n_D^{20}	Mol% n-Heptan
Kopf	1,3889	97,0%	1,3889	97,0%
Blase	1,4206	6,5%	1,4206	6,5%
Durchsatz je Minute	0,8 ccm		0,5 ccm	
Bodenzahl	89,8		89,8	

Aus den Werten der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Wirksamkeit der Rotationskolonne in starkem Masse von der Dampfgeschwindigkeit abhängig ist. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von M a i r und W i l l i n g h a m , welche feststellten, dass eine Veränderung des Durchsatzes, d.h. der insgesamt verdampften Kohlenwasserstoffmenge, zwischen 2,5 und 10 ccm in der Minute ohne nennenswerten Einfluss auf die Trennwirkung der Kolonne sei. Die Verff. arbeiteten daher mit hoher Dampfgeschwindigkeit; dagegen wird man unsere Kolonne zweckmässig nicht so hoch belasten und einen Durchsatz von 1 ccm in der Minute nicht wesentlich überschreiten.

Wenn man die theoretische Bodenzahl gegen den minutlichen Durchsatz aufträgt, erhält man eine Kurve, aus der man z.B. als Wirksamkeit der Kolonne bei einem Durchsatz von 10 ccm in der Minute einen Wert von 63 theoretischen Böden ablesen kann (Abb.7.).

Die Rotationskolonne stellt mit einem H.E.T.P.-Wert von 1,15 cm eine ausgezeichnete Fraktioniereinrichtung dar, die bei gleicher Höhe an Wirksamkeit allen anderen bisherigen Konstruktionen überlegen ist. Ihre gute Trennschärfe geht u.a. auch aus der Siedelkurve hervor, die bei der später beschriebenen Fraktionierung eines zwischen 100 und 160° siedenden Olefingemischs erhalten wurde. Daraus kann ersehen

000055

werden, dass es möglich war, bei einmaligem Durchsatz nur
3° voneinander siedende Olefine weitgehend zu trennen.

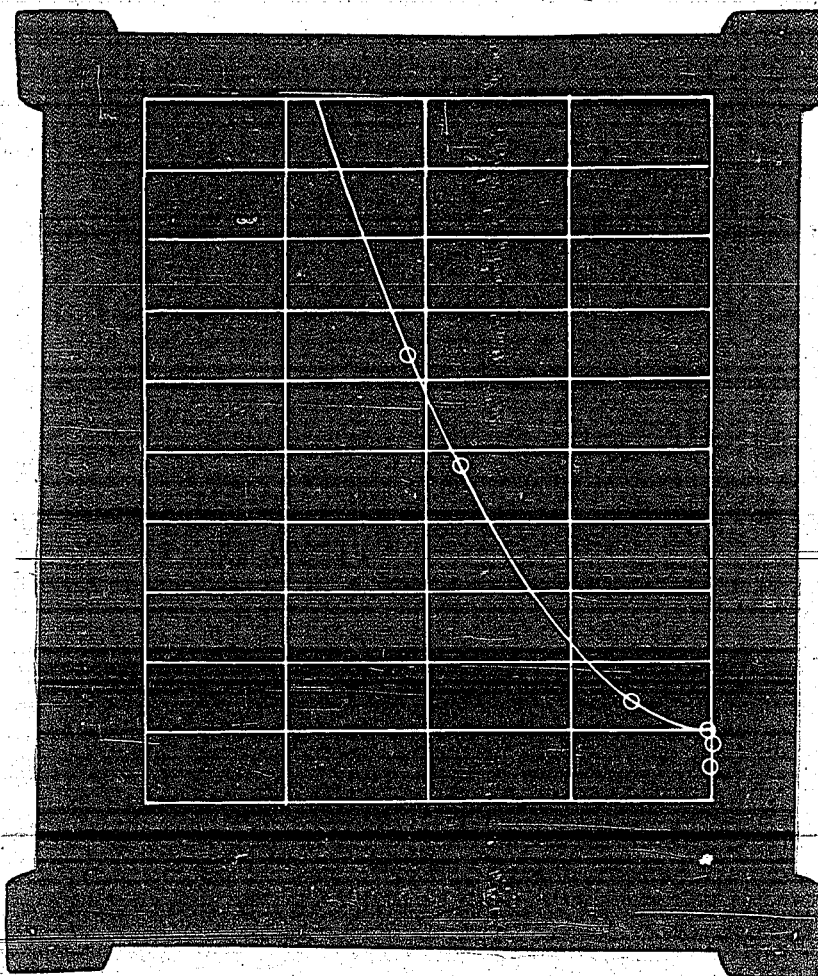


Abbildung 7.

Trennwirkung der Rotationskolonne
in Abhängigkeit vom Durchsatz in
der Minute.

000056

Abtrennung und Isolierung einheitlicher Olefine
aus Kogasin.

Die bei der Benzinsynthese nach F i s c h e r -
T r o p s c h aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehen-
den flüssigen Kohlenwasserstoffe setzen sich, wie bereits
1929 H. T r o p s c h und H. K o c h (56) nachgewiesen
haben, im wesentlichen aus unverzweigten und einfach ver-
zweigten Monoolefinen und Paraffinen zusammen. Der prozen-
tuale Anteil der Olefine im Kogasin hängt ausser von der
Zusammensetzung des zur Synthese verwandten Gasgemisches
von den besonderen Bedingungen der Synthesedurchführung,
z.B. Druck, Temperatur und Katalysator ab. Bei einem an
Wasserstoff armen Gas, wie es z.B. im Wassergas vorliegt,
ist der Gehalt des Syntheseproduktes an Olefinen hoch, bei
dem sogenannten Mischgas mit zwei Teilen Wasserstoff auf
ein Teil Kohlenoxyd ist er dagegen niedriger. Da demnach
mit steigendem Partialdruck des Wasserstoffs im Synthese-
gas der Anteil der gesättigten Produkte im Kogasin ansteigt,
ist es wahrscheinlich, dass die Olefine die Primärprodukte
der Synthese darstellen, die im weiteren Verlauf mehr oder
weniger weitgehend hydriert werden. Ubereinstimmend gilt
für alle Syntheseprodukte, dass mit steigender C-Zahl der
Olefingehalt in den einzelnen C-Zahlbereichen abnimmt.

Wie schon aus der Arbeit von H. T r o p s c h und
H. K o c h hervorgeht, kommen für eine quantitative Ab-
trennung der Monoolefine des Kogasins von den begleitenden
Paraffinen wohl nur chemische Methoden in Frage und unter
diesen nur solche, die unter milden Bedingungen arbeiten

000057

und damit eine möglichst restlose Wiedergewinnung des eingesetzten Materials in seiner ursprünglichen Struktur gestatten. Physikalische Unterschiede zwischen Olefinen und Paraffinen für eine Trennungsmethode nutzbar zu machen, ist bisher noch nicht gelungen. Lediglich kann z.B. durch selektive Extraktion, wie beim E d e l e a n u -Prozess, eine Anreicherung der olefinischen Komponente erzielt werden.

Selektive Extraktion mit Methanol.

Aus eigenen Versuchen mit einer zwischen 100 und 160° siedenden Mischgasbenzin-Fraktion geht hervor, dass mit Hilfe einer bei Raumtemperatur durchgeführten Extraktion mit Methanol bei einmaligem Durchgang eine 8%ige Anreicherung des Extraktes an Olefinen möglich ist. Es wurde folgendermassen vorgegangen: 200 ccm des Benzins, welches 34,0 % Ungesättigte enthielt (durch Absorption in Phosphor-pentoxyd-Schwefelsäure bestimmt), wurden mit 300 ccm Methanol ausgeschüttelt. Dabei wurden 120 ccm Benzin gelöst. Nach dem Ausfällen mit Wasser und nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid konnten in dem Extrakt mit der obigen Methode 38,5 % Ungesättigte nachgewiesen werden, während der Extraktionsrückstand noch 29,9 % enthielt.

Selektive Adsorption an Silicagel.

Ein gewisser Trenneffekt kann ferner durch selektive Adsorption an Silicagel erzielt werden, wie dies mit einer zwischen 94 und 95° siedenden Hepten-Heptan-Fraktion nachgewiesen wurde. Das Adsorptionsvermögen des Silicagels ist

000058

jedoch nicht ausreichend, Olefine in grösseren Mengen zu binden; mit grösserem Erfolg kann es dazu verwandt werden, aus Paraffinen und Cycloparaffinen letzte Reste von Ungesättigten zu entfernen, wie es M a i r und W h i t e (57) getan haben. Bei unseren Untersuchungen wurde das verwandte Benzin in einem Versuch bei Raumtemperatur durch die Silicagelschicht filtriert; in einem weiteren wurden die Dämpfe des Benzins durch das Gel hindurchdestilliert, wobei dieses auf die Siedetemperatur des Benzins vorgeheizt wurde. Hierbei wird vermieden, dass das zwischen den Gelkörnern zurückgehaltene Benzin bei der späteren Desorption der olefinischen Anteile zu sehr verdünnend wirkt. Vor den einzelnen Versuchen wurde das Gel in dem Adsorptionsrohr bei 300 bis 350° durch einen über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom von anhaftendem Wasser befreit. Sodann wurden aus einem Tropftrichter 250 ccm der gereinigten Benzinfraktion langsam auf die Gelschicht getropft.

Dabei wurden 45 ccm Filtrat erhalten. Das noch im Adsorptionsrohr verbliebene Benzin wurde bei 100° im Kohlendioxidstrom abgeblasen und dabei in 12 Stunden am absteigenden Kühler 185 ccm Destillat I aufgefangen. Durch eine anschließende Wasserdampfdestillation konnten weitere 10 ccm Benzin abgeblasen werden. Die letzten Anteile wiesen den charakteristischen Geruch von Olefinpolymerisaten auf. Die Ergebnisse des ersten Versuches sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

000059

	Menge	Jodzahl	Olefingehalt
Vor dem Versuch	250 ccm	164	63,2 %
Filtrat	45 ccm	157	60,3 %
Destillat I	185 ccm	163,5	63,1 %
Destillat II	10 ccm	168	64,8 %

Bei dem zweiten Versuch wurde das Gel nach dem Trocknen auf etwa 100° aufgeheizt und das Adsorptionsrohr mit Kohlendioxyd gefüllt. Die Temperatur wurde im Innern der Silicagelschicht mittels eines Thermoelementes gemessen. Das Benzin wurde in einem unter dem Rohr angebrachten Destillationskolben zum Sieden erhitzt und die Dämpfe durch das heisse Rohr hindurchdestilliert. Nachdem 2 ccm Destillat am absteigenden Kühler übergegangen waren (Destillat I), wurde die Destillation beendet. Darauf wurden unter Erhöhen der Temperatur auf 130° aus dem Adsorptionsrohr mit Kohlendioxyd weitere 45 ccm als Destillat II abgeblasen. Das nachfolgende Einblasen von Wasserdampf, welches mit einer plötzlichen Temperatursteigerung des Silicagels verbunden war, bewirkte die Desorption von 2 ccm Benzin, welches wiederum den Geruch von Olefinpolymeren aufwies. Aus der folgenden Zusammenstellung ist das Ergebnis des zweiten Versuches zu ersehen:

	Menge	Jodzahl	Olefingehalt
Vor dem Versuch	-	164	63,2 %
Destillat I	2 ccm	140	54,0 %
Destillat II	45 ccm	164	63,2 %
Destillat III	2 ccm	188	72,5 %

000060

Obwohl namentlich die zweite Zusammenstellung einen gewissen Trenneffekt verdeutlicht, so zeigen die Versuche jedoch, dass die Methode für eine praktische Auswertung zur Olefinabtrennung nicht in Frage kommen kann. Zu dem letzten Versuch ist noch zu bemerken, dass sich am oberen Ende der Silicagelschicht eine tiefbraune Zone gebildet hatte, die zugleich mit dem schon erwähnten charakteristischen Geruch darauf schliessen lässt, dass zusammen mit der Adsorption der Olefine eine Polymerisation stattgefunden hatte.

Abtrennung der Olefine mit Hilfe der Mercuriazetat-Methode.

~~Von den für eine Olefinabtrennung in Frage kommenden~~
chemischen Methoden zeichnet sich vor allem die Mercuriazetatmethode durch Schnelligkeit und restlose Erfassung der Olefine aus. Die auf Grund der Angaben von T a u s (58) ~~lange Zeit herrschende Ansicht, dass eine Doppelbindung~~
~~zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen nicht in der Lage~~
~~sei, die Quecksilberadditionsverbindung zu bilden, wurde~~
in jüngster Zeit von H. K o e h und F. H i l b e r a t h (59)
als irrig erwiesen, da es gelang, die Additionsverbindungen
des Tetramethyläthylens wie die des Diisobutylens als
krystallisierte Substanzen zu erhalten. Es darf somit als
feststehende Tatsache gelten, dass aliphatische Monoolefine
jeder Art aus im Benzinbereich siedenden Gemischen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden können.

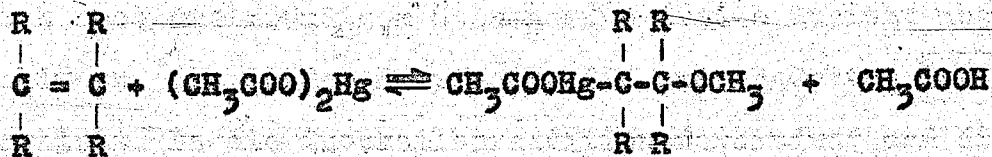
Auf D e n i g è s (60) geht die Beobachtung zurück, dass die niederen Olefine, wie z.B. Propen und Buten mit Merkurisulfat und -nitrat wasserunlösliche Additionsver-

000061

bindungen liefern, wobei in der Wärme nebenher eine Reduktion zu einwertigen Quecksilbersalzen stattfindet. Diese Art von Quecksilberverbindungen, die sich im übrigen auch bei einer C=O-Doppelbindung bilden können und bei Produkten, in denen ein Atom seine volle Wertigkeit nicht erreicht hat, werden von D e n i g è s als lose Anlagerungsverbindungen angesprochen. H o f m a n n und S a n d dagegen stellten für ähnliche Verbindungen, die sie aus Olefinen mit Merkurichlorid, bzw. -azetat erhielten, Strukturformeln auf (61). Mit starken Säuren können diese Quecksilber-Additionsverbindungen wieder zerlegt werden. Bei der Verwendung von Merkurichlorid entsteht für ein Mol angelagertes Salz ein Mol Salzsäure, und daher würde erst ein grosser Überschuss an Quecksilbersalz vollständige Anlagerung des Olefins bewirken. Aus diesem Grunde wurden später nur mehr Quecksilbersalze von schwachen Säuren für die Reaktion benutzt. B a l b i a n o und P a o l i n i (62) benutzten Merkuriazetat zum Nachweis von Olefinen, und T a u s z (58) baut darauf seine Analysenmethode von Erdölderivaten auf. Der letztgenannte Autor stellte ausserdem fest, dass die Umsetzung erleichtert wird, wenn man Methanol als Lösungsmittel anstelle von Wasser verwendet. Ausser in Wasser und Methanol lässt sich die Reaktion ferner auch noch in Eisessig durchführen. Nach H u g e l und H i b o u (63) geht dann die Addition augenblicklich vor sich, und aus der Volumenverminderung kann sofort der Olefingehalt abgelesen werden. Obwohl noch in neuerer Zeit M a n c h o t (64) für die Auffassung eintrat, dass die Doppelbindung bei der Addition des Olefins erhalten bleibt, hat sich doch allge-

000062

mein, gestützt auf mehrere Untersuchungen (65) die Ansicht durchgesetzt, dass in der Quecksilberverbindung die Doppelbindung aufgehoben ist. Unter den Anlagerungsverbindungen wurden nämlich optische Isomere gefunden, deren Vorhandensein sich nur mit der Ansicht H o f m a n n s in Einklang bringen lässt. Die in methanolischer Lösung ablaufende Reaktion wird man daher folgendermassen formulieren müssen:



Bei der Durchführung der Abtrennung wurde im wesentlichen nach den Angaben von H. T r o p s c h und H. K o c h (56), bzw. von H. K o c h und F. H i l b e r a t h (59) verfahren. Die Benzinfraction wurde zunächst zur Entfernung von Peroxyden, Aldehyden und Ketonen nacheinander mit Natriumbisulfit- und schwach angesäuertes Ferrosulfatlösung geschüttelt. Nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser wurde mit Kalziumchlorid getrocknet und über Natrium abdestilliert. Die für die Abtrennung benötigte Quecksilberazetatmenge wurde nach der Jodzahl nach W i j s, sowie nach der Absorption in Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure berechnet und mit einem 10%igen Überschuss angewandt. Da die Kohlenwasserstoffe sich mit zunehmendem Molekulargewicht schwerer in Methanol lösen, wurde bei der Abtrennung der Olefine aus einer Fraktion, die vornehmlich die C-Zahlbereiche C₈ und C₉ umfasste, mit dem 1,5fachen Volumen Methanol verdünnt und zwei Stunden lang mit dem Quecksilbersalz geschüttelt. Danach wurde unter Eiszugabe die entstandene

Essigsäure mit 5n Kalilauge neutralisiert und soviel Lauge zugegeben, bis ein gelbgefärbter Niederschlag auch bei starkem Schütteln soeben noch bestehen blieb. Durch intensives Schütteln mit dem gleichen Volumen gesättigter Natriumchloridlösung wurde das Azetat der Additionsverbindung in das schwerlösliche Chlorid übergeführt, das sich unter der wässrig-methanolischen Schicht abschied. Über dieser hatte sich nach dreistündigem Stehen eine dritte Schicht abgeschieden, die in der Hauptsache die unveränderten Paraffine enthielt. Da die Quecksilberadditionsverbindung und die Paraffine einander nicht unbeträchtlich lösen, wurden die leichteste und die schwerste Schicht miteinander vereinigt und die darin enthaltenen Paraffine im Vakuum abdestilliert. Das Chlorid der Quecksilberadditionsverbindung reagierte deutlich sauer, aus diesem Grunde wurde vor der Destillation eine alkalische Wäsche eingeschaltet. Um die letzten Paraffinanteile abdestillieren, musste trotz Ölpumpenvakuum bei Badtemperaturen oberhalb 70° gearbeitet werden, wobei sich schon eine starke Zersetzung der Additionsverbindung bemerkbar machte. Wenn man ausser auf reine Olefine Wert auf reine Paraffine legt, empfiehlt es sich, diese Anteile, die etwa 10 % der Gesamtparaffine ausmachen, gesondert aufzufangen. Der Rückstand der Vakuumdestillation wurde unter Zugabe von 1,1 Mol Salzsäure (5n) auf ein Mol angewandtes Merkuriazetat der Wasserdampfdestillation unterzogen. Die dabei übergehenden Olefine waren leicht gelb gefärbt. Nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser und dem Trocknen über Kalziumchlorid befreite ein zehnstündiges Sieden über Natrium das Olefingemisch von diesen gefärbten Beimengungen.

000064

Mit der Natriumbehandlung stieg, an einem Einzelfall geprüft, die Jodzahl des Olefingemischs von 208 auf 223. Da sich im Rückstand der Wasserdampfdestillation stets schwerlösliches Merkursalz und metallisches Quecksilber fand, ist anzunehmen, dass diese Nebenprodukte durch Oxydation der Olefine entstanden sind. Ihre Natur wurde nicht näher aufgeklärt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse aufgeführt, die bei der Abtrennung der Olefine aus Kogasinfraktionen verschiedener Herkunft erhalten wurden.

Die bei den Abtrennungen in reichen Mengen anfallenden Quecksilbersalzlösungen konnten über Quecksilberoxyd wieder auf Azetat aufgearbeitet werden, welches einwandfreie Abtrennungsergebnisse zeigte.

Zerlegen des Olefingemischs durch fraktionierte Destillation.

Zur Isolierung der einheitlichen Kohlenwasserstoffe wurden die bei den einzelnen Abtrennungsversuchen mit der Quecksilberazetat-Methode erhaltenen Olefinmengen vereinigt und das erhaltene Gemisch an der Rotationskolonne fraktioniert destilliert.

Bei der Fraktionierung wurde ein Rückflussverhältnis im Durchschnitt von 1:30 eingehalten, die Destillatabnahme betrug im allgemeinen 10 ccm stündlich. Die Destillation dehnte sich in ununterbrochenem Betrieb über 210 Stunden, d.s. etwa 9 Tage und Nächte, aus. In dieser Zeit wurden von 3160 ccm eingesetzten Materials 3050 ccm zerlegt, der Rest ging verloren, was einem Verlust von 3,5 % gleichkommt.

000065

Ausgangsmaterial		Abgetrennte Olefine			Abgetrennte Paraffine			
Bezeichnung des Benzins	Menge g	% Olefine (P ₂ O ₅ -H ₂ SO ₄)	Menge g	% des Ausgangsmaterials	Jodzahl (Wijs)	Menge g	% des Ausgangsmaterials	Jodzahl (Wijs)
Wassergasbenzin	217	55,6	127	58,5 (?)	217	87	40,0	3,5
Rückstand 100° siedend	360	-	201	55,5	206	149	41,2	14,3
	400	-	220	55,0	203	176	44,0	17,2
	400	-	209	52,3	208	167	41,7	15,8
Wassergasbenzin	400	50,8	157	40,0	182	216	54,0	30,8
150 - 180°	250	-	122	48,7	193	124	49,5	10,8
	589	-	277	46,9	192	297	50,4	12,5
Mischgasbenzin	2000	34,0	530	26,5	158	2243	69,2	23,5
100 - 160° ^{+))}	1250	-	358	28,7	158			
Summe	5866		2199			3459		

^{+))} 40 Liter Kondensat wurden destilliert. Das bis 160° übergehende Destillat wurde mit dem 100° siedenden Rückstand von 20 Liter Aktivkohle-Benzin vereinigt.

000066

Der Gang des Siedepunktes und des Brechungsindex während der Fraktionierung wurde in Kurven, die in Abb.8 wiedergegeben sind, festgelegt und das Olefingemisch in die folgenden Fraktionen unterteilt:

Nr. der Fraktion	Menge	Siedegrenzen °C korr.	n_D^{20}	D_{20}^4	Jod- zahl.
1.	189 ccm	>78,7°	1,3910		
2.	100 ccm	78,7- 93,0°	1,4001		
3.	49 ccm	93,0- 94,2°	1,4020		
4.	47 ccm	94,2- 95,2°	1,4032		
5.	333 ccm	95,2-100,4°	1,4062		
6.	40 ccm	100,4-112,3°	1,4084		
7.	50 ccm	112,3-117,9°	1,4099		
8.	102 ccm	117,9-121,1°	1,4104	0,717	228,0
9.	242 ccm	121,1-122,5°	1,4102	0,717	
10.	36 ccm	122,5-123,2°	1,4123		
11.	100 ccm	123,2-124,6°	1,4133		
12.	107 ccm	124,6-125,1°	1,4142	0,720	226,1
13.	250 ccm	125,1-125,3°	1,4142	0,721	
14.	102 ccm	125,3-126,1°	1,4152		
15.	65 ccm	126,1-138,5°	1,4168		
16.	55 ccm	138,5-142,4°	1,4183		
17.	43 ccm	142,4-145,1°	1,4191		
18.	34 ccm	145,1-146,1°	1,4187		
19.	45 ccm	146,1-146,8°	1,4179	0,7315	200,5
20.	100 ccm	146,8-147,7°	1,4181	0,731	
21.	110 ccm	147,7-149,3°	1,4195	0,732	
22.	123 ccm	149,3-150,0°	1,4205	0,7335	
23.	117 ccm	150,0-150,3°	1,4209	0,7345	201,9
24.	65 ccm	150,3-150,5°	1,4212	0,735	
25.	47 ccm	150,5-155,1°	1,4221		
R.	500 ccm	< 155,1°	1,4262		
3050 ccm					

000067 -59-



150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250
1,4100 1,4120 1,4140 1,4160 1,4180 1,4200 1,4220 1,4240 1,4260 1,4280
Meridian
Central
Northern
Southern
1000
D. S. J. T. U. N. E. I. N. C. M.

000068

Nach der Siedekurve verteilen sich die Olefine in dem untersuchten Gemisch folgendermassen auf die nachstehenden C-Zahlbereiche:

<C₇: 6,5 %

C₇: 17,4 %

C₈: 34,4 %

C₉: 25,3 %

>C₉: 16,4 %

Der prozentuale Anteil der verzweigten Olefine, deren Anwesenheit sich in den betreffenden Fraktionen durch ein Ansteigen des Brechungsindex bemerkbar machte, war gegenüber dem der unverzweigten gering. Im C₈-Bereich waren etwa 10 % und im C₉-Bereich etwa 18 % Isoolefine enthalten.

Auf Grund der physikalischen Daten darf als sicher angenommen werden, dass in den Fraktionen, die in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst sind, die α - und β -Olefine des C₈- und C₉-Bereichs weitgehend angereichert werden konnten. Olefine mit weiter zur Mitte des Moleküls verschobener Doppelbindung waren in stärkerem Masse offenbar nicht vertreten. Diese Tatsache steht im Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen von H. K o c h und F. H i l - b e r a t h (59) über die Zusammensetzung der Hexene und der Heptene des Kogasins.

Nr. der Fraktion	Olefinkohlenwasserstoff	Gefundene Werte		Werte des Schrifttums ⁺⁾			
		Kp760	n_D^{20}	n_D^{20}	Kp760	n_D^{20}	D_{20}^4
9	Octen-1	121,1-122,5°	1,4102		122,5°	1,4103	0,7159
12 13	Octen-2	124,6-125,3°	1,4142		124,8-125,4°	1,4149	0,722
19 20	Nonen-1	146,1-147,7	1,4179- 1,4181		146°	1,4161	0,7308
23 24	Nonen-2	150,0-150,5°	1,4209- 1,4212		147 - 148°	-	- ⁺⁺⁾

⁺⁾ Entnommen aus E g l o f f ; Physical Constants of Hydrocarbons, Vol. I New-York 1939.

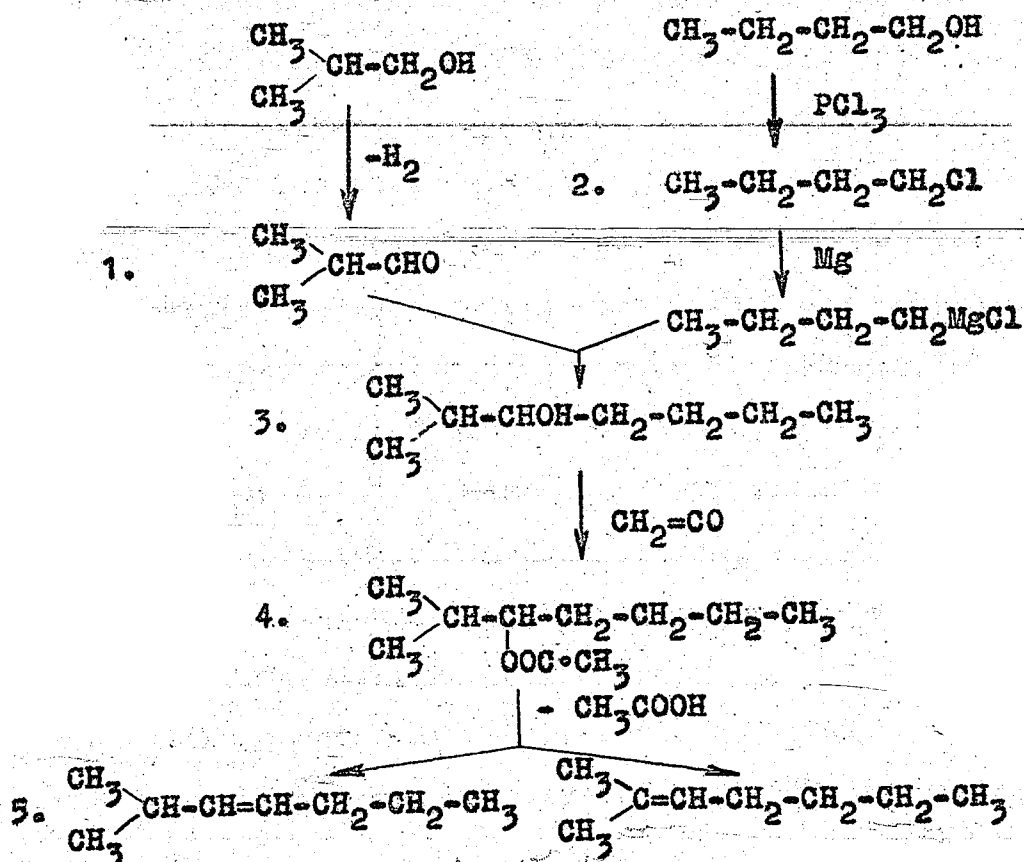
⁺⁺⁾ Für die geradkettigen Nonene finden sich im Schrifttum erst verhältnismässig wenig zuverlässig erscheinende Daten. Nach der erhaltenen Siedekurve darf aber angenommen werden, dass in den obigen Fraktionen schon weitgehend einheitliche Nonene vorliegen. In Analogie zu den C₈-Olefinen nehmen wir an, dass in der niedrigsiedenden Fraktion das α -Olefin und in der höhersiedenden das β -Olefin enthalten ist.

000070

Synthese zweier Octene und eines Isooctans.

(2-Methylhepten-2, 2-Methylhepten-3 und 2-Methylhepten).

Bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kogasinkohlenwasserstoffe bis zum C-Zahlbereich C_7 hatten H. Koch und F. Hilberath (59) festgestellt, dass unter den mengenmässig hinter den geradkettigen zurückstehenden verzweigten Olefinen keine vorhanden waren, die die Verzweigung an einem C-Atom der Doppelbindung tragen. Da angenommen werden konnte, dass die Verhältnisse bei den C_8 -Olefinen des Kogasins ähnlich sind, schien es angebracht, ein solches Olefin zu synthetisieren, um sein Verhalten bei der Aromatisierung im Vergleich zu anderen Olefinen zu prüfen. Für die Synthese wurde das 2-Methylhepten-2 ausersehen und dabei der nachstehend formulierte Weg eingeschlagen:



Die zur Grignardierung (3. Reaktionsschritt) benötigten Ausgangsprodukte wurden aus den leicht zugänglichen Butylalkoholen gewonnen. Die Dehydrierung des i-Butanols zum i-Butanal wurde nach B o u v e a u l t (67) katalytisch über Kupfer bei 300 bis 350° vorgenommen, da diese Arbeitsweise im Gegensatz zu der sonst im Laboratorium gebräuchlichen Oxydation der primären Alkohole einheitliche Reaktionsprodukte und grössere Aldehydausbeuten liefert. Mittels einer geeigneten Apparatur konnte die Umsetzung auch während der Nacht ohne Aufsicht fortgeführt werden.

Eine Reinigung des Rohaldehyds über sein festes Trimeres, wie sie von F o s s e k (68) vorgeschlagen wird, bewährte sich nicht, dagegen erwies sich der Aldehyd, der aus der leicht erhältlichen Bisulfitadditionsverbindung durch alkalische Zersetzung wiedergewonnen werden konnte, an Hand seiner physikalischen Konstanten als rein.

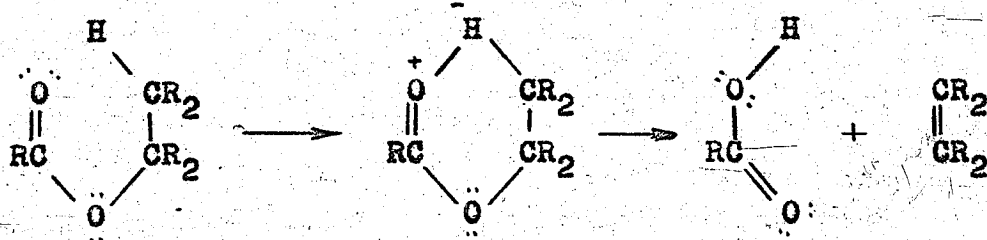
Für die Grignardierung wurde das n-Butylchlorid, obwohl es träge reagiert, den anderen n-Butylhalogeniden vorgezogen, da die Chloride erfahrungsgemäss am wenigsten zu Nebenreaktionen neigen. Seine Darstellung aus n-Butylalkohol mittels Phosphortrichlorid bot keine Schwierigkeiten. Die Grignardierung verlief glatt, die Ausbeute an 2-Methylheptanol-3 war mit 77 % der Theorie bemerkenswert hoch.

Eine unmittelbare Dehydratisierung des Octanols selbst über wasserabspaltenden Katalysatoren, wie etwa saurem Cadmiumphosphat, Aluminium- oder Thoriumoxyd, vorzunehmen, schien nicht angebracht, da über diesen Katalysatoren die entstehenden Olefinkohlenwasserstoffe stets isomerisiert werden. Im Hinblick auf die guten Erfahrungen, die von

000072

W i b a u t und Mitarbeitern (69) bei der Olefindarstellung durch Pyrolyse von Essigestern gemacht worden waren, sollte diese Methode auch bei unserem Alkohol angewandt werden. Dieser wurde daher zunächst in den Essigester übergeführt, und zwar wurde die Veresterung, die bei sekundären Alkoholen nicht mehr ohne weiteres möglich ist, mit Hilfe von Keten in Gegenwart einiger Tropfen conc. Schwefelsäure vorgenommen, wobei glatte Umsetzung erzielt wurde.

Als Pyrolysentemperatur für die Ester der sekundären Alkohole geben W i b a u t und Mitarbeiter das Temperaturgebiet um 450° an. Von H u r d und B l u n k (70) wird als Temperaturoptimum 420 bis 460° genannt. Bei einer Verweilzeit von 20 Sekunden erhielten diese Autoren eine durchschnittliche Olefinausbeute von 75 %. Sie fanden ferner, dass eine Olefinbildung nur bei Anwesenheit eines β -ständigen Wasserstoffatoms vor sich geht, und nehmen daher die Bildung eines Chelatrings als Zwischenstufe nach folgendem Schema an:

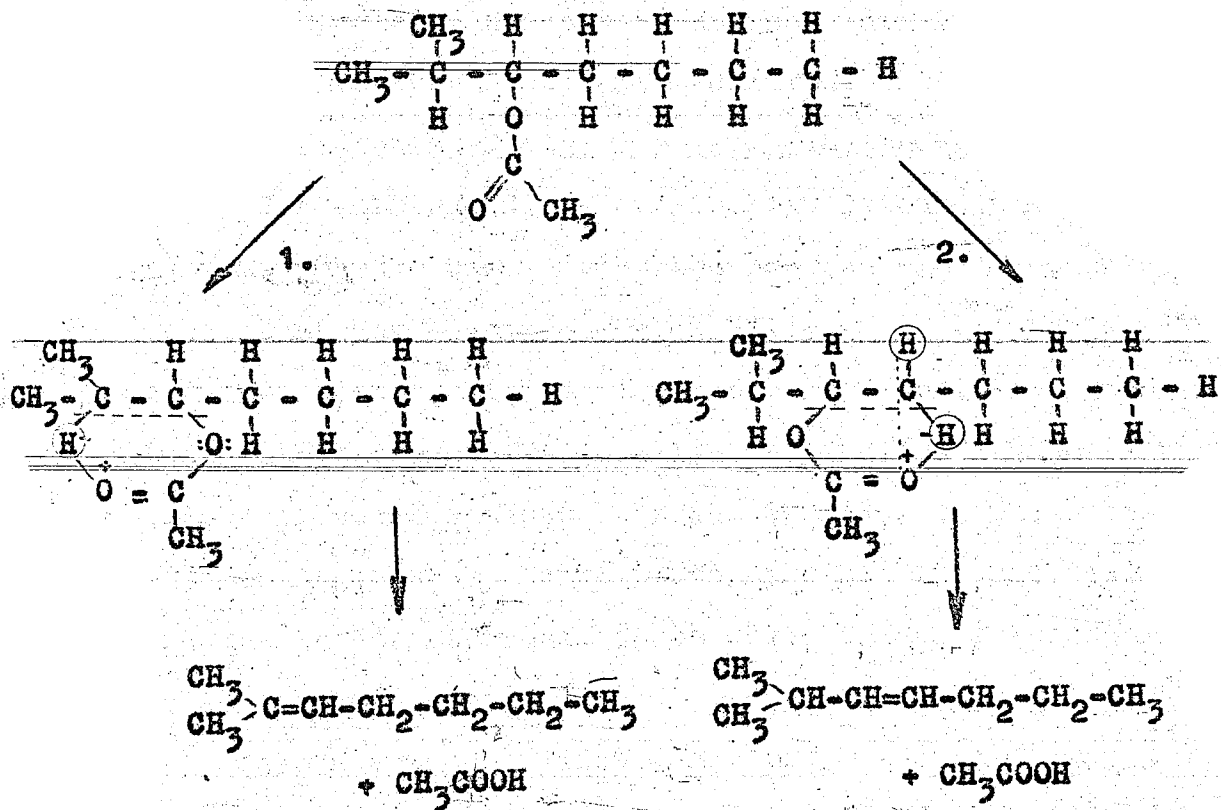


Wir führten die Pyrolyse unseres Esters bei 450° durch und erreichten bei kurzen Berührungszeiten (ein bis zwei Tropfen des Esters wurden in der Sekunde in das Reaktionsrohr eingeführt) bei Vergrößerung der wärmespendenden Oberfläche mittels Glaswolle eine Ausbeute an rohem Olefin von

000073

96 % der Theorie.

Während zu erwarten gewesen wäre, dass die Wasserstoff-
 abspaltung hauptsächlich an dem tertiären Kohlenstoffatom
 stattfinden würde unter bevorzugter Bildung von 2-Methyl-
 hepten-2, wurde jedoch gefunden, dass sich in der Hauptsache
 2-Methylhepten-3 bildete. Diese Tatsache kann mit der oben
 erwähnten Chelatringtheorie erklärt werden, wodurch diese
 ihrerseits eine Stützung erfährt. Bei unserem Essigester
 ist die Ringbildung nämlich nach zwei verschiedenen Richtun-
 gen hin möglich, wie die nachstehenden Formelbilder zeigen.



Im zweiten Falle stehen für die Ringbildung zwei Was-
 serstoffatome zur Verfügung, während im ersten Falle nur
 ein einziges Atom den Ringschluss bewirken kann, das heisst,
 dass der Fall 2 doppelt so häufig eintreten kann, wie der

000074

Fall 1. Aus der Fraktionierung von 10 ccm Roholefin eines Vorversuchs (vgl. die in Abb.9 wiedergegebene Siedekurve) geht hervor, dass 30 % der Reaktionsprodukte aus 2-Methylhepten-2 und 70 % aus 2-Methylhepten-3 bestanden. Aus der Kurve ist ferner ersichtlich, dass ausser diesen beiden Kohlenwasserstoffen andere in vergleichbaren Mengen nicht entstanden waren.

Zur Konstitutionsaufklärung wurden Proben der reinen Olefine, wie auch eine Zwischenfraktion mit den Siedegrenzen 114 und 120°, die bei der Fraktionierung der gesamten, aus 750 g Ester gewonnenen, Reaktionsprodukte anfiel, vollständig hydriert. Bei der Hydrierung, die in Methanol mit Palladium-Tierkohle vorgenommen wurde, ergab sich die interessante Feststellung, dass sich das 2-Methylhepten-3, sowie das entstehende 2-Methylheptan leicht in Methanol lösten, während das 2-Methylhepten-2 nur in einem grossen Überschuss des Lösungsmittels löslich war. Erwartungsgemäss erwiesen sich die bei den Hydrierungen erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe in allen drei Fällen an Hand ihrer physikalischen Konstanten als das 2-Methylheptan. Zusammen mit den Angaben des Schrifttums sind die für die Isoolefine und das Isoparaffin gefundenen Werte in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Dazu sei noch erwähnt, dass der Siedepunkt mit A n - s c h ü t z -Feinthermometern mit 1/10°-Einteilung im Siedeparat nach v. W e b e r (71) bestimmt wurde. Der Brechungsindex wurde mit Hilfe eines A b b e -Refraktometers in Verbindung mit einem H ö p p l e r -Thermostaten gemessen, die Dichte pyknometrisch ermittelt.

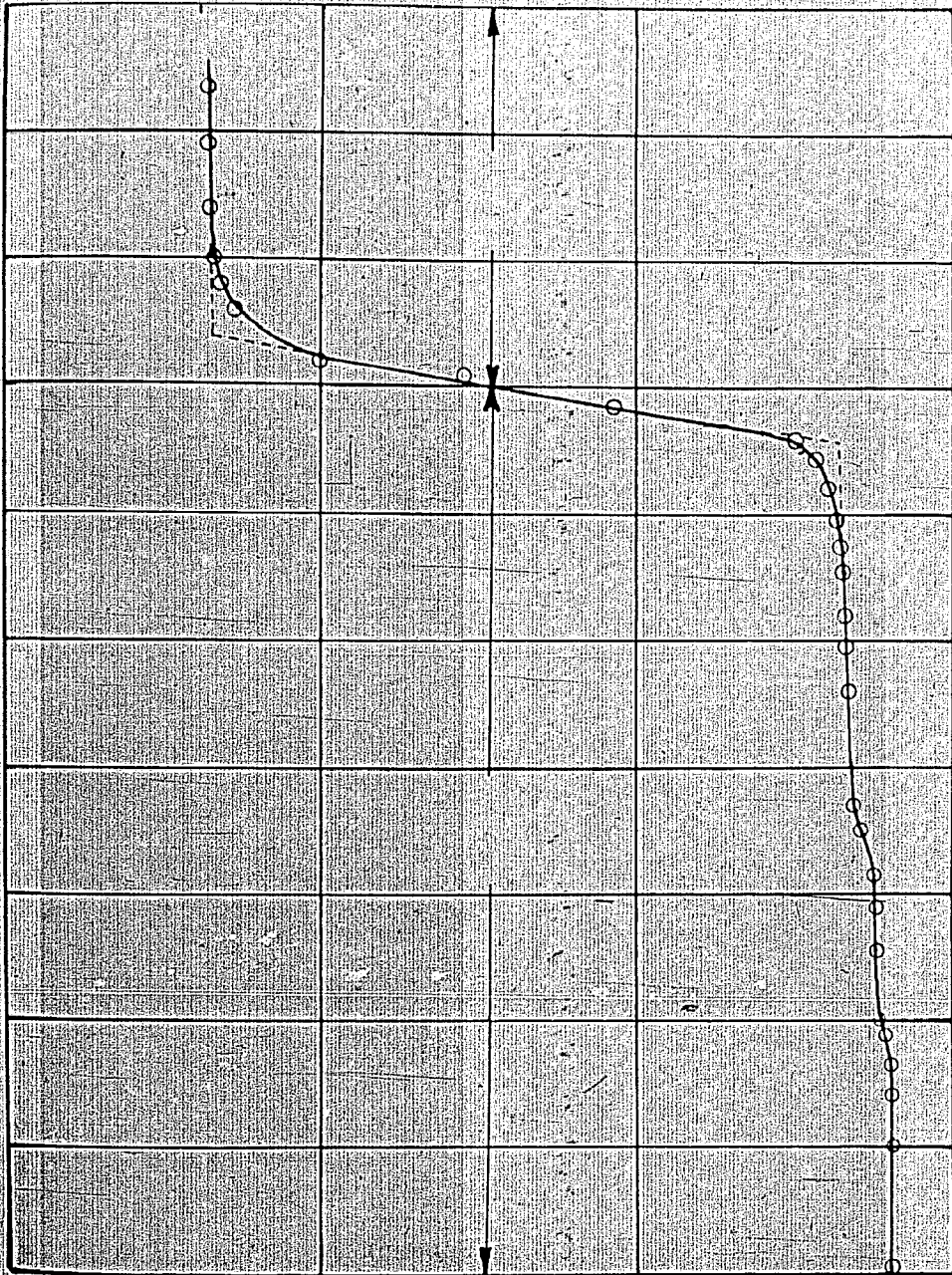


Abbildung 9.

Siedekurve des Olefingemischs aus der Esterpyrolyse.

000076

Kohlenwasserstoff	Gefunden			Angegeben		
	Kp760	n_D^{20}	D_{20}^4	Kp760	n_D^{20}	D_{20}^4
2-Methylhepten-2	122,4 - 122,5°	1,4182	0,7245	122,5 - 122,7°	1,4172	0,7248
2-Methylhepten-3	112,0 - 112,1°	1,4081	0,7067	111,7 - 112,2°	1,4070	0,7059
2-Methylheptan	117,3°	1,3951	0,6977	117,2° (118,1°)	1,3947 (1,3955)	0,6978 (0,6976)*

K o c h und H i l b e r a t h (71) hatten nachgewiesen, dass Olefine, die an der Doppelbindung verzweigt sind, bei der Bestimmung der Jodzahl nach W i j s - zumal bei längerer Einwirkungsdauer- mehr oder weniger stark zu Substitution neigen. Das 2-Methylhepten-2 zeigte erwartungsgemäss diesen Effekt, während das 2-Methylhepten-3 auch nach 44stündiger Einwirkungsdauer keine Substitution ergab, was durch die folgenden Werte belegt wird.

Jodzahlen nach W i j s

Einwirkungsdauer	1/2 Stde	1 Stde	3 Stden	44 Stden	Theoret.
2-Methylhepten-2	228,7	228,5	237,9	292,1	227
2-Methylhepten-3	229,4	229,6	227,1	229,4	227

*) Die geklammerten Werte sind Angaben von B o o r d aus jüngster Zeit, veröffentlicht im Library Bulletin of Abstracts der Universal Oil Products Co. 15, 147 (1940). Die übrigen Werte sind dem bereits zitierten Tabellenwerk von E g l o f f entnommen.

000077

Experimenteller Teil zur Synthese der Octene
und des Isooctans.

1. Isobutyraldehyd.

Als Dehydrierkontakt dienten nach den Angaben von B o u v e a u l t Röllchen aus Kupferdrahtnetz von 1cm Länge und 0,5cm Durchmesser, die mit einer wässrigen Paste von Kupferoxyd imprägniert waren. Der Kontakt wurde zunächst im Luftstrom bei 110° getrocknet und dann im Wasserstoffstrom bei steigender Temperatur, zum Schluss bei 280° reduziert. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 10 dargestellt. Die Dehydrierung erfolgte in einem Rohr aus Jenaer Geräteglas von 1m Länge und 3cm lichter Weite, das unter einem Winkel von 30° aufgebaut war und durch eine direkt auf das Rohr aufgebrachte Chrom-Nickel-Bandwicklung elektrisch beheizt wurde. Die Temperaturmessung erfolgte im Innern der Kontaktschicht mittels eines Thermoelements. Der Alkohol wurde in einem Destillationskolben, dessen Ableitungsrohr in das untere Ende des Reaktionsrohrs führte, zum Sieden erhitzt und die Dämpfe mittels eines durch die siedende Flüssigkeit durchperlenden Wasserstoffstroms mit mässiger Geschwindigkeit über den Katalysator geleitet. Zu Anfang des Versuchs wurde dieser auf 280° erhitzt, im weiteren Verlauf wurde die Temperatur, um eine Abnahme der Katalysatoraktivität auszugleichen, allmählich auf 320° gesteigert. Die dampfförmigen Reaktionsprodukte traten aus dem Reaktionsraum von unten in eine auf etwa 60° vorgeheizte 1 m lange Füllkörperkolonne ein. Die i-Butanalämpfe, die mit einer Temperatur von 58° am Kopf der Kolonne erschienen, wurden im Dephlegmator kondensiert. Das Kondensat sammelte sich in

000078

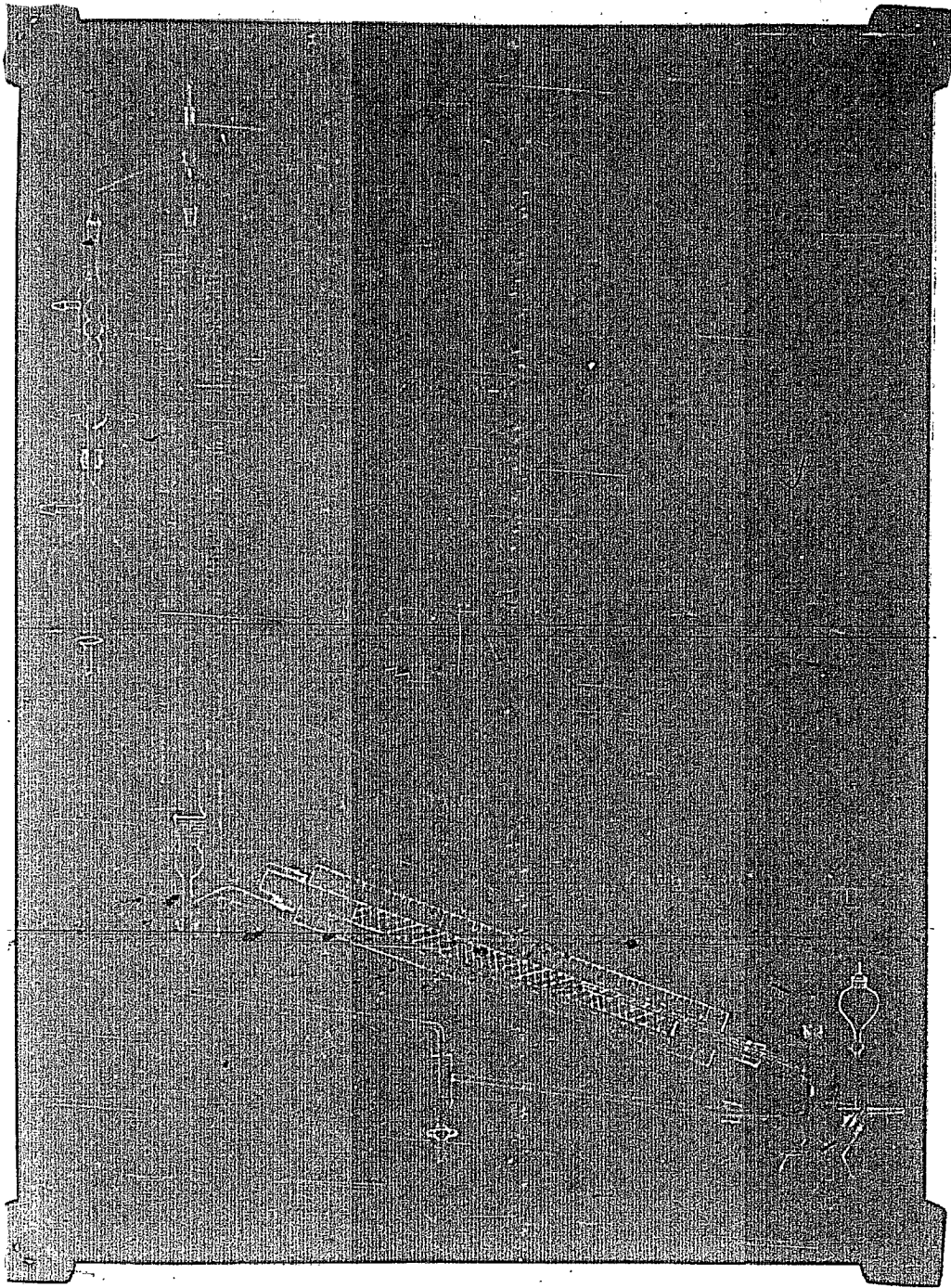


Abbildung 10.

Vorrichtung zur katalytischen Dehydrierung
des 1-Butanols.

000079

einer Vorlage und in einer auf -78° gekühlten Falle an.

Die Verweilzeit der Alkoholdämpfe über dem Katalysator richtete sich nach seiner Wirksamkeit und wurde nach der am Kopf der Kolonne sich einstellenden Siedetemperatur gesteuert.

Der am unteren Ende der Kolonne gemessene Rückfluss betrug im Mittel zwei Tropfen je Sekunde, er bestand hauptsächlich aus unverändertem 1-Butanol und gelangte über einen Siphon wieder in den Destillationskolben zurück.

Um eine Oxydation des Aldehyds zu vermeiden, wurden die Tagesausbeuten mit etwa dem doppelten Volumen Äther in die Natriumbisulfit-Additionsverbindung übergeführt. Durch eine Wasserdampfdestillation unter allmählicher Zugabe von Pottaschelösung konnte der Aldehyd wieder in Freiheit gesetzt werden. Nach dem Waschen mit Bikarbonatlösung und mit Wasser und nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde der gereinigte Aldehyd (821 g) destilliert, wobei zwei Drittel zwischen 63 und 65° , der Rest zwischen 65 und 68° übergingen. Da beide Fraktionen den gleichen Brechungsindex ($n_D^{20}=1,3732$) zeigten, wurden sie vereinigt weiterverarbeitet. A. L i p p *) fand, dass der Aldehyd bei 721 Torr zwischen 62 und 63° übergeht; den Brechungsindex bestimmte B r ü h l **) zu $n_D^{20}=1,3730$.

2. n-Butylchlorid.

Das zur Grignardierung verwandte n-Butylchlorid entstammte zum Teil einem S c h e r i n g - Präparat, zum Teil war es aus n-Butylalkohol mit Phosphortrichlorid hergestellt.

*) Liebigs Ann. Chem. 205, 2 (1880)

**) Liebigs Ann. Chem. 203, 18 (1880)

000080

In einem 3 l- Kolben wurden innerhalb 2 Stunden 500 ccm n-Butanol bei -5° unter Rühren tropfenweise mit 500 ccm Phosphortrichlorid versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegeben, nachdem es über Nacht bei Raumtemperatur gestanden hatte, wobei sich reichlich Chlorwasserstoff entwickelte. Die obere Schicht, welche das n-Butylchlorid enthielt, wurde abgetrennt und nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde dreimal mit conc. Schwefelsäure von 0° , sodann mit Wasser und Sodalösung gewaschen und getrocknet. Bei der Fraktionierung an einer 0,8m langen Glasspiralrohrkolonne wurden die folgenden Siedepunkte gemessen:

Kp ₇₄₉ : $78,0^{\circ}$	Aus diesen Werten wurde
Kp ₇₅₀ : $78,05^{\circ}$	Kp ₇₆₀ (korr.) zu $78,6^{\circ}$
Kp ₇₅₃ : $78,2^{\circ}$	ermittelt.

Die Messung des Brechungsindex ergab einen Wert von $n_D^{20} = 1,4022$. Zur Weiterverarbeitung standen insgesamt 760 g reine Substanz zur Verfügung.

3. 2-Methylheptanol-3.

Drei Mol frisch hergestellte Magnesiumdrehspäne wurden in einem 3 l-Rundkolben mit Jod aktiviert und mit soviel abs. Äther übergossen, dass sie gerade davon bedeckt waren. Nach Zugabe von 10 ccm n-Butylchlorid wurde die erste Reaktion abgewartet und danach unter starkem Rühren die übrige Menge des n-Butylchlorids (insgesamt 278 g = 3 Mol), verdünnt mit 600 ccm abs. Äther, aus einem Tropftrichter in dem Masse zugegeben, dass der Äther soeben im Sieden blieb. Gegen Ende musste zusätzlich geheizt werden, um die notwendige Reaktions

000081

temperatur aufrechtzuerhalten. Anschliessend wurde noch 1/2 Stunde im Sieden erhalten und dann in die auf -10° abgekühlte Lösung unter Rühren 162 g i-Butanal, d.s. $9/4$ Mol, mit einer Geschwindigkeit von 4 Tropfen je Sekunde zugegeben. Nachdem die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gestanden hatte, wurde sie auf Eis gegeben und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der erhaltene rohe Alkohol wurde an einer Drahtspiralkolonne fraktioniert destilliert. Nach einem geringen Vorlauf, der aus unverändertem n-Butylchlorid und aus i-Butanol bestand, wurde das 2-Methylheptanol-3 bei 165 bis 167° aufgefangen. Die erhaltene Ausbeute (243 g) entspricht 77 % der Theorie. Nach siebenmonatlichem Stehen wurde das vereinigte rohe i-Octanol von vier Grignardierungen noch einmal an einer 0,8 m langen Glasspiralrohrkolonne fraktioniert. Nach Abnahme eines Vorlaufs von süsslich riechenden Produkten, die nach dem positiven Ausfall der Probe mit Fuchsinschwefliger Säure vermutlich i-Butanal enthalten, ging das i-Octanol (775 g) bei $Kp_{760} = 168,4^{\circ}$ über. Für die reine Substanz wurden folgende Konstanten festgestellt, die zusammen mit den von W a l l a c h *) gefundenen Werten hier angeführt seien.

	Kp_{760}	n_D^{20}	D_{20}^4
Eigene Werte	$168,4^{\circ}$	1,4270	0,8242
Werte von W.	$167-168^{\circ}$	1,4249	0,820

*) Liebigs Ann. Chem. 408, 199 (1915)

000082

4. Essigester des 2-Methylheptanol-3.

Unter Verwendung eines Normalschliffpaares Nr. 45 und eines Wolframdrahtes von 0,3mm Durchmesser wurde eine Kettenlampe konstruiert, die so beschaffen war, dass der Glühdraht bei Beschädigung leicht ersetzt werden konnte. Die in Abb. 11 skizzierte Anordnung lieferte bei mittlerer Rotglut, etwa 600° entsprechend, im Acetondampfstrom in der Stunde 0,3 Mol Keten. Durch einen wirksamen Rückflusskühler und eine auf 0° gekühlte Falle wurde es weitgehend von kondensierbaren Anteilen befreit und trat in eisgekühlten Glasfrittenwaschflaschen mit dem zu veresternden Alkohol in Berührung. Die in dem Rückflusskühler kondensierten Anteile, welche in der Hauptsache aus unverändertem Aceton bestanden, flossen über einen Siphon wieder in den Siedekolben zurück. Die Veresterung wurde durch Zugabe von einigen Tropfen conc. Schwefelsäure katalysiert. Ihr Ende war an einer Gelbfärbung der Reaktionsflüssigkeit erkennbar, welche dadurch zustande kommt, dass sich gelöstes überschüssiges Keten polymerisiert. Ausserdem trat dann in einer Waschflasche mit Wasser, die hinter die Reaktionsgefässe geschaltet war, infolge der gesteigerten Essigsäurebildung eine starke Wärmeentwicklung auf. Die Reaktionsprodukte wurden mit Wasser und Sodälösung gewaschen und durch eine Wasserdampfdestillation und eine Vakuumdestillation gereinigt. Das Vakuumdestillat wurde schliesslich an einer Glasspiralrohrkolonne unter Atmosphärendruck fraktioniert. Mit steigendem Siedepunkt fiel der Brechungsindex der Fraktionen ab, um bei $n_D^{20} = 1,4150$ konstant zu werden. Der zugehörige Siedepunkt war $Kp_{743} = 185,2^{\circ}$. Alle niedriger siedenden Anteile wurden erneut mit Keten be-

Hartgummi-Dichtung

Talcum-Abstreifen-Kitt

Silumanit-
Rohr

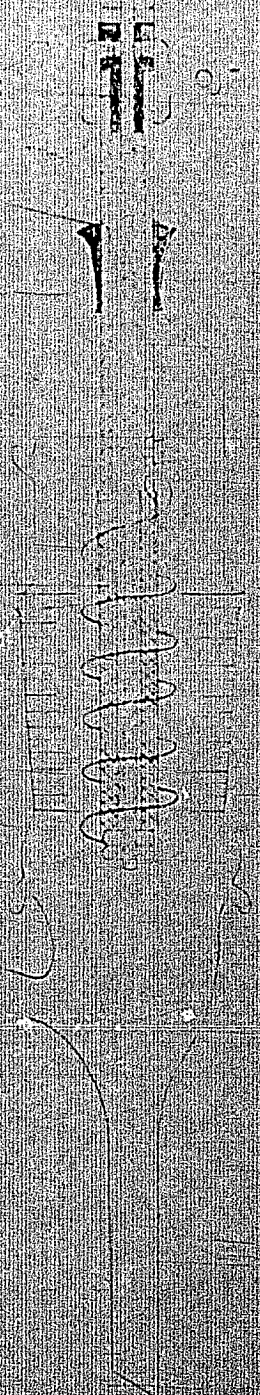


Abbildung 11.

Ketenlampe.

000084

handelt. Der schliesslich erhaltene Ester (846 g) wurde mit 30 g Phthalsäureanhydrid und wenig Kaliumcyanid unter Rühren 3 Stunden auf 140° erhitzt, um letzte Reste von Alkohol in schwerflüchtige Phthalsäureester überzuführen. Aus dem Reaktionsgemisch wurde der Essigsäure-i-octylester im Vakuum abdestilliert. Er ging bei einer zweiten Vakuumdestillation konstant bei $Kp_7 = 65^{\circ}$ über. Es wurden insgesamt 725 g 2-Methylheptanol-3 verarbeitet, die Ausbeute an gereinigtem Ester betrug 822 g, das entspricht 88 % der Theorie.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,03412 g;	0,08645 g CO ₂ ;	0,03597 g H ₂ O
0,03672 g;	0,09298 g CO ₂ ;	0,03822 g H ₂ O

Ber. für C ₁₀ H ₂₀ O ₃		Gef.
C	69,70	69,10; 69,06
H	11,71	11,79; 11,65

Ber. für C ₈ H ₁₈ O ₂	
C	73,61
H	14,13

Für den bisher noch nicht beschriebenen Ester wurden die nachfolgenden Konstanten festgestellt:

$$Kp_{760}(\text{korr.}) = 186,1^{\circ}$$

$$n_D^{20} = 1,4150$$

$$D_{20}^4 = 0,8628$$

$$Kp_{745} = 185,2^{\circ}$$

$$Kp_{755} = 185,8^{\circ}$$

000085

5. 2-Methylhepten-2, 2-Methylhepten-3, 2-Methylheptan.

Zur Durchführung der Esterpyrolyse wurde ein 1 m langes Pythagorasrohr von 25 mm lichter Weite auf einer Länge von 30 cm mit Glaswolle gefüllt und in einem 50 cm langen, um 30° geneigten Eisenblockofen auf 450° erhitzt. Die Temperatur des gasbeheizten Ofens wurde durch einen empfindlichen Regler nach H a a g e *) konstant gehalten. Der Ester wurde aus einem Vorratsgefäß mit einer Geschwindigkeit von zwei Tropfen in der Sekunde in den Reaktionsraum eingeführt und gleichzeitig Stickstoff als Trägergas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von drei Liter in der Stunde eingeleitet. Das Zuführungsrohr für den Ester reichte bis in die heisse Zone des Reaktionsrohres, wodurch ein gleichmässiges Verdampfen erzielt wurde. Die Reaktionsprodukte sammelten sich in einer eisgekühlten Vorlage und einer auf -78° gekühlten Falle an, sie bildeten zwei Schichten, von denen die untere die abgespaltene Essigsäure enthielt. Die obere Kohlenwasserstoffschicht wurde nach dem Waschen mit Wasser und Sodablösung und nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid an einer 30 cm hohen W i d m e r -Kolonnen abdestilliert, wobei alles bis auf einen geringen Rest bis 119° überging. Zur Entfernung von Aceton, das in dem rohen Olefingemisch enthalten war, wurde mit Bisulfitlösung geschüttelt und nach 10 Stunden langem Sieden über Natrium abdestilliert. Das so gereinigte Produkt wurde an einer Glasspiralrohrkolonne fraktioniert und nach einem geringen Vorlauf das 2-Methylhepten-3 zwischen 112 und 113° und das 2-Methylhepten-2 zwischen $120,5$ und $122,5^\circ$ angereichert. Aus dem Gang der Brechungsindex- und Dichtewerte ergab sich kein Anzeichen dafür, dass ausser den

*) Chem.Fabr. 7,67 (1934)

000086

genannten Olefinen bei der Pyrolyse in nennenswerter Menge andere Kohlenwasserstoffe entstanden waren. Eine wiederholte Fraktionierung der bereits angereicherten Octene lieferte die beiden Olefine in hoher Reinheit. Das 2-Methylhepten-3 wurde zwischen $112,0$ und $112,1^{\circ}$ und das 2-Methylhepten-2 zwischen $122,4$ und $122,5^{\circ}$ aufgefangen.

Die zum Strukturnachweis der Olefine dienende Hydrierung wurde in einer Schüttelzelle mit einem 1%igen Palladium-Tierkohle-Katalysator in methanolischer Lösung vorgenommen. Angewandt wurden in drei Versuchen:

1. 20 ccm des 2-Methylhepten-3.

2. 20 ccm des 2-Methylhepten-2.

3. 40 ccm einer Zwischenfraktion 114 bis 120° .

Bei allen Hydrierungen wurde die für C_8 -en berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Die hydrierten Produkte wurden mit conc. Schwefelsäure, Wasser und Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid über Natrium abdestilliert. Für die einzelnen Proben wurden die folgenden Brechungsindices gefunden:

1. $n_D^{20} = 1,3950.$

2. $n_D^{20} = 1,3951.$

3. $n_D^{20} = 1,3950.$

Bei der Fraktionierung der vereinigten Produkte ging praktisch alles bei dem Siedepunkt des 2-Methylheptan, nämlich bei $Kp_{760}(\text{korr.}) = 117,3^{\circ}$ über.

000087

Isolierung einheitlicher Paraffine aus Kogasin.

Als Ausgangsprodukt zur Isolierung der Paraffine standen grössere Mengen eines vollständig hydrierten Kogasins mit den Siedegrenzen 60 und 180° zur Verfügung.

An einer 25 Liter fassenden Destilliervorrichtung, die mit einer 0,5 Meter hohen Füllkörpersäule versehen war, wurde das Benzin zunächst in die folgenden, je einen C-Zahlbereich umfassenden Fraktionen unterteilt:

1. bis 50°
2. 50 bis 80°
3. 80 bis 110°
4. 110 bis 135°
5. 135 bis 160°
6. über 160°

Da hauptsächlich dem C₇-, C₈- und C₉-Bereich Beachtung geschenkt werden sollte, wurden zur Weiterverarbeitung die Fraktionen 3, 4 und 5 herangezogen.

Vor der Feinfraktionierung wurden die Paraffine mit eisgekühlter conc. Schwefelsäure gewaschen, bis diese farblos blieb. Nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung wurde zur Verseifung von möglicherweise entstandenen sauren Schwefelsäureestern mit alkoholischer Kalilauge am Rückfluss gekocht und schliesslich zur Entfernung von sauerstoffhaltigen Verbindungen über Natrium abdestilliert.

Nach einmaligem Durchsatz an der Rotationskolonne, bzw. nach zweimaligem Durchsatz an der Füllkörperkolonne konnten die in den Hauptfraktionen enthaltenen Normalparaffine als einheitlich angesehen werden. Ihre Konstanten sind

000088

aus der folgenden Tabelle, die auch die Werte des Schrifttums*) enthält, zu entnehmen.

	Gefunden		Angegeben	
	Kp ₇₆₀	n _D ²⁰	Kp ₇₆₀	n _D ²⁰
n-Heptan	98,3°	1,3878	98,4°	1,38774
n-Octan	125,65°	1,3976	125,6°	1,39764
n-Nonan	150,7°	1,4055	150,71°	1,40562

Eine Isolierung einheitlicher Isoparaffine wurde nicht angestrebt, da eine Trennung der im Siedepunkt zum Teil nur um etwa 1° auseinanderliegenden Isomeren nur mit Austauschsäulen erfolgreich vorgenommen werden kann, die eine wesentlich höhere Wirksamkeit besitzen als die Anordnungen, die uns zur Verfügung standen. Die Isoparaffine wurden daher lediglich in ihrer Gesamtheit von den Normalparaffinen sauber abgetrennt und in folgende Fraktionen eingegrenzt:

	Siedebereich	n _D ²⁰
Methylheptane	116,5-119,5°	1,3971
Methyloctane	140,5-146,5°	1,4061

Nach der Siedekurve betrug der volumenmässige Anteil der Isoparaffine in den Rohfraktionen innerhalb des C₈-Bereichs etwa 16 % und innerhalb des C₉-Bereichs etwa 20 %.

*) E g l o f f ; Physical Constants of Hydrocarbons Vol. I

000089

V. Aromatisierungsversuche mit einheitlichen
Kohlenwasserstoffen.

Bei ~~der~~ im zweiten Teil der Arbeit gegebenen Beschreibung der Aromatisierungsversuche sollen zunächst zahlreiche Umsetzungen behandelt werden, die zu Vergleichszwecken sämtlich mit n-Heptan durchgeführt wurden und Aufschluss über möglichst günstige Zusammensetzung und Vorbehandlung der Katalysatoren geben sollten. Zur Durchführung der Versuche wurde eine Kreislaufapparatur zusammengestellt, in der mit Hilfe einer trennscharfen Fraktionierkolonne die jeweils entstandenen aromatischen Anteile aus den Reaktionsprodukten abgetrennt wurden, während die enthaltenen aliphatischen Kohlenwasserstoffe erneut über den Katalysator geleitet wurden. Es folgen Versuche, bei denen durch Verwendung von Kohlendioxyd als Trägergas oder durch Arbeiten bei Unterdruck eine günstige Beeinflussung des Gleichgewichts im Sinne einer vermehrten Aromatenbildung angestrebt wurde. Am Beispiel des n-Hexans und des n-Heptans wurde sodann der Einfluss der Berührungsdauer zwischen Kohlenwasserstoffdämpfen und Katalysator auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte geklärt. Ausserdem wurden die unter bestimmten Versuchsbedingungen bei einem Durchsatz von grösseren Mengen n-Heptan entstandenen Heptene abgetrennt und analysiert. Es folgt die Beschreibung von Versuchen, bei denen die aus dem Kogasin isolierten unverzweigten Paraffine und Olefine der C-Zahlbereiche C_6 bis C_9 , sowie die verzweigten Kohlenwasserstoffe, deren Synthese im ersten Teil der Arbeit behandelt wurde, unter Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen

000090

aromatisiert wurden. Zum Abschluss werden die bei der Umsetzung von 450 ccm n-Heptan erzielten Ergebnisse beschrieben werden, um zu zeigen, dass es mit Hilfe der Kreislaufanordnung möglich ist, verhältnismässig grosse Mengen von Paraffinkohlenwasserstoffen über geringen Kontaktmengen bei niedriger Temperatur weitgehend und unter Ausschluss nennenswerter Spaltreaktionen zu aromatisieren. Ausserdem werden die physikalischen Konstanten des aus dem Reaktionsprodukt isolierten, vollständig einheitlichen Toluols angegeben werden.

Aromatisierungsversuche mit n-Heptan über Aluminiumoxyd-
Chromoxyd-Katalysatoren verschiedener Herstellung und
Vorbehandlung.

Um den Anschluss an die von H. K o c h (3) beschriebenen Versuche und damit gleichzeitig an die bis dahin im Schrifttum veröffentlichten Arbeiten zu gewinnen, wurde zunächst n-Heptan über Mischkatalysatoren aus Aluminiumoxyd mit 4 Gew. % Chromoxyd unter verschiedenen Versuchsbedingungen aromatisiert. Die dazu benutzte Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie von H. K o c h (3) bereits kurz beschrieben wurde. Das zu den Umsetzungen verwandte n-Heptan ($Kp_{760}(\text{korr.}) = 98,4 - 98,5^\circ$, $n_D^{20} = 1,3877$) war durch Fraktionieren an einer Glasspiralrohrkolonne aus einem für die motorische Prüfung bestimmten Produkt herausgeschnitten worden.

Herstellung der Katalysatoren.

Kontakt A. Zu den ersten Versuchen wurde ein Katalysator benutzt, der aus einem Aluminiumoxydhydrat nicht näher bekannter Herkunft durch Tränken mit einer wässrigen Chrom-

000091

säurelösung hergestellt war. Nach dem Trocknen bei 110° wurde er brikettiert und vor seiner Verwendung im Kontaktrohr bei steigender Temperatur, schliesslich bei 400° zwecks weiterer Trocknung mit Luft behandelt, anschliessend ebenfalls bei 400° im Wasserstoffstrom reduziert.

Kontakte B₁, B₂ und B₃. Da wahrscheinlich die Wirksamkeit eines Mischkatalysators wesentlich durch die Oberflächeneigenschaften des Trägermaterials beeinflusst wird, wurde als Grundsubstanz dieser Katalysatoren ein gelförmiges Aluminiumoxydhydrat verwandt, das nach einer Vorschrift von W i l l i s t ä t t e r und K r a u t (75) unter besonderen Bedingungen hergestellt war. Der aus $1124 \text{ g Al(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ durch Fällen mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde durch achtmaliges Dekantieren mit jeweils 40 Liter Wasser weitgehend von Elektrolyten befreit und durch Ausfrieren des Gels bei etwa -20° in stückige Form gebracht. Nach dem Imprägnieren mit konzentrierter wässriger Chromsäurelösung wurde der Katalysator in Pastillen gepresst. Eine erste Probe wurde im Wasserstoffstrom innerhalb drei Stunden auf 400° erhitzt und 18 Stunden auf dieser Temperatur belassen (Kontakt B₁). Um den Einfluss des Entwässerungsgrades auf die Katalysatorwirksamkeit zu prüfen, wurde eine weitere Probe 18 Stunden im Wasserstoffstrom auf 600° gehalten (Kontakt B₂) und eine dritte Probe durch längeres Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 1100° in einem Marsofen vollständig von Wasser befreit, bzw. gleichzeitig weitgehend reduziert (Kontakt B₃).

Kontakt C. Zum Unterschied von den vorgenannten Katalysatoren

000092

wurde hier so vorgegangen, dass die Oxyhydrate des Aluminiums und des Chroms gemeinsam aus einer entsprechenden Lösung der Nitrats nach der genannten Methode von W i l l i s t ä t t e r und K r a u t gefällt wurden. Nach dem Ausfrieren des Gels wurde bei 110° getrocknet und anschliessend 18 Stunden lang im Wasserstoffstrom auf 550° erhitzt.

Durchführung der Versuche.

Bei den Versuchen wurde als Trägergas Wasserstoff verwendet, der mit einer Geschwindigkeit von einem Liter je Stunde in den Kontaktraum eingeleitet wurde. Das Kontaktvolumen betrug bei den Versuchen mit Katalysator C 75 ccm, von den anderen Katalysatoren wurden jeweils 150 ccm angewandt. Den Berechnungen für die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffdämpfe wurde zu Grunde gelegt, dass nur etwa zwei Drittel des Kontaktvolumens von dem stückigen Katalysator erfüllt sind.

Der Hauptanteil der Reaktionsprodukte wurde in einer Vorlage bei Raumtemperatur aufgefangen, weitere Mengen wurden in auf -78° gekühlten Fallen zurückgehalten. Die Endgase wurden in einem mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Gasometer aufgefangen und gemessen.

Die Bestimmung des Aromatengehaltes erfolgte auf Grund der Brechungsindices der flüssigen Reaktionsprodukte. Aus einer Kurve, die unter Benutzung der von B r o m i l e y und Q u i g g l e (74) gefundenen Werte und von eigenen ergänzenden Messdaten von n-Heptan-Toluol-Mischungen aufgestellt war, konnte der Toluolgehalt der n-Heptan-Katalysate unmittelbar in Mol. % abgelesen werden. Die auf diese Weise gefundenen Werte sind allerdings mit einer geringen Unge-

000093

naugigkeit behaftet, da ~~sie~~ die Erhöhung des Brechungsindex, die durch die in den Katalysaten ebenfalls stets vorhandenen Ungesättigten verursacht wird, nicht berücksichtigt ist. Da der Gehalt an Ungesättigten jedoch in keinem Fall 20 % überstieg, ist der Fehler vor allem bei höherem Aromatisierungsgrad zu gering, als dass er die Ergebnisse der ohnehin nur orientierenden Versuche hätte verwischen können. Im folgenden sind die Versuche mit ihren Ergebnissen kurz beschrieben.

Die mit Katalysator A bei 405 bis 415° durchgeführten Versuche zeigten, dass auch bei wiederholtem Überleiten der Katalysate nur geringe Aromatenausbeuten erzielt werden konnten. Bei einer Berührungsdauer von 20 Sekunden, das entspricht einer Tropfenfolge von drei Tropfen je Minute, wurde aus n-Heptan nach dreimaligem Durchsatz nur 9% Toluol gebildet ($n_D^{20} = 1,3941$). Eine stärkere Spaltung trat unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht in Erscheinung; im Endgas wurden 1,8% Methankohlenwasserstoffe gefunden.

Die Ergebnisse, die mit den Katalysatoren B₁, B₂ und B₃ bei einmaligem Durchsatz von 10 ccm n-Heptan erzielt wurden, sind in der Zahlentafel Nr.1 aufgeführt. Daraus ist ersichtlich, dass über diesen Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren eine nennenswerte Aromatisierung erst oberhalb 450° stattfindet. Der bei 1100° geglühte Katalysator hat weitgehend die Fähigkeit zur Aromatisierung verloren, dagegen werden von ihm selbst bei 400° offenbar noch Spaltungsreaktionen begünstigt, wie dies aus dem Brechungsindex des bei dieser Temperatur erhaltenen Katalysates hervorgeht, der merklich tiefer liegt als der des eingesetzten n-Heptans.

000094

Wie ein Vergleich der mit den Proben B₁ und B₂ erhaltenen Ergebnisse zeigt, ist ein längeres Erhitzen auf 600° ohne Einfluss auf die Katalysatoraktivität gewesen, soweit man das aus den vorliegenden Daten ersehen kann.

Zahlentafel 1.

Aromatisierung von 10 ccm n-Heptan über
Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren.

Versuchs- temperatur °C	Katalysator	Verweil- zeit Sek.	Menge ccm	Katalysat	
				n _D ²⁰	Aromaten Mol. %
400	B ₁	20	9,0	1,3883	-
575	vorbehan-	2	7,0	1,4150	33,0
580	delt bei	5	5,0	1,4480	64,5
580	400°	10	4,0	1,4840	91,7
415	B ₂	20	8,5	1,3919	6,0
455	vorbehan-	20	7,5	1,3960	11,5
500	delt bei	20	5,0	1,4457	62,5
500	600°	20	5,5	1,4356	53,0
405	B ₃	20	7,0	1,3813	-
450	vorbehan-	20	7,0	1,3890	2,0 ?
500	delt bei	20	7,0	1,3970	12,7
	1100°				

Das Temperaturgebiet um 575° ermöglicht für die verwandten Mischkatalysatoren einen weitgehenden und schnellen Umsatz. Mit steigender Berührungsdauer steigt die Aromatenausbeute stark an, allerdings auch fast in dem gleichen

000095

Masse der Flüssigkeitsverlust. Wahrscheinlich ist dieser durch Spaltreaktionen bedingt, deren erheblicher Umfang sich in einem hohen Gehalt der Endgase an Kohlenwasserstoffen widerspiegelt. So bestanden z.B. bei dem mit einer Verweilzeit von 10 Sekunden bei 580° durchgeführten Versuch 25% des Endgases aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Aktivität der Katalysatoren nahm schnell ab, wahrscheinlich infolge des auf der Oberfläche abgeschiedenen Zersetzungskohlenstoffs, den wir ständig auf den gebrauchten Katalysatoren feststellten.

Erwähnt sei noch die Tatsache, dass die bei den hohen Temperaturen erhaltenen Katalysate den charakteristischen Geruch von Naphthalin aufwiesen, also offenbar mehrkernige Aromaten enthielten. Das wird durch den Befund gestützt, dass der über 110° siedende Rückstand, der bei der Mikrofraktionierung eines dieser Reaktionsprodukte erhalten wurde, einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,55$ zeigte.

Die mit dem Katalysator C durchgeführten Versuche ergaben, dass die hier angewandte Art der Herstellung, nämlich das gemeinsame Fällen der Aluminium- und Chromoxydhydrate, sich ungünstig auf die Katalysatoraktivität auswirkte. Bei einer Berührungsdauer von 20 Sekunden wurde bei 515° aus n-Heptan ein Katalysat mit nur 38% Aromaten gewonnen, während bei derselben Verweilzeit Kontakt B₂ bei 500° ein Produkt mit 62,5% Aromaten lieferte.

Zusammengefasst deuten die mitgeteilten Versuchsergebnisse darauf hin, dass eine weitgehende Aromatisierung von n-Heptan über Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren mit überwiegendem Aluminiumgehalt, wie sie angewandt wurden,

000096

erst bei so hohen Temperaturen möglich ist, dass die dadurch bedingten Spaltreaktionen zu sehr in den Vordergrund treten.

Berechnung des Gleichgewichts $C_7H_{16} \rightleftharpoons C_7H_8 + 4 H_2$.

Aus den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Versuchen hatte sich ergeben, dass bei Temperaturen um 400° über den verwandten Kontakten Nebenreaktionen in nennenswertem Umfang nicht stattfinden, dass dabei allerdings auch nur geringe Aromatenausbeuten erzielt werden können. Durch Aufsuchen besser geeigneter Katalysatoren und günstiger Versuchsbedingungen sollte nun angestrebt werden, auch bei tiefen Temperaturen eine möglichst weitgehende und von Nebenreaktionen freie Aromatisierung zu erreichen. Bevor in diesem Zusammenhang durch Versuche geprüft wurde, bei welchen Temperaturen über den verschiedenen angewandten Katalysatoren eine nennenswerte Aromatenbildung einsetzt, sollte durch Rechnung die Frage beantwortet werden, ob überhaupt nach der Lage des oben genannten Gleichgewichts bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise zwischen 300 und 400° eine namhafte Aromatisierung erwartet werden kann.

Die Berechnung des Gleichgewichts wurde nach der Methode der 3. Näherung von H. U l i c h (75) unter Verwendung der neusten zuverlässigsten kalorimetrischen Daten durchgeführt^{*)}. Als wesentliches Ergebnis dieser Rechnung sei vorweggenommen, dass im Gleichgewicht bei $300^\circ C$ 76% Toluol vorhanden sind und schon bei 350° praktisch alles n-Heptan in Toluol umgewandelt werden kann. Diese Temperatur-Ausbeute-

^{*)} Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle meinem früheren Lehrer, Herrn Prof. H. Ulich, für die freundliche Durchsicht der Berechnung meinen Dank auszusprechen.

000097

Zahlen erheben natürlich nicht den Anspruch absoluter Genauigkeit, sie stellen vielmehr lediglich Näherungswerte dar.

Der Berechnung lag die folgende, von H. Ulrich entwickelte Gleichung zu Grunde:

$$\text{Log } K_T = \underbrace{-\frac{f}{4,573} \cdot \frac{298}{T}}_{\text{I)}} + \underbrace{\frac{\gamma}{4,573} \cdot \frac{298}{T}}_{\text{II)}} + \underbrace{\frac{a_{300, T_1}}{4,573} \cdot F\left(\frac{T}{298}\right)}_{\text{III)}}$$

Zunächst werden die einzelnen, mit I), II) und III) bezeichneten Summanden der Gleichung für die Temperaturen von 300, 450, 600 und 900° abs. berechnet.

Zu I).

Werte für H_{298} . *)

n-Heptan : - 56,76 kcal

Toluol : + 2,18 kcal

Werte für die Verdampfungswärmen. **)

n-Heptan : 7,84 kcal/Mol bei 97,5°C und 1 ata

Toluol : 7,96 kcal/Mol bei 109,7°C und 1ata

$$f_{298} = + 56,76 - 6,29 + 2,18 + 6,19 = 58,84 \text{ kcal/Mol}$$

(In dieser Gleichung sind die auf 298° abs. berechneten, an späterer Stelle im Zusammenhang angeführten Verdampfungswärmen für Toluol und n-Heptan eingesetzt).

*) Entnommen aus: Parks u. Huffman; The free energies of some organic compounds, New-York 1932.

**) Entnommen aus: Landolt-Börnstein; Phys.-Chem. Tabellen.

000098

T	300°K	450°K	600°K	900°K
$\frac{1}{4,573} \cdot 298$	42,89 cal	28,59 cal	21,44 cal	14,30 cal

Zu II)

Werte für σ_{298} **)

n-Heptan(fl): 78,5 Cl

Toluol(fl): 52,4 Cl

 H_2 : 31,23 Cl

Werte für die Verdampfungsentropien.

(Berechnet)

n-Heptan : 21,1 Cl bei 371°K

Toluol : 20,8 Cl bei 383°K

Nachtrag zu I)

Werte für die auf 298°K berechneten Verdampfungswärmen.

n-Heptan : $21,1 \cdot 298 = 6,29$ kcal/MolToluol : $20,8 \cdot 298 = 6,19$ kcal/Mol

$$\sigma_{298} = -78,5 + 4 \cdot 31,23 + 52,4 - 21,1 + 20,8 = +98,5 \text{ Cl}$$

$$\frac{\sigma_{298}}{4,573} = 21,54 \text{ Cl}$$

Zu III)

Die c_p -Werte (bei $p=1$ ata) für n-Heptan und Toluol wurden nach Angaben von F u g a s s i **) berechnet. Die Resultate der Berechnung, welche hier nicht näher

000099

ausgeführt werden wird, sind in der folgenden Zahlentafel enthalten:

	$c_p(300^\circ\text{K})$	$c_p(450^\circ\text{K})$	$c_p(600^\circ\text{K})$	$c_p(900^\circ\text{K})$
n-Heptan	34,7 cal	48,7 cal	62,9 cal	91,3 cal
Toluol	27,2 cal	43,0 cal	61,3 cal	96,2 cal
4 H ₂	27,6 cal	27,9 cal	28,3 cal	28,5 cal
$\sum \nu \cdot c_p$	20,1 cal	22,2 cal	26,7 cal	33,4 cal
		21,2 cal	24,5 cal	30,0 cal
			22,8 cal	
				26,4 cal

$$a_{300} = 20,1 \text{ cal}$$

$$a_{300,600} = 22,8 \text{ cal}$$

$$a_{300,900} = 26,4 \text{ cal}$$

Für den Summanden III) ergeben sich somit folgende Werte:

T	300°K	450°K	600°K	900°K
$\frac{a_{300,T}}{4,573} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$	0,0cal	0,36cal	0,96cal	2,48cal

Die für die vier Temperaturen gefundenen Werte der drei Summanden I), II) und III) werden in die Hauptgleichung eingesetzt, und die folgenden $\log K_T$ - bzw. $\log K_p$ -Werte wurden erhalten:

***) Ind. Engng. Chem. 30, 1029 (1938)

000100

- Für 300°K : $\log K_p = \log K_p = -42,89 + 21,54 + 0,0 = - 21,35$
 Für 450°K : $\log K_p = -28,59 + 21,54 + 0,36 = - 6,69$
 Für 600°K : $\log K_p = -21,44 + 21,54 + 0,96 = + 1,06$
 Für 900°K : $\log K_p = -14,30 + 21,54 + 2,48 = + 9,72$

Wird $\log K_p$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, aus der die folgenden Werte abgelesen werden können :

log K _p	K _p	Temperatur	
		°K	°C
0	1	574	301
1	10	599	326
2	100	624	351
3	1000	649	376

Für die Reaktion $C_7H_{16} \rightleftharpoons C_7H_8 + 4 H_2$ gilt die Gleichung :

$$K_p = \frac{p_{C_7H_8} \cdot p_{H_2}^4}{p_{C_7H_{16}}}$$

	Anfangs vorhanden	Im Gleichgewicht vorhanden
C ₇ H ₈	-	y Mol
H ₂	-	4y Mol
C ₇ H ₁₆	a Mol	a - y Mol
Σ _v	a Mol	a + 4y Mol

Bei p = 1 ata ist $p_{C_7H_8} = x_{C_7H_8}$, daher ist auch

$$p_{C_7H_8} = \frac{y}{a + 4y}$$

$$p_{H_2} = \frac{4y}{a + 4y}$$

$$p_{C_7H_{16}} = \frac{a - y}{a + 4y}$$

$$K_p = \frac{\frac{y}{a+4y} \cdot \frac{(4y)^4}{(a+4y)^4}}{\frac{a-y}{a+4y}}$$

$$= \frac{y \cdot (4y)^4 \cdot (a+4y)}{(a+4y)(a+4y)^4(a-y)}$$

$$K_p = \frac{256 y^5}{(a-y)(a+4y)^4}$$

Bei einem Umsatz von einem Mol C_7H_{16} ist

$$K_p = \frac{256 y^5}{(1+4y)^4(1-y)} \quad \text{und} \quad \frac{K_p}{256} = \frac{y^5}{(1-y)(1+4y)^4}$$

Diese Gleichung kann durch Näherungsrechnung auf folgende Weise gelöst werden:

y	y ⁵	1-y	1+4y	(1+4y) ⁴	$\frac{K_p}{256}$	K _p
0,8	0,328	0,2	4,2	311	0,00527	1,35
0,7	0,168	0,3	3,8	208	0,00268	0,685
0,75	0,237	0,25	4,0	256	0,00371	0,96
0,76	0,254	0,24	4,04	274	0,00395	1,01
0,99	0,951	0,01	4,96	605,2	0,1571	40,5
0,995	0,975	0,005	4,98	615,1	0,3171	80,0
0,997	0,985	0,003	4,988	619,1	0,5305	138,0
0,996	0,980	0,004	4,984	617,1	0,3971	101,5

K_p-Werten von 1, bzw. 100 entsprechen Temperaturen von 301°, bzw. 351°C, demnach sind bei 300° schon 76% Toluol im Gleichgewicht vorhanden und bei 350° ist praktisch schon

000102

alles n-Heptan in Toluol und Wasserstoff umgewandelt.

Aromatisierungsversuche mit n-Heptan
über Chromoxyd-Katalysatoren im Kreislauf.

Als Katalysatoren für die bei möglichst niedriger Temperatur auszuführenden Aromatisierungsversuche wurden zunächst verschiedene Chromoxydpräparate gewählt, und zwar im Hinblick auf die bereits erwähnten Versuchsergebnisse von Taylor über die aktivierte Adsorption von Wasserstoff an der Oberfläche dieses Metalloxydes. Da aus den Angaben des Schrifttums ferner hervorgeht, dass die durch eine dunkle Färbung gekennzeichneten Chromoxyde mit amorphem Habitus katalytisch am wirksamsten sind, wurden zur Katalysatorherstellung nur solche Verfahren angewandt, durch welche in reproduzierbarer Form amorphe Produkte gewonnen werden konnten.

Herstellung der Chromoxyd-Katalysatoren.

Die Kontakte wurden durch Fällung aus Chromnitrat mittels Ammoniak hergestellt, bezw. durch ammoniakalische Zersetzung des Chromhexaazetatkomplexes gewonnen, indem wir uns einerseits auf Angaben von Kohlshütter (31) und andererseits von Taylor und Yeddapanalli (34) stützten. Im Anschluss an die Ergebnisse des erstgenannten Autors wurde in einer orientierenden Versuchsreihe unter wechselnden Bedingungen die Fällung eines Chromoxydhydrates mit dunkelster Färbung angestrebt. Bei der Kontakt-

000103

herstellung wurde dann auf Grund der Ergebnisse dieser Versuchsreihe folgendermassen verfahren:

- Zu vier Liter einer 65° heissen n/10 Chromnitratlösung wurde unter starkem Rühren solange n/1 Ammoniaklösung mit einer Geschwindigkeit von vier Tropfen je Sekunde zugegeben, bis die Lösung gegen Lackmus deutlich alkalisch reagierte. An der Eintropfstelle entstand zu Anfang dieser Operation ein grauer, flockiger Niederschlag, der sich unter den obigen Bedingungen im weiteren Verlauf leicht wieder auflöste. Erst nach Zugabe von etwa 700 ccm Ammoniaklösung begann die Bildung einer dunkelgrünen, gelförmigen Fällung. Die Niederschläge von fünf Ansätzen wurden vereinigt und nach dem Dekantieren solange auf der Nutsche mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf N e s s l e r s Reagenz ansprach. Der weitgehend abgesaugte Niederschlag trocknete an der Luft zu einer schwarzen Masse mit muschligen Bruch. Eine Probe des Materials zeigte deutlich die Erscheinung des Glüheffekts. Als Ausgangsprodukte zur Kontaktherstellung diente "doppelt gereinigtes" Chromnitrat der Firma Riedel u. De Haen, bzw. 85%ige Chromsäure der Firma Merck, die vor der Fällung durch Reduktion mit Methanol in salpetersaurer Lösung in Chromnitrat übergeführt wurde. Die überschüssige Salpetersäure wurde durch zweimaliges Einengen bis zur Syrupkonsistenz abgedampft. Die aus Chromsäure hergestellten Kontakte tragen die Bezeichnung Nr.1, der aus dem Riedel'schen Chromnitrat gefällte Katalysator ist mit Nr.2 bezeichnet. Vor ihrer Verwendung wurden die Kontakte bei bis auf 400° steigenden Temperaturen im Luftstrom getrocknet und anschliessend bei derselben Temperatur mit Wasserstoff reduziert.

000104

Bei der zweiten Art der Kontaktherstellung wurde das Oxydhydrat, gemäß den Angaben von T a y l o r und Y e d d a n a p a l l i , mit Ammoniak aus dem in der Hitze langsam zerfallenden Chromhexaacetat-Komplex gefällt. Dazu wurde eine Lösung von 36 g Chromnitrat in 300 ccm Wasser bei 60° mit einer Lösung von 24 g Ammoniumacetat in 60 ccm Wasser vereinigt und das Gemisch nach dem Filtrieren auf 80° erwärmt und mit 60 ccm conc. Ammoniak versetzt. Nach kurzem Stehen im Trockenschrank bei 100° erstarrte die Lösung zu einem dunkelgrün gefärbten Gel, das nach längerem Verweilen bei 0° soweit verfestigt war, daß es in Würfel von 1cm Kantenlänge geschnitten werden konnte. Die Produkte von mehreren Chargen wurden in Kaskadenförmig angeordneten Schalen solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis eine Leitfähigkeitsmessung des Waschwassers Elektrolytfreiheit ergab. Bei Raumtemperatur trockneten die Gelstückchen dann zu schwarzen Würfeln von 2 mm Kantenlänge mit glasigem Bruch, die einen ausgeprägten Glüheffekt zeigten. Die Trocknung wurde in der Aromatisierungsapparatur unter langsamer Temperatursteigerung fortgesetzt. Bei einer Ofentemperatur von 270° stieg die Temperatur in der Katalysatorschicht vorübergehend auf über 400° an. Wir nehmen an, daß dieser Temperatursteigerung und dem Glüheffekt die gleichen Ursachen, nämlich eine Umordnung des Katalysatorgefüges, zu Grunde liegen. Die Trocknung des Katalysators wurde schließlich unter Steigerung der Ofentemperatur auf 400° fortgesetzt, worauf anschließend mit Wasserstoff reduziert wurde. Der so hergestellte Katalysator erhielt die Bezeichnung Nr. 3.

000105

Durchführung der Versuche.

Da bei den niedrigen Versuchstemperaturen die Einstellung des Gleichgewichtes: Aliphatische Kohlenwasserstoffe \rightleftharpoons Aromatische Kohlenwasserstoffe + Wasserstoff erwartungsgemäß längere Zeit erfordert, wurden bei den folgenden Versuchen die angewandten Paraffinkohlenwasserstoffe mehrfach im Kreislauf über den Katalysator geleitet. Die verwandte Apparatur wurde mehrmals entsprechend den bei der Versuchsdurchführung gemachten Erfahrungen abgeändert, die endgültige Anordnung wird in einem späteren Abschnitt beschrieben und ist in Abb. 12 skizziert. Gleichbleibend bei allen Anordnungen wurden die Kohlenwasserstoffe, nachdem sie über dem Katalysator reagiert hatten, bei -78° von den Reaktionsgasen getrennt und erneut über den Kontakt geleitet. Die Gase wurden in einem mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Gasometer aufgefangen und gemessen. Durch häufige Bestimmung der in der Minute entwickelten Gasmen- gen konnte der Fortgang der Umsetzung verfolgt werden.

Zur Beurteilung der Versuche wurden sowohl die flüssigen, wie auch die gasförmigen Reaktionsprodukte herangezogen. Der Gehalt der flüssigen Reaktionsprodukte an Ungesättigtem wurde durch die Jodzahl nach W i j s, der Gehalt an Aromaten auf Grund von Brechungsindex und Dichte bestimmt. In mehreren Fällen wurde außerdem der Aromatengehalt der Katalysate durch Feinfraktionierung an der Mikrokolonne ermittelt. Ferner konnte der Grad der Umsetzung nach der Menge der entstandenen Reaktionsgase beurteilt werden. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für die Ausbeuten stimmten in den meisten Fällen

000106

befriedigend, und zwar auf etwa 1% überein.

Bei der Gasanalyse wurden nach Herausnahme etwa vorhandenen Kohlendioxyds mit 33%iger Kalilauge die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure bestimmt. Überstieg der Ungesättigtengehalt 1%, so wurde eine Parallelbestimmung durch Absorption in Merkurinitratlösung^{*)} durchgeführt. Das Reagenz wurde durch Lösen von 100 g Merkurinitrat in 500 ccm 2n Salpetersäure und Sättigen mit Natriumnitrat hergestellt. Ein durch Eindringen von Luft verursachter Sauerstoffgehalt wurde mittels Pyrogallollösung festgestellt und anschließend der Wasserstoff bei 275 bis 300° über Kupferoxyd verbrannt. Unter Sauerstoffzugabe erfolgte dann die Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe über mit Kupfer beladenem Bimsstein. Die C-Zahl ergab sich aus der Kontraktion und dem Kohlendioxydgehalt der Verbrennungsgase.

Die Versuche wurden mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt. Dieser wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 ccm in der Minute eingeleitet, nachdem er durch Überleiten über 550 bis 600° heiße Kupferdrahtstückchen von Resten Sauerstoff befreit und mit conc. Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd getrocknet worden war. Bei der ersten Versuchsreihe wurde ein aus Chromsäure hergestellter, mit Nr. 1a bezeichneter Katalysator verwendet. Die Kohlenwasserstoffdämpfe wurden aus einem Destillationskolben durch das vertikal angeordnete Katalysatorrohr destilliert, daran anschließend kondensiert und das Kondensat über einen Siphon wieder in die Destillierblase zurückgeführt. Der Katalysator nahm einen Raum von 60 ccm ein, die Verweilzeit betrug etwa 5 Sekunden.

^{*)} Vgl. Schrifttumsangabe (76)

000107

Aus den folgenden Versuchsdaten läßt sich entnehmen, dass n-Heptan über Chromoxyd erst bei etwa 400° merklich aromatisiert werden kann, für die weiteren Umsetzungen wurde daher 400° als niedrigste Temperatur gewählt.

Zahlentafel 2.

Aromatisierung von n-Heptan über Chromoxyd
bei Temperaturen unter 400°

Lfd. Vers.- Nr.	Kontakt	Vers.- Dauer Min.	Vers.- Temp. °C	Brechungsindex	
				n-Heptan	Katalysat
Cy ₁	Nr. 1a	300	325°	1,3878	1,3880
Cy ₂		1800	325°		1,3880
Cy ₃		1200	320°		1,3878
Cy ₄		1440	395°		1,3898

Bei einer zweiten Versuchsreihe in einer verbesserten Apparatur wurden 60 ccm eines neuen, ebenfalls aus Chromsäure hergestellten Katalysators (Nr. 1b) verwandt. Um größte Ausbeuten je Zeiteinheit zu erreichen, wurde schon während des ersten Versuches die Dampfgeschwindigkeit über dem Katalysator solange erhöht, wie noch ein Ansteigen der Menge des je Minute entwickelten Reaktionsgases erfolgte. Bei maximaler Gasausbeute betrug die Berührungsdauer der Kohlenwasserstoffdämpfe mit dem Katalysator drei Sekunden. Die Versuchsergebnisse sind in der Zahlentafel 3 zugleich mit den weiter unten erwähnten Ergebnissen aufgeführt

000108

Wie man sieht, gelang es, bei 400° in einem 10stündigen Versuch 25 ccm n-Heptan zu etwa 45 Mol.% in Toluol umzuwandeln. Der geringe Umfang der Spaltreaktionen geht aus dem niedrigen Gehalt der Reaktionsgase an Kohlenwasserstoffen hervor, der im Mittel etwa 3 Vol.% des entwickelten Wasserstoffs beträgt. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe hatten durchschnittlich eine C-Zahl von 2. Außer bei 400° wurden auch bei 450° und 480° 10stündige Kreislaufversuche durchgeführt. Die in dieser Zeit bei den genannten drei Temperaturen über 60 ccm Katalysator gebildeten Toluolmengen betragen 9,4; 14,5; bzw. 18,7 ccm. Dazu sei bemerkt, daß der bei höherer Temperatur erzielte vermehrte Umsatz mit einer wesentlich schnelleren Aktivitätsabnahme des Katalysators verbunden war. Auffallenderweise war die Menge der bei 450° auftretenden Spaltgase nicht wesentlich höher als bei 400° , obwohl bei der höheren Temperatur ein merklich größerer Verlust an flüssigen Produkten stattfand. Erst bei 480° machte sich eine etwas deutlichere Spaltung geltend. Offenbar ist bei höheren Temperaturen der Verlust in steigendem Maße vor allem durch Kondensation zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen bedingt, und die Blockierung der Katalysatoroberfläche mit diesen Produkten verursacht dessen schnelle Aktivitätsabnahme. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß bei der Luftregenerierung der Katalysatoren unter den Endprodukten außer Kohlendioxyd stets Wasser zu finden war.

Nach der Regenerierung zeigte der Katalysator wieder seine ursprüngliche Wirksamkeit, was darauf hinweist, daß

000109

keine tiefergreifende Schädigung stattgefunden hatte. Diese Feststellung steht im Gegensatz zu der von L a z i e r und V a u g h e n (28) bei der Dehydrierung von Cyclohexan über Chromoxyd gemachten Beobachtung, daß ein Unwirksamwerden des Katalysators nicht rückgängig gemacht werden kann, weil es durch das Krystallinwerden des Chromoxyds verursacht wird.

Bei der Regenerierung des Katalysators Nr. 1b wurde im Endgas Schwefelwasserstoff festgestellt, obwohl bei der Herstellung von schwefelfreien Reagenzien ausgegangen worden war. Wir nehmen an, daß der Schwefel mit dem zur Reduktion des Katalysators verwendeten und nicht besonders gereinigten Bombenwasserstoff zugeführt wurde.

Bei den Versuchen, die mit dem aus dem Riedel'schen Chromnitrat gefällten Katalysator (Nr. 2) durchgeführt wurden (vgl. die Zahlentafel 3), zeigte dieser gegenüber dem Katalysator Nr. 1b eine deutlich geringere Aktivität. Die Reduktion des Kontaktes war in diesem Falle mit Elektrolytwasserstoff vorgenommen worden, der sicher schwefelfrei war. Um festzustellen, ob die bessere Wirksamkeit des Katalysators Nr. 1b etwa durch seinen Schwefelgehalt bedingt war, wurde der Katalysator 2 später auch in geschwefeltem Zustand benutzt (Kontakt Nr. 2a). Zu diesem Zwecke wurde er durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff bei 400° in Chromsulfid übergeführt. Die Versuchsdaten zeigen, daß der Katalysator in geschwefeltem Zustand etwa die gleiche Aktivität besaß, wie in ungeschwefeltem. Daraus ergibt sich, daß das Chromoxyd offenbar ein schwefelunempfindlicher Aromatisierungskatalysator ist, mithin das unterschiedliche Verhalten der

000110

beiden Chromkontakte eine andere Ursache haben muß. Möglicherweise wirken bereits die geringen Mengen an Eisen (0,05%), die im Kontakt Nr. 1b, nicht dagegen im Kontakt Nr.2 gefunden wurden, derartig günstig auf die Katalysatoraktivität.

Auch aus den zum Schluß aufgeführten Versuchen mit dem Katalysator Nr.3, der ebenfalls aus dem Riedel'schen Nitrat hergestellt war, geht hervor, daß trotz sorgfältigster Herstellung auch hier lediglich eine dem Katalysator Nr.2 gleichwertige Umsetzung erzielt werden konnte. Bei der Beurteilung dieser Versuchsdaten ist zu beachten, daß bei den Umsetzungen 120 ccm Katalysator, d.h. das doppelte Volumen angewandt wurde wie bei Katalysator Nr.2.

Zahlentafel 3.

Aromatisierung von n-Heptan im Kreislauf über verschiedenen Chromkatalysatoren.

Lfd. Vers. Nr.	Kontakt	Vers.-Dauer Min.	Vers.-Temp. C	Eingesetztes n-Heptan ccm	Menge ccm	Flüssige Reaktionsprodukte				Gasf. KW %	
						n_D^{20}	D ₄ ²⁰	Jodzahl	Olefine Aromaten %		
CY5	Nr. 1b (Cr ₂ O ₃)	405	400°	40	37,0	1,4010	-	19,9	7,7	16,5	3,1
CY6		635	400°	25	19,0	1,4280	-	24,7	9,2	46,5	2,9
CY7		360	400°	40	36,5	1,3952	-	13,3	5,1	10,0	-
CY8		330	450°	25	14,5	1,4660	-	28,4	10,9	78,5	3,7
CY9		580	480°	40	27,0	1,4485	-	-	-	64,8	6,1
CY10		640	480°	25	16,5	1,4690	-	-	-	81,0	-
CY11		480	400°	30	24,0	1,4093	0,720	17,1	6,6	27,3 ⁺⁾	2,7
CY12		645	450°	30	22,0	1,4400	0,771	10,9	4,2	57,3	3,2
CY13		480	450°	30	25,0	1,4084	0,718	13,5	5,2	26,0	3,4
CY14		720	500°	25	17,0	1,4343	0,761	22,5	8,7	52,0	4,2

+)

Regenerierter Kontakt.

Flüssige Reaktionsprodukte

Id. Nr.	Kontakt	Vers. Dauer Min.	Vers. Temp. °C	Eingesetztes n-Heptan ccm	Menge ccm	n _D ²⁰	D ₄ ²⁰			Gasf. KW %	
							Arzähl	Olefine %	Aromaten %		
CY15	Nr. 2 (Cr ₂ O ₃)	380	370°	25	24,0	1,3913	0,690	10,4	4,0	5,0	-
CY16		690	410°	25	23,0	1,4001	0,704	17,5	6,8	16,5	4,4
CY17		600	410°	25	22,5	1,4025	0,720	16,4	6,3	19,5	2,2
CY18		600	460°	25	22,0	1,4109	0,722	13,5	5,2	29,0	1,1
CY19		600	500°	25	20,0	1,4185	0,732	24,5	9,5	37,0	2,2
CY20		395	460°	25	24,0	1,3910	-	-	-	5,0	-
CY21	Nr. 2a (Cr ₂ S ₃)	755	400°	25	20,5	1,4070	0,715	-	-	17,4	1,8
CY22		420	400°	25	23,0	1,3925	-	-	-	6,7	-
CY23		690	450°	25	22,0	1,3989	-	18,8	7,3	15,1	-
CY59	Nr. 3 (Cr ₂ O ₃)	600	400°	40	34,0	1,4119	0,724	14,5	5,6	29,0	1,4
CY60		600	400°	40	36,5	1,4069	0,715	15,8	6,1	23,5	0,9
CY61		600	400°	40	35,0	1,4070	0,713	17,6	6,8	23,5	3,7

000112

000113

Aromatisierungsversuche mit n-Heptan über Chromoxyd-
katalysatoren mit Nickel- und Kupferzusätzen.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen sollte die Frage geklärt werden, ob die katalytische Wirksamkeit von Chromoxyd durch Zugabe von Metallen, die Wasserstoff schon bei niedriger Temperatur aktivieren, erhöht werden kann. Obgleich T a y l o r (24) Nickelkatalysatoren als gänzlich ungeeignet für die Durchführung der Aromatisierungsreaktion bezeichnet, da Nickel in dem erforderlichen Temperaturgebiet nicht die C-H-, sondern die C-C-Bindung der Kohlenwasserstoffe lockert und somit Spaltung der Moleküle verursacht, wurden dennoch zunächst Kreislaufversuche mit einem Nickel-Chromoxyd-Katalysator vorgenommen, der im Verhältnis $\text{Cr}(\text{OH})_3 : \text{Ni} = 1 : 1$ aufgebaut war. Später wurde weiter ein Katalysator verwandt, der 94% Kupfer, 1% Nickel und 5% Chromoxyd enthielt.

Herstellung der Katalysatoren.

1. Nickel-Chromoxyd.

Die zunächst zur Herstellung des vorgenannten Katalysators versuchte thermische Zersetzung der leicht erhältlichen basischen Nickelchromate ergab keine brauchbaren Kontakte. Zwar ging bei diesen Verbindungen das Chrom im Wasserstoffstrom schon bei etwa 250° unter Farbänderung von rotbraun in graugrün leicht aus der sechswertigen in die dreiwertige Form über, eine Reduktion zu metallischem Nickel konnte dagegen selbst bei 400° nicht erreicht werden. Wir nehmen daher an, dass die Reduktion der basischen Nickelchromate, welche Gemische schwankender Zusammensetzung aus den beiden

000114

Komponenten $\text{NiCrO}_4 \cdot 4\text{NiO} \cdot \text{aq}$ und $\text{NiCrO}_4 \cdot \text{NiO} \cdot \text{aq}$ darstellen sollen (vgl. A b b e g s Handb.d.anorg.Chem. IV,3, 4.Teil, S. 694, Leipzig 1939) nur zum Nickelchromit oder zum Spinell führt, die sich dann unter den gewählten Bedingungen nicht weiter reduzieren lassen.

Zur Herstellung eines wirksamen Chromoxyd-Nickel-Katalysators, bei dem das Metall in feiner Verteilung auf dem oberflächenaktiven Chromoxydträger niedergeschlagen war, wurde der folgende Weg eingeschlagen :

Der Chromoxydträger wurde, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, mittels Ammoniak aus dem durch Reduktion von Chromsäure hergestellten Chromnitrat gefällt. Nach einer kurzen Wäsche wurde das weitgehend abgesaugte Produkt mit einer konzentrierten Lösung der entsprechenden Menge Nickeloxalat in Ammoniak getränkt. Das breiförmige Gemisch, in dem ein Teil Nickel auf ein Teil Chromhydroxyd enthalten war, wurde unter häufigem Umrühren bei 100° eingedickt und getrocknet, wobei das Nickeloxalat in feiner Verteilung auf dem Träger niedergeschlagen wurde. Das Oxalat wurde anschließend in der Aromatisierungsapparatur unter allmählichem Erhitzen auf 400° zersetzt und der Katalysator gleichzeitig zu Ende getrocknet. Nach der Reduktion mit Wasserstoff bei derselben Temperatur hatte der Katalysator ein samtschwarzes Aussehen und war stark pyrophor.

2. Kupfer-Nickel-Chromoxyd.

Zur Herstellung dieses Katalysators, der 94% Kupfer, 1% Nickel und 5% Chromoxyd enthielt, wurde in einer ammoniakalischen Lösung von Kupfer- und Nickeloxalat die berechnete Menge Chromoxyd suspendiert. Das Lösungsmittel wurde

000115

bei 100° im Vakuum abgedampft, das erhaltene hellblaue Pulver in Pastillen gepresst und der Katalysator schliesslich durch Luft- und Wasserstoffbehandlung bei 400° aktiviert.

Beschreibung der verwandten Kreislaufapparatur
mit eingebauter Fraktionierkolonne.

Im Laufe der bei 400° über Chromoxyd durchgeführten Versuche war festgestellt worden, dass in den Aromatisierungsprodukten des n-Heptans keine Kohlenwasserstoffe vorhanden waren, deren Siedepunkte unterhalb des Siedebereichs der aliphatischen C₇-Kohlenwasserstoffe lagen. Daher konnte die Kreislaufapparatur durch Einbau einer Fraktionierkolonne wesentlich verbessert werden, da auf diese Weise nur die aliphatischen C₇-Kohlenwasserstoffe erneut über den Katalysator geleitet wurden und die Kolonne das 12° höher siedende Toluol zurückhielt. Die Apparatur war, soweit sie mit den Kohlenwasserstoffen in Berührung kam, vollständig aus Jenaer Geräteglas aufgebaut, und die einzelnen Bauelemente waren nach Möglichkeit durch Normalschliffe miteinander verbunden. Zentral durch die Kontaktschicht war in ihrer ganzen Länge ein dünnwandiges Glasrohr durchgeführt, sodass mittels eines Thermoelementes die Temperatur an jeder Stelle gemessen werden konnte. Anfänglich wurde die Beheizung elektrisch durch eine direkt auf das Kontaktrohr aufgebrachte Chromnickelbandwicklung vorgenommen. Jedoch konnte auf diese Weise keine befriedigende Temperaturgleichheit über die gesamte Länge der Kontaktschicht erzielt werden. Die mit dieser Art der Beheizung durchgeführten Versuche über dem Chromnickelkatalysator sollen daher nicht zur Beurteilung herangezogen wer-

000116

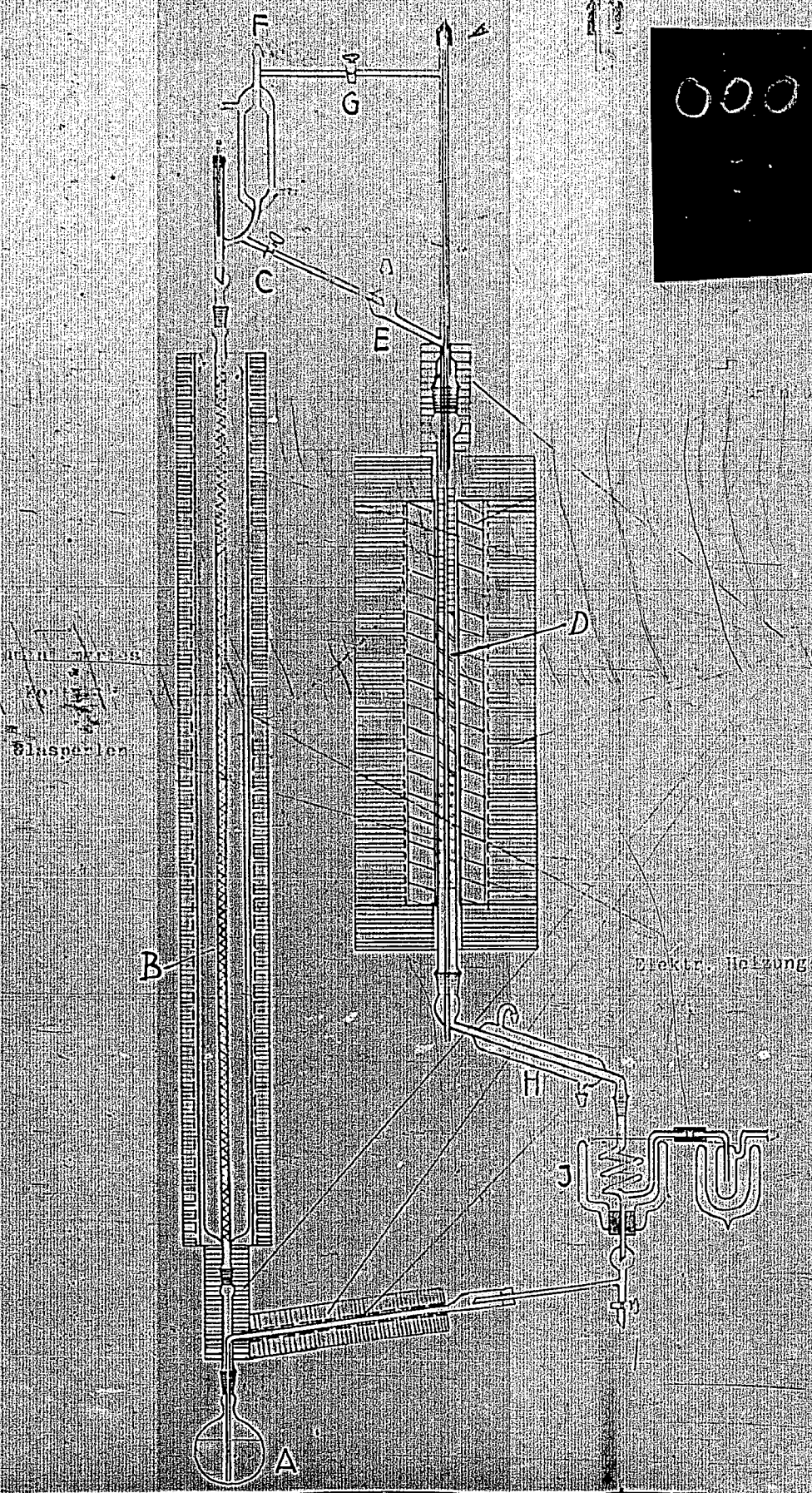
den und sind in der später gegebenen Zusammenstellung der Versuchsergebnisse nicht mit aufgeführt worden. Befriedigende Ergebnisse wurden erst nach Übergang auf eine Aluminiumblockbeheizung mit der in Abb. 12 skizzierten Versuchsanordnung erzielt, welche aus folgenden Teilen bestand:

1. Fraktionierkolonne mit Destillierblase.
2. Vollständig kondensierender Aufsatz mit Zutropfvorrichtung und Trägergaszuführungen.
3. Kontaktrohr in elektrisch beheiztem Aluminiumblockofen.
4. Vorrichtungen zum Kondensieren der Reaktionsprodukte und zum Rückführen des Katalysates in die Destillierblase, sowie zum Ableiten der Reaktionsgase.

Aufbau und Arbeitsweise der Vorrichtung.

Die aus der Destillierblase (A) aufsteigenden Dämpfe setzen sich in der 1,5 m langen Drahtspiralkolonne (B) mit dem zurückfliessenden Kondensat ins Gleichgewicht. Ein Teil des Rückflusses wird mittels des feinregulierbaren Hahns (C) abgezweigt und über eine lange Kapillare in den Kontaktraum (D) eingeführt. Gleichzeitig tritt an der Tropfkugel (E) des Aufsatzes das Trägergas, im allgemeinen Stickstoff, ein. Durch einen nicht gezeichneten Dreiweghahn kann ein Teil des Gasstromes abgezweigt werden, welcher über einen zweiten Gaseinleitungsstutzen (F) bei Öffnen des Verbindungshahns (G) den restlichen Teil der Zutropfvorrichtung durchspülen kann. Das 120 cm lange Kontaktrohr hat eine lichte Weite von 2,5 cm, die Länge der Katalysatorschicht beträgt 30 cm, einem Rauminhalt von 140 ccm entsprechend. Dem Katalysator ist eine

000117



Glaspatron

Elektr. Heizung

Abbildung 12.

Kreislaufapparatur mit Fraktionierkolonne.

25 cm lange Aluminiumgriesschicht vorgelagert, in der der eintropfende Kohlenwasserstoff verdampft und auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt wird. An die Katalysatorzone schliesst sich zum Rohrende hin eine 21 cm lange Schicht Glasperlen an. Die Reaktionsprodukte werden zunächst in einen wassergekühlten Liebigkühler (H) und sodann in einem auf -78° gekühlten Schlangenkühler (I) kondensiert. An der kältesten Stelle der Kühlschlange werden die Reaktionsgase abgeleitet und nach Durchströmen einer mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Falle in einem Gasometer aufgefangen und gemessen. Der Ofen besteht aus einem vertikal aufgebauten Aluminiumblock von 80 cm Länge und 12 cm Durchmesser mit drei durchgehenden Bohrungen für Kontaktrohr, Temperaturregler und Thermometer. Mittels einer Chromnickelbandwicklung wird er elektrisch beheizt und ist nach aussen hin durch Diatomitsteine wärmeisoliert. Die Ofentemperatur wird von einem empfindlichen Temperaturregler mit einer Konstanz von $\pm 1^{\circ}$ auf der gewünschten Höhe gehalten. Der Zwischenraum zwischen Kontaktrohr und Aluminiumblock ist zwecks besseren Wärmeübergangs mit Aluminiumgries ausgefüllt. Zur Temperaturmessung diente im Aluminiumblock ein hochgradiges Quecksilberthermometer und im Kontaktrohr ein Eisen-Konstantan-Thermoelement, mit welchem bei ruhendem, wie auch bei arbeitendem Katalysator vollständige Temperaturgleichheit über die gesamte Länge der Kontaktschicht festgestellt wurde.

Bei der Durchführung der Versuche wurde das n-Heptan mit einer Tropfenfolge von 15 Tropfen je 10 Sekunden in den Katalysatorraum eingeführt und gleichzeitig 10 ccm Stickstoff je Minute eingeleitet. Daraus ergibt sich eine Verweilzeit

000119

der Dämpfe über dem Katalysator von etwa 5 Sekunden. Bei zehnstündiger Versuchsdauer wurden die eingesetzten 40 ccm n-Heptan etwa 27 mal über den Katalysator geleitet.

Die Versuchsdaten sind in der Zahlentafel 4 zusammengefaßt. Man erkennt, daß über dem frischen Nickel-Chrom-Kontakt bei 400° 40 ccm n-Heptan zu 44% in Toluol umgewandelt wurden. Gegenüber den vorher beschriebenen Kreislaufversuchen über Chromoxyd zeigt dieser Wert eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an. Der Grund hierfür ist jedoch offenbar nicht in einer erhöhten Katalysatoraktivität zu suchen, als vielmehr in der Verbesserung der apparativen Anordnung; denn wie Versuch Cy₆₄ zeigt, konnte später mit einem reinen Chromoxydkatalysator unter gleichen Bedingungen bei 400° von 40 ccm n-Heptan sogar 53% Toluol erhalten werden.

Die mit dem Nickel-Chromoxyd-Katalysator bei 400° erhaltenen flüssigen Reaktionsprodukte wiesen im Gegensatz zu den über reinen Chromoxydkontakten gewonnenen Katalysaten einen nur geringen Gehalt an Ungesättigten, nämlich von etwa 3% auf; bei den Chromkontakten wurden bei 400° etwa 9% Olefine gefunden. Bei Steigerung der Versuchstemperatur stieg bei dem Nickel-Chromkontakt der Olefingehalt stark an, bei 450° wurden 6,5% und bei 475° 12% gefunden.

Spaltreaktionen fanden bei 400° in nennenswertem Umfang nicht statt, nur 1-2% der Reaktionsgase bestanden aus Kohlenwasserstoffen mit einer mittleren C-Zahl von 2. Wegen der spaltenden Wirkung des Nickels erhöhte sich bei steigenden Versuchstemperaturen der Kohlenwasserstoffgehalt der Reaktionsgase in weit stärkerem Maße, als bei den Chromkontakten.

000120

Bei 450° wurden 4% und bei 475° 17% Kohlenwasserstoffe gefunden.

Betreffs der Wirksamkeit des Katalysators lassen die Versuche erkennen, dass auch bei 400° nach einem zehnstündigen Versuch eine merkliche Aktivitätsabnahme stattgefunden hatte, und zwar betrug die in den zweiten zehn Betriebsstunden erhaltene Ausbeute nur 75% der in den ersten zehn Stunden erhaltenen. Bei erhöhter Temperatur findet offenbar sogar eine so schnelle Aktivitätsabnahme statt, dass keine Erhöhung der Aromatenausbeute erzielt wird. Durch Behandeln mit Luftsaurestoff und anschließend mit Wasserstoff konnte der Chrom-Nickel-Katalysator reaktiviert werden. Zu diesem Zwecke wurde der Katalysator bei einer Ofentemperatur von 320° und einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 8 Litern je Stunde solange mit einem Luftstickstoffgemisch, enthaltend 20 cem Sauerstoff auf 110 cem Stickstoff, behandelt, bis die an einer Temperaturerhöhung erkennbare Oxydationszone die gesamte Kontaktschicht durchwandert hatte. Durch die Senkung der Ofentemperatur wurde erreicht, dass die Temperatur in der Verbrennungszone 450° nicht überschritt. Nach etwa 5 Stunden war die Oxydation beendet, sodann wurde im Luftstrom auf etwa 400° aufgeheizt und nach dem Durchspülen mit Stickstoff mit einem so langsamen Wasserstoffstrom reduziert, dass auch hier in der Kontaktschicht die Temperatur von 450° nicht überschritten wurde.

Außer durch Luftregenerierung konnte der Katalysator durch eine Wasserstoffbehandlung bei 425° bereits merklich belebt werden, wie die Versuche Gy₃₉ und Gy₄₁ zeigen.

000121

Die Ergebnisse der Aromatisierungsversuche, die mit dem bereits oben beschriebenen Kupfer-Nickel-Chromoxyd-Katalysator im Anschluß an eine Veröffentlichung von I p a t i e f f (20) durchgeführt wurden, zeigen kein günstiges Bild. 40 ccm n-Heptan wurden bei 400° in zehn Stunden lediglich zu 12,5% aromatisiert. Die Spaltreaktionen waren bei 400° gering, der Gehalt der Endgase an Kohlenwasserstoffen betrug 3%. Bei einer Temperaturerhöhung auf 475° wurden im Endgas jedoch schon 20% an Kohlenwasserstoffen gefunden. Die geringe Aromatenausbeute von nur 12% bei 475° kann damit erklärt werden, dass bei der hohen Temperatur infolge der vermehrten Nebenreaktionen die Katalysatoraktivität überaus schnell abnimmt. Wie schon bei dem Nickel-Chromoxyd-Katalysator beobachtet wurde, ist auch hier bei 400° der Gehalt der flüssigen Reaktionsprodukte an Olefinen gering, um bei einer Erhöhung der Versuchstemperatur auf 475° stark anzusteigen.

Zahlentafel 4.

Aromatisierung von n-Heptan über Chromoxyd-Katalysatoren mit Metallzusätzen.

Ifd. Vers. Nr.	Kontakt	Vers.-Temp. °C	Vers.-Dauer Min.	Einges. n-Heptan ccm	Menge ccm	n _D ²⁰	D ₄ ²⁰	Flüssige Reaktionsprodukte				Standard-Arom. Ausb. %	Gasf. Kve %
								Jodzahl	Olefine %	Aromaten %			
Cy35	Mn-Cr ₂ O ₃	400°	610	40	33,5	1,4267	0,748	8,4	3,3	44,5	43,8	0,9	
Cy36		400°	700	40	34,5	1,4200	0,736	6,8	2,6	39,0	33,5	1,4	
Cy39		400°	590	40	37,5	1,4000	0,702	7,3	2,8	16,5	16,8	2,1	
Cy41		400°	615	40	35,0	1,4036	0,710	6,9	2,7	21,0	20,5	0,5	
Cy42		450°	700	40	33,0	1,4150	0,727	16,4	6,3	33,0	28,3	3,7	
Cy43		475°	785	40	26,5	1,4290	0,750	31,4	12,1	47,5	36,3	17,5	
Cy44		407°	615	40	34,0	1,4190	0,734	7,3	2,9	37,5	36,6	1,2	
Cy45		406°	625	40	37,0	1,4028	0,707	8,1	3,1	20,0	19,3	1,2	
Cy46		450°	600	40	33,5	1,4188	0,734	16,8	6,5	37,5	37,5	3,4	
Cy47		475°	485	40	32,0	1,4129	0,724	27,9	10,8	31,0	38,2	17,1	
Cy62	Cu-Mn-Cr ₂ O ₃	400°	600	40	38,0	1,3970	0,698	6,7	2,6	12,5	12,5	3,0	
Cy63		475°	600	40	35,0	1,3966	0,696	24,7	9,6	12,0	12,0	20,0	
Cy64	Cr ₂ O ₃ (N ₂ -T ₀)	400°	600	40	35,0	1,4352	-	23,5	9,1	53,0	53,0	0,0	

+) Berechnet auf einen Einsatz von 40 ccm n-Heptan und eine Versuchsdauer von 600 Minuten.

++) Cy37 und Cy38 wurden mit n-Octan durchgeführt.

+++ Nach Regenerierung mit Luft und Wasserstoff.

++) Nach H₂-Aktivierung bei 425°.

Aromatisierung von n-Heptan über einem Kupfer-Chromoxyd-Katalysator unter vermindertem Druck bei einmaligem Durchsatz.

Der Reaktionsablauf der Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe ist durch eine erhebliche Volumenzunahme gekennzeichnet, sodass sich eine Druckerniedrigung auf die Gleichgewichtseinstellung günstig auswirken sollte. Zudem wird bei vermindertem Druck die Desorption des Wasserstoffs von der Katalysatoroberfläche leichter stattfinden, daher auch aus diesem Grunde der Ablauf der Gesamtreaktion im gewünschten Sinne beeinflusst werden. Wir führten deshalb Aromatisierungsversuche bei Unterdruck durch, um zu prüfen, ob unter diesen Bedingungen bei 400° schon bei einmaligem Durchsatz über Katalysatoren auf Chromoxyd-Grundlage eine weitgehende Aromatisierung von n-Heptan erzielt werden kann.

Zu diesem Zwecke wurde ein Stickstoffstrom bei 10 Torr und einer Temperatur von -26°C mit n-Heptan gesättigt und über den Katalysator geleitet. Die verwandte Versuchsanordnung ist in Abbildung 13 skizziert. Sie bestand, soweit sie mit Kohlenwasserstoffen in Berührung kam, vollständig aus Jenaer Geräteglas, ihre Schliffverbindungen wurden mit Apiezonfett gedichtet. Eine konstante Katalysatortemperatur wurde mittels eines gasbeheizten Eisenblockofens erreicht.

Der verwandte Kupfer-Chromoxyd-Katalysator mit einem Mischungsverhältnis von $\text{Cu} : \text{Cr}(\text{OH})_3 = 1 : 1$ wurde durch Tränken eines mit Ammoniak aus Chromnitrat gefällten Chromoxydhydrates mit einer ammoniakalischen Lösung der berechneten Menge Kupferoxalat hergestellt. Nach der im vorigen Abschnitt bei den Nickel-Chromoxyd-Katalysatoren beschrie-

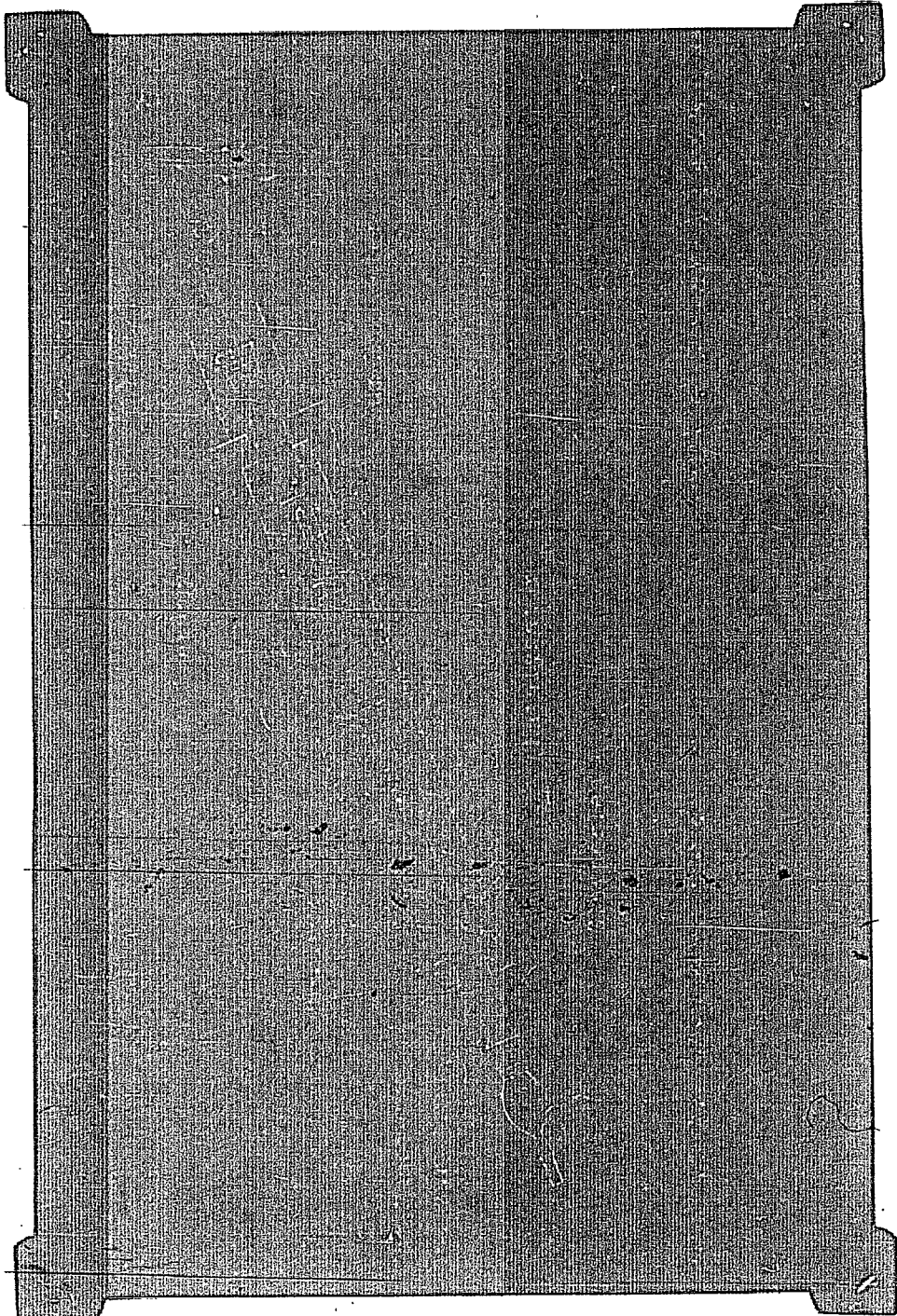


Abbildung 13.

Versuchsanordnung bei der Vakuumaromatisierung.

000125

benen Methode wurde das erhaltene Gemisch bis zum fertigen Kontakt aufgearbeitet.

Der als Trägergas verwandte gereinigte Stickstoff wurde mit einer bei Atmosphärendruck gemessenen Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 bzw. 1,1 ccm in der Minute durch das Sättigergefäß geleitet. Den genannten Werten entsprechen bei einem Katalysatorvolumen von 100 ccm Verweilzeiten von etwa 3 bzw. 6 Sekunden. Die Gasgeschwindigkeit wurde durch einen zwischen Sättiger und Strömungsmesser eingebauten feingeschlitzten Durchlasshahn reguliert. Die Sättigertemperatur von -26° war für einen Dampfdruck von 5 Torr mit Hilfe der Verdampfungswärme des n-Heptans berechnet worden. Diese Temperatur wurde in dem Sättiger über mehrere Tage mit Hilfe eines einfachen Tieftemperatur-Thermostaten aufrecht erhalten. Dieser bestand aus einem unverspiegelten Dewargefäß von 2 Liter Fassungsvermögen, das als Kühlflüssigkeit hochprozentige Kalziumchloridlösung enthielt. In eine in das Bad eintauchende Kupferrohrschlange wurde aus einem Vorratsgefäß flüssige Luft eingetropft, deren Zufluss mit Hilfe eines Temperaturreglers nach H a a g e eingestellt wurde. Ein Flügelrührer sorgte für eine gute Durchmischung der Badflüssigkeit.

Das Kontaktrohr hatte eine Länge von einem Meter und eine lichte Weite von etwa 23 mm. Der Katalysator war auf eine Länge von 30 cm eingefüllt und an beiden Seiten von einer etwa 20 cm langen Schicht Glaswolle eingeschlossen. Zentral durch das Kontaktrohr war vom unteren Ende her ein einseitig geschlossenes Glasrohr von 8 mm Durchmesser ein-

000126

geführt, in welchem mit einem Thermoelement die Temperatur an jeder Stelle des Kontaktes gemessen werden konnte.

Die Reaktionsprodukte wurden hinter dem Kontaktrohr in Vorlagen, die mit Aceton-Trockeneis bzw. flüssiger Luft gekühlt waren, aufgefangen. Der Druck in der Apparatur wurde zwischen Pumpe und Vorlagen, sowie zur Kontrolle auch zwischen Sättiger und Kontaktrohr gemessen. An beiden Messstellen wurden stets übereinstimmende Werte gefunden.

Zum Vergleich wurden Aromatisierungsversuche mit n-Heptan über demselben Katalysator bei Atmosphärendruck ausgeführt, wobei das Kühlbad durch ein auf 78° erhitztes Heizbad ersetzt wurde. Der Dampfdruck des n-Heptans beträgt bei dieser Temperatur 380 Torr. Bei den Versuchen wurden die zwischen dem Sättiger und dem Kontaktrohr liegenden Apparaturteile mittels einer elektrischen Heizwicklung auf 80 bis 90° erhitzt, um ein Niederschlagen des n-Heptans zu vermeiden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases war so bemessen, dass vergleichbare Verweilzeiten mit den Vakuumversuchen erreicht wurden, und zwar strömten in der Minute 55 bzw. 32 cm Stickstoff durch den Sättiger. Die entsprechenden Verweilzeiten waren 8 bzw. 13 Sekunden. Die Ergebnisse der Vakuum- und Normaldruckversuche sind zum Vergleich in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Man erkennt, dass bei einer Verweilzeit von etwa acht Sekunden bei Atmosphärendruck über den Kupferchromkontakt eine zehnpromzentige Umwandlung des n-Heptans zu Toluol erreicht wurde. Dieser Wert kann durch Anwenden von Unterdruck auf ein mehrfaches gesteigert werden. Bei einer Verweilzeit von sechs Sekunden konnte in einem $2\frac{1}{2}$ Tage und

Zahlentafel 5.

Vakuum- und Normaldruckeromatisierung von n-Heptan bei einmaligen Durchsatz
über einem Kupfer-Chromoxyd-Katalysator bei 400°.

Ird. Vers. Nr.	Kontakt	Vers.- Dauer Min.	Vers.- Druck Torr	Verw.- Zeit Sek.	Einges. n-Heptan ccm	Menge ccm	n _D ²⁰	Katalysat		Aromaten %
								Jodzähl	Olefine %	
Ar 19	Cu-Cr ₂ O ₃	45	760	8	15	13,7	1,3945	15,8	6,1	9,5
Ar 20		45	760	8	15	13,5	1,3949	16,6	6,4	10,0
V 4		2025	10	3	15	9,0 ^{*)}	1,4050	1,2	0,5	22,5
V 5		1590	10	3	15	13,0	1,4044	3,6	1,4	22,0
V 6		3435	10	6	10,5	8,0	1,4148	3,0	1,2	33,0
Ar 21		115	760	13	15	14,0	1,3941	15,7	6,1	9,5
Ar 22	Cu ₂ S- Cr ₂ S ₃	40	760	8	15	13,5	1,3913	12,7	4,9	5,0

*) Der Verlust ist durch mangelhafte Kühlung der Vorlagen bedingt.

000128

Nächte währenden Vakuumversuch eine 53%ige Umsetzung erzielt werden. Eine weitere Steigerung der Verweilzeit bei den Vakuumversuchen würde die Versuchsdauer zu stark ausgedehnt haben, sodass davon abgesehen wurde. Sehr auffällig ist das fast vollständige Fehlen der Olefine in den bei Unterdruck erhaltenen Reaktionsprodukten, und zwar sank die Jodzahl von einem Durchschnittswert von 16 bei den Normaldruckversuchen auf einen Wert von 3 bei den unter 10 Torr durchgeführten Versuchen herab.

In der Zahlentafel 5 ist noch ein Versuch angeführt, der bei Atmosphärendruck mit einem $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cr}_2\text{S}_3$ -Katalysator durchgeführt wurde, welcher aus dem vorgenannten Kupfer-Chromoxyd-Kontakt durch Schwefelwasserstoffbehandlung bei 400° hergestellt war. Aus den Versuchsdaten ist ersichtlich, dass durch die Schwefelung die Aktivität des Katalysators auf etwa die Hälfte erniedrigt wurde, die Aromatenausbeute betrug lediglich 5%.

Aromatisierung von n-Heptan im Autoclaven über Kupfer-Chromoxyd bei 300° .

Mit einer Probe des vorher beschriebenen Kupfer-Chromoxyd-Katalysators wurde geprüft, ob n-Heptan bei sehr langen Berührungsdauern auch schon bei 300° aromatisiert werden kann. Der Versuch wurde in einem etwa 450 ccm fassenden, vollständig mit Kupfer ausgekleideten Stahlautoclaven mit 15 g Kontaksubstanz durchgeführt. Vor dem Versuch wurden etwa 50 at Wasserstoff aufgepresst und einen Tag lang auf 300° gehalten, wodurch der Katalysator aktiviert und außerdem die auf dem Kupfer der Auskleidung gebildete Oxydhaut weg-

000129

duziert wurde. Nachdem der Autoclav während des Absaugens an der Wasserstrahlpumpe erkaltet war, wurden 21 com n-Heptan und sodann bis zum Druckausgleich Stickstoff eingesaugt. Nach neuntägigem Erhitzen auf 300 bis 310° wurde der Inhalt noch heiss abgeblasen und aus den dampfförmig entweichenden Reaktionsprodukten die kondensierbaren Anteile in auf -78° gekühlten Fallen und die Gase in einem Gasometer aufgefangen. In den flüssigen Reaktionsprodukten waren, entsprechend einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,3889$ und einer Jodzahl (nach W i j s) von 1,0 das Toluol zu 2% und die Olefine zu 0,4% vertreten. Die Reaktionsgase enthielten neben Wasserstoff 1,5% Kohlenwasserstoffe, das bedeutet, dass trotz der sehr niedrigen Versuchstemperatur neben der Aromatisierung noch eine Spaltung stattgefunden hatte.

Dieser Versuch zeigt, dass n-Heptan, wie nach dem Ergebnis der durchgeführten Berechnung erwartet werden darf, bei sehr langen Berührungsdauern bereits bei 300° erkennbar aromatisiert werden kann.

Aromatisierungsversuche von n-Heptan mit

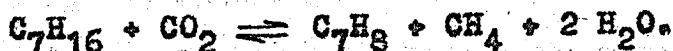
Kohlendioxyd als Trägergas.

Über Nickelkontakten lässt sich in dem Temperaturgebiet zwischen 150 und 400° Kohlendioxyd mit Wasserstoff praktisch vollständig zu Methan hydrieren, wie H. K o c h und H. K ü s t e r (77) unter Verwendung eines Nickel-Mangan-Aluminium-Katalysators zeigen konnten.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden Versuche durchgeführt mit dem Ziel, den bei den Aromatisierungsreaktionen über dem Chrom-Nickel-Katalysator entstehenden Wasserstoff in

000130

stava nascendi mit Kohlendioxyd in Methan überzuführen, um dadurch eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in Richtung einer vermehrten Aromatenbildung zu erreichen. Für den Fall des n-Heptans würde die Umsetzung dann nach folgender Bruttoformel verlaufen :



Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass für eine vollständige Umsetzung der Partialdruck des Kohlendioxyds mindestens so gross sein muss, wie der des n-Heptans. Diese Bedingung liess sich leicht mit der bereits beschriebenen Sättigungsapparatur erfüllen. Zu den Umsetzungen, die zum Vergleich mit Kohlendioxyd und Stickstoff durchgeführt wurden, kam eine Probe des vorher beschriebenen Nickel-Chromoxyd-Katalysators zur Anwendung. Das Trägergas trat bei einer Temperatur von 78° in den Sättiger ein und durchströmte ihn mit einer Geschwindigkeit von 55 ccm in der Minute. Bei einem Kontaktvolumen von etwa 100 ccm betrug die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffdämpfe demnach etwa acht Sekunden. Die Versuchsdauer betrug bei allen Versuchen rund eine Stunde.

Aus den in Zahlentafel 6 aufgeführten Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, dass im Stickstoffstrom bei 400° 15 ccm n-Heptan zu etwa 11% aromatisiert werden konnten. Bei Verwendung von Kohlendioxyd anstelle von Stickstoff als Trägergas fand nicht, wie erwartet, eine erhöhte, sondern eine deutlich erniedrigte Umsetzung statt. Ausserdem wurde der Katalysator in seiner Wirksamkeit stärker geschwächt, wie aus den nachfolgenden, mit Stickstoff durchgeführten Versuchen hervorgeht. Dieser stärkere Aktivitätsabfall, der durch

das Kohlendioxyd oder seine Reaktionsprodukte hervorgerufen wird, konnte durch Regenerieren mit Luft wieder behoben werden.

Aus den Analysen der Endgase war zu entnehmen, dass etwas mehr als die Hälfte des entwickelten Wasserstoffs mit dem Kohlendioxyd zur Umsetzung gekommen war, und zwar hatte keine Methan-, sondern ausschliesslich Kohlenmonoxydbildung stattgefunden. Ferner wurde an Hand einer Trübung der flüssigen Reaktionsprodukte die Bildung von Wasser festgestellt.

Zur Klärung der Frage, ob vielleicht die gleichzeitige Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe über dem Katalysator in den vorliegenden Versuchen die Methanbildung verhinderte, wurde unter vergleichbaren Bedingungen lediglich ein entsprechendes Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff über den Katalysator geleitet. Das Anfangsgasgemisch hatte folgende Zusammensetzung :

79,5 % CO₂

17,8 % H₂

2,7 % N₂ . Im Endgas wurde

ein CO-Gehalt von 9,3 % gefunden, der Wasserstoffgehalt war auf 11,7 % und der Kohlendioxydgehalt auf 75,8 % gesunken.

Bildung von Methan wurde auch hier nicht festgestellt, woraus zu schliessen ist, dass der verwandte Nickel-Chrom-Kontakt bei der für die Aromatisierung erforderlichen Temperatur von 400° die Hydrierung des Kohlendioxyds zu Methan nicht bewirkt.

Zahlentafel 6.

Vergleichende Aromatisierung von n-Heptan über einem Nickel-Chromoxyd-Katalysator bei 400° mit Stickstoff und Kohlendioxyd als Trägergas.

Lfd. Vers.-Nr.	Trägergas	Einges. n-Heptan ccm	Menge ccm	n _D ²⁰	Katalysat		Bemerkungen
					Jodzahl	Olefine %	
					Aromaten %		
Ar 1	N ₂	9	8,0	1,3964	-	-	12,0
Ar 2	N ₂	14	13,0	1,3940	17,5	6,7	9,0
Ar 3	CO ₂	15	14,5	1,3910	12,7	4,9	5,0
Ar 4	N ₂	15	13,5	1,3925	-	-	6,5
Ar 5	N ₂	15	14,5	1,3917	-	-	6,0
Ar 6	CO ₂	15	14,0	1,3905	-	-	4,5
Ar 7	N ₂	15	12,0 ^{*)}	1,3961	-	-	10,7
Ar 8	N ₂	15	15,0	1,3936	-	-	8,5
Ar 9	N ₂	15	14,5	1,3923	11,7	4,5	7,0
Ar 10	CO ₂	15	14,5	1,3900	3,5	1,1	3,5
Ar 11	N ₂	15	14,0	1,3900	-	-	3,5

Nach Regenerierung mit Luft und Wasserstoff.

000132

-124-

*) Nach dem Versuch wurde nicht lange genug mit Stickstoff nachgespült, sodass ein Teil des Katalysates erst bei Ar 8 aufgefangen wurde.

000133

Aromatisierungsversuche mit n-Hexan und n-Heptan bei 400° über Chromoxyd unter Veränderung der Verweilzeit.

In weiteren Versuchen wurde die Beeinflussung der Aromatenausbeute durch Veränderung der Berührungsdauer zwischen Kohlenwasserstoffdämpfen und Katalysator an Chromoxyd bei 400° geprüft. Die Untersuchungen wurden auf n-Hexan und n-Heptan beschränkt, da bei ihnen wegen der Einheitlichkeit der gebildeten Aromaten eine verhältnismässig einfache Ausbeutebestimmung möglich ist.

Der Katalysator wurde, wie bereits früher beschrieben, durch ammoniakalische Fällung aus Chromnitrat hergestellt, welches durch Reduktion von Chromsäure gewonnen war. Nach dem Trocknen bei 110° folgte in der Kontaktapparatur die übliche Luft- und Wasserstoffbehandlung bei bis auf 400° steigenden Temperaturen. Als Trägergas wurde bei den Umsetzungen Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 10 ccm in der Minute eingeleitet. Um nach Beendigung der Versuche die noch im Kontaktraum befindlichen Kohlenwasserstoffdämpfe möglichst vollständig in die Vorlage zu treiben, wurde jeweils noch eine Stunde mit drei Liter Stickstoff durchgespült.

Zur Durchführung der Versuche wurde im wesentlichen dieselbe Apparatur benutzt wie zu den Kreislaufversuchen. Die Paraffinkohlenwasserstoffe wurden in der Destillierblase der Fraktionierkolonne zum Sieden erhitzt und aus dem Fraktionieraufsatz mit der gewünschten Tropfenfolge in den Kontaktraum eingeführt. Die Katalysate wurden nach einmaligem Durchsatz in einer unter dem Kohlendioxydkühler angebrach-

000134

ten Vorlage aufgefangen, die Reaktionsgase aus der Kühlzone abgeführt, in einem Gasometer aufgefangen und gemessen.

Die Zutropfgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe je zehn Sekunden wurde zwischen 1, 2, 6 und 13 bzw. 14 Tropfen variiert. Eine schnellere Tropfenfolge liess sich wegen des damit verbundenen Rückstaus in der Zutropfkapillare nicht erreichen. Den obigen Tropfgeschwindigkeiten entsprachen bei einem Kontaktvolumen von etwa 120 ccm Verweilzeiten von rund 55,0; 31,0; 11,5 und 5,5 bzw. 5,1 Sekunden. Die mit n-Heptan und n-Hexan erhaltenen Versuchsergebnisse sind der Zahlentafel 7 zu entnehmen und lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

Mit zunehmender Verweilzeit steigt die Aromatenausbeute nach einer anfänglich steilen, später sich verflachenden Kurve an, d.h. im Gebiet kurzer Verweilzeiten macht sich eine Änderung stärker bemerkbar als bei längeren Berührungsdauern. Bei n-Heptan stieg bei einer Verlängerung der Verweilzeit von 5,1 auf 55 Sekunden die Aromatenausbeute von 1,8 auf 9,1 % und bei n-Hexan von annähernd 0 auf 7,4 %. Im Gegensatz zu dem Aromatengehalt ist bei den aus n-Heptan erhaltenen flüssigen Reaktionsprodukten der Olefingehalt, der sich um 8,5% bewegte, von der Verweilzeit praktisch unabhängig. Das gleiche Verhalten zeigt n-Hexan mit Ausnahme des bei schnellstem Durchsatz erhaltenen Katalysates. Durchschnittlich wurden 10,5 % Hexene gebildet, sodass offenbar mit sinkender C-Zahl bei den Normalparaffinen eine stärkere Neigung zur Olefinbildung besteht.

Aus den hier nicht angeführten Gasanalysen ergibt sich, dass auch bei längeren Verweilzeiten keine nennenswerte

000135

Spaltung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe stattfindet.

Zahlentafel 7.

Aromatisierung von n-Heptan und n-Hexan über Chromoxyd
bei 400° unter Veränderung der Verweilzeit.

I. Versuche mit n-Heptan.

Lfde. Vers.- Nr.	Tropfen- zahl je 10 Sek.	Vers.- Dauer Min.	Verweil- zeit Sek.	n _D ²⁰	Katalysat		
					Jodzahl	Olefine %	Aromaten ^{*)} %
Cy67I	1	100	55,0	1,3961	21,6	8,3	9,1
Cy67II	2	50	31,0	1,3939	22,4	8,7	6,4
Cy67III	6	20	11,5	1,3919	22,2	8,6	3,7
Cy67IV	14	10	5,1	1,3905	22,1	8,5	1,8

II. Versuche mit n-Hexan.

Lfde. Vers.- Nr.	Tropfen- zahl je 10 Sek.	Vers.- Dauer Min.	Verweil- zeit Sek.	n _D ²⁰	Katalysat		
					Jodzahl	Olefine %	Aromaten %
Cy93	1	100	55,0	1,3813	30,4	10,1	7,4
Cy94	2	50	31,0	1,3803	32,8	10,9	3,6
Cy95	6	20	11,5	1,3790	31,9	10,6	2,4
Cy96	13	10	5,5	1,3780	25,0	8,3	-

*) Der Aromatengehalt wurde auf Grund der Brechungsindices der Katalysate unter Berücksichtigung der durch die Jodzahl nach W i j s ermittelten Olefingehalte bestimmt.

Aus den gefundenen Daten ergeben sich folgende Schlussfolgerungen bezüglich des Ablaufs der Aromatisierungsreaktion: In der auf der Kontaktoberfläche adsorbierten Schicht bildet sich sehr schnell ein Gleichgewicht zwischen Paraffin einerseits und Olefin und Wasserstoff andererseits aus. Das Olefin reagiert anschliessend je nach der Berührungsdauer mehr oder weniger weitgehend unter Aromatenbildung und Wasserstoffabspaltung. In dem Masse, wie das Olefin durch die Aromatenbildung aus dem Gleichgewicht mit dem entsprechenden Paraffinkohlenwasserstoff entfernt wird, bildet es sich daraus neu, sodass der Olefingehalt stets der gleiche bleibt. Bei gleicher Temperatur verläuft die Einstellung dieses Gleichgewichts bei Paraffinen mit geringerer C-Zahl langsamer als bei solchen mit höherer C-Zahl.

Isolierung und Analyse der Heptene.

Aus den Ergebnissen der beschriebenen Versuche geht hervor, dass die Umsetzung fast ausschliesslich in Richtung einer Olefinbildung gelenkt werden kann. In einem weiteren Versuch wurde die Möglichkeit geprüft, grössere Mengen n-Heptan hauptsächlich zu Heptenen zu dehydrieren, die entstandenen Olefine abzutrennen und zu analysieren. Zu diesem Zwecke wurden 500 ccm n-Heptan in zehn Stunden mit einer Tropfenfolge von 15 Tropfen je 10 Sekunden bei 400° über den Katalysator geleitet. Die Olefine wurden aus dem Katalysat mit Mercuriacetat abgetrennt und eine Probe an der Mikrokolonne fraktioniert destilliert, nachdem die durch die Abtrennungsmethode bedingten Verunreinigungen auf die übliche Weise entfernt worden waren. Dabei wurde auf Grund des

000137

Verhalten in Verbindung mit Brechungsindex und Jodzahl der Fraktionen gefunden, dass sich aus n-Heptan ein Olefingemisch gebildet hatte, das sich in der Hauptsache aus Hepten-3 neben weniger Hepten-2 zusammensetzte. Für die Anwesenheit von Hepten-1 fanden sich dagegen keinerlei Anhaltspunkte; sodass also gefolgert werden kann, dass sich bei der Dehydrierung des n-Heptans über Chromoxyd bei 400° vorzugsweise Olefine mit zentral gelegener Doppelbindung bilden, was auch H o o g und V e r h u i s (41) bei ihren bei 470° über Chromoxyd durchgeführten Versuchen feststellten.

Aromatisierungsversuche mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen.

In der Veröffentlichung von H. K o c h (3) wird bereits zum Ausdruck gebracht, dass die Aromatisierung eines aliphatischen Kohlenwasserstoffgemisches, z.B. des Kogasins, zwecks Verbesserung seiner motorischen Eigenschaften zweckmässigerweise so durchgeführt wird, dass man eng siedende Fraktionen, oder gegebenenfalls sogar einheitliche Kohlenwasserstoffe herauschneidet und für sich aromatisiert, da sich voraussichtlich die optimalen Umsetzungsbedingungen von Fall zu Fall ändern werden. In den beiden nachfolgenden Abschnitten der Arbeit wird über das Verhalten einer grösseren Zahl einheitlicher Kohlenwasserstoffe bei unter gleichen Bedingungen durchgeführten Aromatisierungsversuchen berichtet werden.

000138

Aromatisierung der Normalparaffine n-Hexan, n-Heptan,
n-Octan und n-Nonan bei 400° im Kreislauf.

Bei den Versuchen wurden je 40 ccm der genannten Normalparaffine eingesetzt und bei 400° über 140 ccm einer Probe des früher beschriebenen Nickel-Chromoxyd-Katalysators in fünfständigen Kreislaufversuchen umgewandelt. Es wurde stets die gleiche Katalysatorprobe angewandt, die nach jedem Durchsatz mit Luft und Wasserstoff frisch regeneriert wurde, um für alle Kohlenwasserstoffe die gleichen Versuchsbedingungen zu schaffen. In der Minute wurden 90 Tropfen (etwa 1,5 ccm) Kohlenwasserstoff zugetropft und in der gleichen Zeit 10 ccm Stickstoff als Trägergas eingeleitet. Die Berührungsdauer zwischen den Kohlenwasserstoffdämpfen und dem Katalysator betrug etwa fünf Sekunden.

Die Beurteilung des Umfanges der Aromatenbildung durch Bestimmung von Brechungsindex und Dichte der Katalysate, wie sie bei n-Hexan und n-Heptan mit Erfolg angewandt werden kann, ist für die C-Zahlbereiche C₈ und höher nicht mehr zugänglich, da hier die Möglichkeit zur Bildung verschiedenartiger aromatischer Kohlenwasserstoffe besteht. Jedoch läßt sich in allen Fällen aus der Menge des bei der Reaktion entwickelten Wasserstoffs ein zuverlässiges Bild vom Verlauf der Umsetzung gewinnen, wie es im folgenden bei den mit den vier Normalparaffinen durchgeführten Versuchen geschehen ist. In den Zahlentafeln 8 und 9 sind die Versuchsergebnisse kurz zusammengefaßt. Die in Tafel 8 zum Vergleich aufgeführten Werte für die bei 100%iger Umsetzung theoretisch zu erwartende Wasserstoffmenge beziehen sich auf 20°C und 1 at, sie berücksichtigen ferner den

000139

Wasserdampfdruck der als Gasometerflüssigkeit dienenden gesättigten Kochsalzlösung.

Zahlentafel 8.

vergleichsversuche über die Aromatisierbarkeit der Normalparaffine C₆ bis C₉ über Ni-Cr₂O₃ bei 400° in fünfständigem Kreislauf.

Kohlenwasserstoff	Angew. Menge com	Theoretische Wasserstoffausbeute Liter	Erzielte Gasausbeute Liter	Kohlenwasserstoffe i. Endgas Vol. %	Erzielte Aromatenausbeute Mol. %
n-Hexan	40	33,0	5,2	1,1	15,8
n-Heptan		26,9	6,7	1,0	24,9
n-Octan		24,2	8,1	0,9	33,5
n-Nonan		22,0	9,5	0,9	43,0

Man erkennt deutlich, dass die Aromatenbildung mit steigender C-Zahl zunimmt, und zwar von etwa 16% beim n-Hexan auf etwa 43% beim n-Nonan. Wird der Umsatz in Abhängigkeit von der C-Zahl graphisch aufgetragen, wie dies in Abb. 14 geschehen ist, so ergibt sich, dass die Aromatisierbarkeit der Normalparaffine streng linear mit der C-Zahl ansteigt.

Abbildung 15 bringt einen Vergleich der Umsetzungen in der Weise, dass die in der Minute entwickelten Gasmengen gegen die Versuchsdauer aufgetragen sind. Daraus ist ebenfalls ersichtlich, dass sich bei gleicher Versuchstemperatur das n-Nonan am leichtesten und das n-Hexan am schwersten aromatisieren lassen. Außerdem veranschaulichen die Kurven, dass im Anfang der Versuche die Kataly-

000140

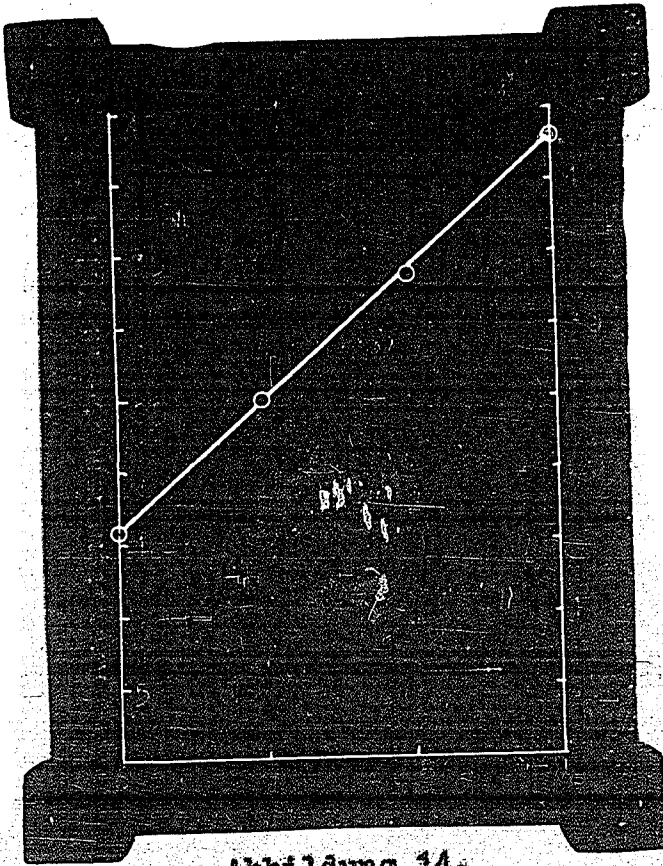


Abbildung 14.

Abhängigkeit der Aromatenausbeute von der C-Zahl der Normalparaffine.

Die Aromatensatoraktivität sehr schnell abnimmt, um jedoch später offenbar einem konstanten Wert zuzustreben; die anfänglich schnelle Aktivitätsabnahme ist beim n-Nonan besonders ausgeprägt.

Ergänzend seien in Tafel 9 noch die Daten der bei den Versuchen erhaltenen Katalysate aufgeführt.

Zahlentafel 9.

Kohlenwasserstoff	Einsatz		Katalysat.		Jodzahl (<u>Wils</u>)	
	Menge ccm	n_D^{20}	Menge ccm	n_D^{20} D_4^{20}		
n-Hexan	40	1,3750	37,5	1,3870	0,679	21,0
n-Heptan		1,3878	36,5	1,4050	0,711	9,3
n-Octan		1,3976	35,0	1,4262	0,740	6,7
n-Nonan		1,4055	33,0	1,4370	0,763	12,3

000141

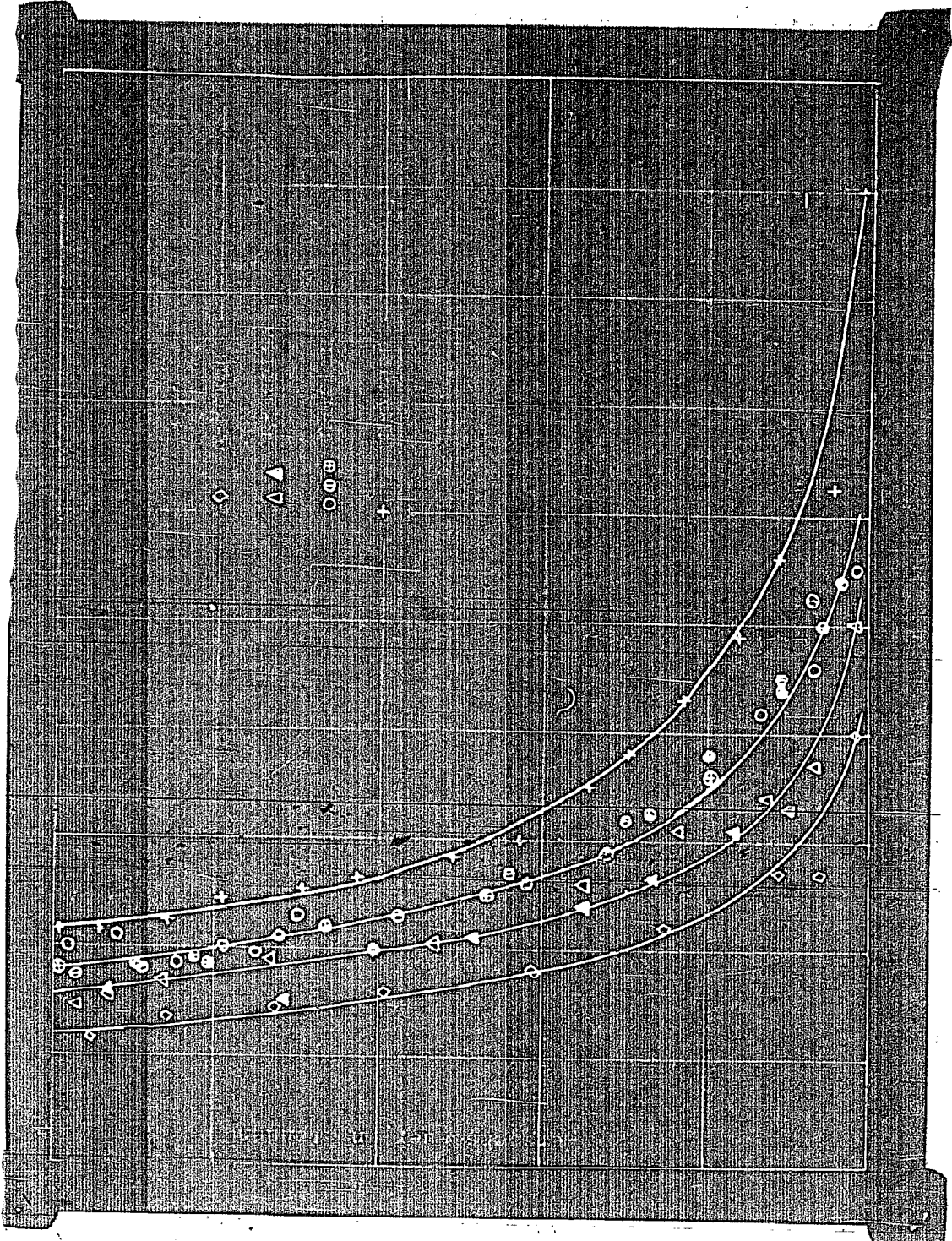


Abbildung 15.

Abhängigkeit der bei der Aromatisierung der Normalparaffine in der Minute entwickelten Gasmenge von der Versuchsdauer.

Aromatisierung einheitlicher Paraffine und Olefine
 C_6 bis C_9 und des Methylcyclohexans bei 400° und
einmaligem Durchsatz.

Bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen wurden ausser den nicht umgesetzten Normalparaffinen auch die bei der Reaktion entstandenen Olefine mehrmals im Kreislauf über den Katalysator geleitet. In der folgenden Versuchsreihe wurden im Gegensatz dazu die bei einmaligem Durchsatz erhaltenen Katalysate der verschiedenen Kohlenwasserstoffe untersucht und miteinander verglichen. Zur Versuchsdurchführung wurde dieselbe Apparatur und derselbe Katalysator benutzt, wie bei den auf Seite 125 beschriebenen Versuchen über den Einfluss der Verweilzeit auf die Aromatenausbeute. Die Berührungsdauer wurde so gewählt, dass eine stärkere Aromatenbildung erwartet werden konnte und betrug etwa 55 Sekunden. Die Aktivität des Katalysators konnte während der Versuche als praktisch konstant angesehen werden; zur Sicherheit wurde jeweils nach dem Durchsatz eines neuen Kohlenwasserstoffs die Katalysatorwirksamkeit mit einem bereits durchgesetzten kontrolliert. Dazu dienten zweckmässigerweise in den einzelnen C-Zahlbereichen die Normalparaffine, ausserdem wurden von Zeit zu Zeit Modellversuche mit n-Heptan eingeschaltet. Nach einer Betriebsdauer von mehr als 50 bzw. 90 Stunden machte sich eine stärkere Erlahmung der Katalysatoraktivität bemerkbar, sodass eine Regenerierung notwendig wurde, und zwar wurde diese im Anschluss an Versuch Cy_{88} und an Versuch Cy_{111} vorgenommen.

Die folgenden, mit Ausnahme der vier letztgenannten

000143

sämtlich aus dem Kogasin isolierten Kohlenwasserstoffe,
wurden aromatisiert:

Kohlenwasserstoff	Kp ₇₆₀	n _D ²⁰
n-Hexan	68,5- 68,8°	1,3750
Hexen-1	63,4- 63,9°	1,3880
Hexen-2	68,5-68,7°	1,3966
n-Heptan	98,3°	1,3878
Hepten-1	93,6- 93,9°	1,4010
Hepten-2 ^{*)}	98,0- 98,5°	1,4062
n-Octan	125,65°	1,3976
Octen-1	121,1-122,5°	1,4102
Octen-2	125,1-125,3°	1,4142
n-Nonan	150,7°	1,4055
Nonen-1	146,1-147,7°	1,4180
Nonen-2	150,0-150,5°	1,4210
2-Methylheptan	117,3°	1,3951
2-Methylhepten-2	122,4-122,5°	1,4182
2-Methylhepten-3	112,0-112,1°	1,4081
Methylcyclohexan	100,8°	1,4132

Die Untersuchungsergebnisse der flüssigen Reaktionsprodukte sind in der Zahlentafel 10 nach den C-Zahlbereichen zusammengefasst. Der Gehalt an Ungesättigten wurde durch Bestimmung der Jodzahl nach W i j s ermittelt und die Aromaten durch Feinfraktionierung an der Mikrokolonne er-

*) Die verwandten einheitlichen Hexene und Heptene entstammten der Untersuchung über die Zusammensetzung des Kogasins von H. K o c h und F. H i l b e r a t h (59).

Zahlentafel 10.

Aromatisierung verschiedener einheitlicher Kohlenwasserstoffe über Chromoxyd bei 400°.

Lfde. Vers.-Nr.	Einsatz Kohlenwasserstoff	n _D ²⁰		Jodzahl	Katalysat	
		n _D ²⁰	n _D ²⁰		Olefine %	Aromaten %
Cy77	n-Hexan	1,3750	1,3801	29,4	9,7	3,5 ?
Cy78	Hexen-1	1,3880	1,3989	180,0	59,6	9,8
Cy79	n-Hexan	1,3750	1,3829	-	-	-
Cy81	n-Hexan	1,3750	1,3830	-	-	-
Cy82	Hexen-2	1,3966	1,3996	176,9	58,6	10,3
Cy83	n-Hexan	1,3750	1,3836	-	-	-
Cy93	n-Hexan	1,3750	1,3813	30,4	10,1	7,4
Cy70	n-Heptan	1,3878	1,3969	-	-	-
Cy71	Hepten-1	1,4010	1,4179	65,1	25,2	31,2
Cy72	n-Heptan	1,3878	1,3968	-	-	-
Cy73	n-Heptan	1,3878	1,3970	22,9	8,8	10,0
Cy74	Hepten-2	1,4062	1,4175	60,4	24,7	30,0
Cy75	n-Heptan	1,3878	1,3965	-	-	-
Cy76	Methylcyclohexan	1,4132	1,4580	2,6	1,0	52,1
Cy105	n-Octan	1,3976	1,4102	21,7	9,6	12,9
Cy106	Octen-1	1,4102	1,4296	38,0	16,8	31,9
Cy107	n-Octan	1,3976	1,4089	-	-	-
Cy108	Octen-2	1,4142	1,4298	39,0	17,2	26,3
Cy109	n-Octan	1,3976	1,4091	22,7	10,0	-
Cy98	n-Nonan	1,4055	1,4229	19,0	9,4	15,4
Cy99	Nonen-1	1,4180	1,4403	19,4	9,6	34,3
Cy100	n-Nonan	1,4055	1,4212	-	-	-
Cy101	Nonen-2	1,4210	1,4456	20,3	10,1	34,1
Cy102	n-Nonan	1,4055	1,4214	-	-	-
Cy112	n-Heptan	1,3878	1,3998	-	-	-
Cy114	2-Methylheptan	1,3951	1,4108	21,9	9,6	19,7
Cy115	n-Heptan	1,3878	1,3981	-	-	-
Cy116	2-Methylhepten-3	1,4081	1,4308	22,5	9,9	37,3
Cy117	n-Heptan	1,3878	1,3988	-	-	-
Cy118	2-Methylhepten-2	1,4182	1,4272	23,9	10,5	35,6
Cy119	n-Heptan	1,3878	1,3982	-	-	-

Bei n-Hexan, n-Heptan und Methylcyclohexan wurde der Aromatengehalt aus dem Brechungsindex bestimmt, in allen übrigen Fällen mit Hilfe der Mikrofraktionierung ermittelt.

fasst. Die erhaltenen Siedekurven in Verbindung mit den Brechungsindices und Jodzahlen der einzelnen Fraktionen erlaubten Rückschlüsse sowohl auf die Struktur der aromatischen, wie auch der olefinischen und paraffinischen Anteile.

Beim Durchsatz der Olefine traten in den Endgasen im Gegensatz zu den Paraffinen merkliche Mengen an Kohlenwasserstoffen auf (durchschnittlich wurden etwa 5% gefunden), sodass angenommen werden muss, dass die Olefine stärker zu Nebenreaktionen neigen als die entsprechenden Paraffine. Eine stärkere Aktivitätsabnahme des Katalysators, wie sie in diesem Zusammenhang von Taylor festgestellt wurde, war jedoch damit nicht verbunden.

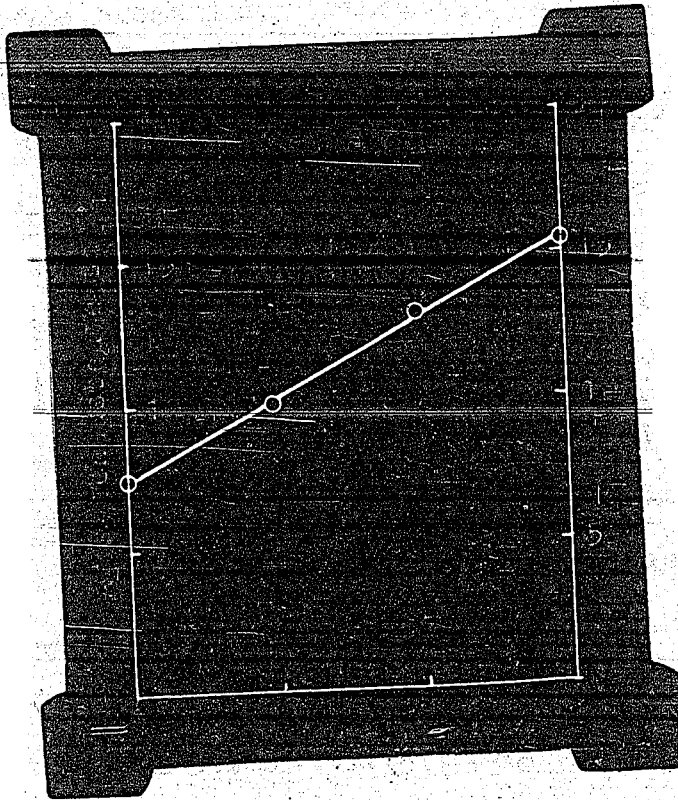


Abbildung 16.

Abhängigkeit der bei einmaligem Durchsatz erzielten Aromatenausbeute von der C-Zahl der eingesetzten

Normalparaffine

000146

Ein Vergleich der beim Durchsatz der Normalparaffine C_6 bis C_9 erhaltenen Aromatenausbeuten lässt wiederum erkennen, dass diese mit steigender C-Zahl ansteigen, und zwar konnte auch hier wieder eine streng lineare Abhängigkeit der Aromatisierbarkeit der Paraffine von der C-Zahl festgestellt werden, wie aus Abbildung 16 ersichtlich ist. Aus den Versuchen Cy₇₃, Cy₁₀₅ und Cy₁₁₄ geht weiter hervor, dass die ausbeutesteigernde Wirkung einer neuen CH_2 -Gruppe noch grösser ist, wenn sie unter Kettenverzweigung an einem sekundären Kohlenstoffatom angebaut wird.

Beim Vergleich der mit den C_7 -Kohlenwasserstoffen verschiedener Struktur erhaltenen Aromatenausbeuten ergibt sich eine steigende Aromatisierbarkeit in der nachstehenden Reihenfolge: Paraffin < Olefin < Cycloparaffin.

Von manchen Autoren werden die Naphthene als Zwischenprodukte bei der Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe angenommen, und der Umstand, dass sie in den Reaktionsprodukten bisher nicht gefunden wurden, wird damit erklärt, dass sie bei ihrer Bildung sogleich unter Entstehung von Aromaten weiterreagieren. Der Versuch Cy₇₆ lässt die Leichtigkeit erkennen, mit der das Methylcyclohexan bei 400° in Toluol umgewandelt werden kann; bei einmaligem Durchsatz wurde eine Aromatenausbeute von 52% erzielt. Aus den Olefinen können sich die entsprechenden Naphthene bereits durch eine einfache Isomerisierung bilden, daher war ihre Anwesenheit am ehesten in den Olefinkatalysaten zu erwarten. Eine dahingehende Untersuchung wurde am Beispiel des Hepten-1 vorgenommen. Die bei der Mikrofraktionierung von 10 ccm Hepten-1-Katalysat unterhalb des Toluols übergehenden Vorläufe wurden

000147

nacheinander mit 70%iger, 80%iger, 90%iger und conc. Schwefelsäure und schliesslich mit Phosphorperoxydschwefelsäure geschüttelt. Das nach dieser Behandlung verbleibende Restbenzin wurde nach dem Waschen und Trocknen über Kalium-Natrium-Legierung abdestilliert und in zwei Fraktionen von je 1 ccm aufgefangen. Für die ersten Anteile wurde ein Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,3879$ und für die zweite Fraktion ein solcher von $n_D^{20} = 1,3882$ gefunden. Demnach waren grössere Mengen an Naphthenen nicht vorhanden; denn die geringfügige Erhöhung des Brechungsindex in Fraktion 2 gegenüber dem Wert für n-Heptan ($n_D^{20} = 1,3878$) schliesst einen nennenswerten Gehalt an Methylcyclohexan aus.

Wie bei den Paraffinen nahm auch bei den Olefinen die Aromatisierbarkeit mit steigender C-Zahl zu, eine Verzweigung der Kohlenstoffkette wirkte sich auch hier günstig auf den Umfang der Aromatisierung aus. Hervorzuheben ist, dass die Stellung der Doppelbindung weder bei den geradkettigen, noch bei den verzweigten Olefinen von Einfluss auf die Aromatenausbente war. In dem Masse, wie mit steigender C-Zahl der eingesetzten Olefine infolge der erhöhten Umsetzung die Menge des abgespaltenen Wasserstoffs anstieg, machte sich neben der Aromatisierung eine vermehrte Hydrierung bemerkbar. Bei Hexen-1 und Hexen-2 fanden sich noch etwa 59 % Olefine in den Reaktionsprodukten, in den Hepten-Katalysaten waren noch etwa 25 % enthalten, während beim Durchsatz der Octene nur noch etwa 17 % und beim Durchsatz der Nonene rund 10% Ungesättigte zurückblieben. Die fraktionierte Destillation der olefinreichen Hexen- und Hepten-Katalysate zeigte, dass neben der Aromatisierung und Hydrie-

000148

rung auch eine Isomerisierung der Olefine stattgefunden hatte, und zwar war sowohl bei den α - wie auch bei den β -Olefinen eine Verschiebung der Doppelbindung zur Mitte des Moleküls hin eingetreten.

Auch aus den Fraktionierungen der im Kreislauf gebildeten Reaktionsprodukte geht ferner hervor, dass in der Hauptsache solche Aromaten entstanden waren, bei denen der Ringabschluss zwischen sekundären Kohlenstoffatomen zustande gekommen war. Aus den geradkettigen C_8 -Aliphaten n-Octan, Octen-1 und Octen-2 war hauptsächlich o-Xylol entstanden, dagegen lieferten die verzweigten Isomeren 2-Methylheptan, 2-Methylhepten-2 und -3 ausschliesslich das m-Xylol. Aus den unverzweigten C_9 -Aliphaten n-Nonan, Nonen-1 und Nonen-2 hatte sich vornehmlich o-Methyl-Äthylbenzol gebildet. Die Siedekurven deuteten geringe Mengen von Äthylbenzol und p-Xylol in den Reaktionsprodukten der unverzweigten C_8 -Aliphaten und von o-Propylbenzol und von p-Methyl-Äthylbenzol in den C_9 -Katalysaten an. Die folgende Zusammenstellung macht die Beziehungen zwischen den aliphatischen Ausgangskohlenwasserstoffen und den entstehenden Aromaten deutlich:

Aliphatischer Ausgangs-K.W.	Theoret. mögl. aromat. K.W.	Gefundene aromatische K.W.	
		Hauptprodukt	Nebenprodukte
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	Benzol	Benzol	-
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	Toluol	Toluol	-
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	o-Xylol Äthylbenzol	o-Xylol	p-Xylol Äthylbenzol
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	m-Xylol	m-Xylol	-
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	o-Methyl-Äthyl-Benzol n-Propylbenzol	o-Methyl-Äthyl-Benzol	p-Methyl-Äthyl-Benzol n-Propylbenzol

000149

Aromatisierung von grösseren Mengen n-Heptan in einem elftägigen Kreislaufversuch über Chromoxyd bei 400° und Gewinnung reinsten Toluols.

In einem abschliessenden Versuch wurde gezeigt, dass auch grössere Mengen n-Heptan über etwa 120 ccm eines Chromoxydkatalysators ohne nennenswerte Nebenreaktionen weitgehend in Toluol übergeführt werden können. Das zu der Umsetzung verwandte Chromoxydpräparat war bereits vorher während 130 Stunden bei zweimaliger Regenerierung in Betrieb gewesen. Mit dem frisch regenerierten Kontakt wurde die Aromatisierung solange fortgeführt, bis die Menge des Endgases auf etwa 5 ccm in der Minute gesunken war, sodann wurde mit Luft und Wasserstoff unter den üblichen Vorsichtsmassnahmen regeneriert und darauf der Katalysator erneut verwandt. Während einer Versuchsdauer von insgesamt 11 Tagen musste zweimal regeneriert werden. In dieser Zeit wurden 450 ccm n-Heptan bei 400° zu 57 % in Toluol übergeführt. Das Endprodukt hatte einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4392$ und eine Jodzahl von 14,5. Bei jedem der drei Versuchabschnitte trat ein geringer Verlust von durchschnittlich 2% auf, der vermutlich, wie auch bei jeder Fraktionierung auf unkontrollierbare Verdampfung zurückzuführen und ohne grösseren Aufwand schwer zu vermeiden ist.

Aus dem flüssigen Reaktionsprodukt wurde mit Hilfe einer 1,5 m hohen Glasspiralröhrkolonne Toluol mit den folgenden Konstanten isoliert: $Kp_{760}(\text{korr.}) = 110,62^\circ$

$$n_D^{20} = 1,4969$$

$$D_4^{20} = 0,866R$$

000150

Ein Vergleich mit den zuverlässigsten werten, die in der Literatur für Toluol gegeben werden, nämlich

$$Kp_{760} = 110,68^{\circ}$$

$$n_D^{20} = 1,49685$$

$$d_4^{20} = 0,8669$$

zeigt, dass es möglich ist, aus n-Heptan durch Aromatisierung ein toluolreiches Produkt zu gewinnen, aus welchem durch fraktionierte Destillation leicht reinstes Toluol gewonnen werden kann. Diese Tatsache verdient besondere Beachtung, da Beimengungen nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe zum Toluol, die durch fraktionierte Destillation nicht vollständig entfernt werden können, bei der Weiterverarbeitung des Toluols z.B. in der Sprengstoffindustrie sehr unerwünscht sind.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Im ersten Teil der Arbeit wird die Isolierung von einheitlichen unverzweigten Olefinen und Paraffinen der C-Zahler C_7 bis C_9 aus den zwischen etwa 100 und 160° siedenden Anteilen des Kogasins beschrieben. Die Olefine wurden mit Hilfe der Mercuriazetatmethode in ihrer Gesamtheit von den Paraffinen abgetrennt. Die weitere Zerlegung der beiden Kohlenwasserstoffgruppen in einheitliche Individuen erfolgte mittels der fraktionierten Destillation. Zu diesem Zwecke wurde eine etwa drei Meter hohe Füllkörpersäule mit einer Wirksamkeit von rund 40 theoretischen Böden und eine Rotationskolonne von etwa 1,1 Meter wirksamer Länge gebaut. Bei optimalen Betriebsbedingungen, welche durch vergleichende Bodenzahlbestimmungen mit n-Heptan-Methylcyclohexan-Gemisch er-

000151

mittelt wurden, hatte die Retentionskolonne eine Wirksamkeit von 90 theoretischen Böden, einem H.E.T.P.-Wert von nur 1,15 cm entsprechend.

Die folgenden Normalparaffine und -olefine wurden isoliert und durch ihre physikalischen Konstanten charakterisiert: n-Heptan, Hepten-1, Hepten-2, n-Octan, Octen-1, Octen-2, n-Nonan, Nonen-1 und Nonen-2. Die Isoparaffine und -olefine wurden in den einzelnen C-Zahlbereichen in ihrer Gesamtheit, jedoch frei von unverzweigten Kohlenwasserstoffen aufgefangen. Durch Synthese wurden 2-Methylhepten-2, 2-Methylhepten-3 und 2-Methylheptan gewonnen und ihre physikalischen Konstanten neu bestimmt.

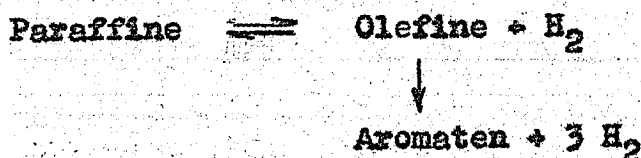
Im zweiten Teil der Arbeit werden die mit diesen einheitlichen Kohlenwasserstoffen durchgeführten Aromatisierungsversuche beschrieben. Nachdem am Beispiel des n-Heptans festgestellt worden war, dass über Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren bei Aromatisierungstemperaturen von etwa 500° grössere, durch Spaltreaktionen verursachte Flüssigkeitsverluste auftraten, wurden Kontakte hergestellt, die schon bei niedrigen Temperaturen die katalytische Aromatisierung ohne nennenswerte Nebenreaktionen bewirkten. In der Reihe der untersuchten Katalysatoren (Cr_2O_3 , Cr_2S_3 , $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Ni-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{S-Cr}_2\text{S}_3$) zeichnete sich ein besonders hergestelltes Chromoxydpräparat aus, das etwa 0,05 % Eisen enthielt. Die Aromatisierungsversuche wurden mit gutem Erfolg in einer zu diesem Zwecke konstruierten Kreislaufapparatur in Verbindung mit einer trennscharfen Kolonne durchgeführt.

Bei der bei 400° durchgeführten Umsetzung der Paraffine

000152

bildeten sich neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen etwa 10 % Olefine, und zwar hauptsächlich solche mit der Doppelbindung in der Molekülmitte. Eine Verlängerung der Verweilzeit der Kohlenwasserstoffdämpfe über dem Katalysator wirkte sich dahingehend aus, dass der Aromatengehalt der flüssigen Reaktionsprodukte anstieg, während ihr Olefingehalt praktisch unverändert blieb. Durch Wahl sehr kurzer Berührungszeiten war es möglich, eine so gut wie ausschliessliche Dehydrierung der Paraffine zu den entsprechenden Olefinen zu bewirken. Bei den mit Olefinkohlenwasserstoffen durchgeführten Versuchen zeigte sich, dass diese sowohl unter Aromatenbildung dehydriert, wie auch unter Paraffinbildung hydriert wurden, ausserdem noch wurden die verwandten α - und β -Olefine zu Kohlenwasserstoffen mit zentral gelegener Doppelbindung isomerisiert. Falls bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen der Ringschluss an mehreren Stellen des Moleküls möglich war, erfolgte er vornehmlich zwischen sekundären Kohlenstoffatomen.

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse kann die katalytische Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch folgendes Schema versinnbildlicht werden:



Da der zweite Reaktionsschritt wesentlich langsamer verläuft als der erste, ist er für die Aromatisierungsreaktion der Paraffine geschwindigkeitsbestimmend.

Bei der Verwendung von Kohlendioxyd als Trägergas bei

000153

der Aromatisierung von n-Heptan über einem Nickel-Chromoxyd-Katalysator bei 400° fand mit dem bei der Umsetzung abgespaltenen Wasserstoff Reduktion zu Kohlenmonoxyd statt. Gegenüber den zum Vergleich mit Stickstoff durchgeführten Versuchen trat eine Erniedrigung der Aromatenausbeute und ausserdem eine stärkere Schwächung des Katalysators auf. Dagegen hatte eine Durchführung der Aromatisierung von n-Heptan über einem Kupfer-Chromoxyd-Katalysator bei Unterdruck günstigen Einfluss auf die Umsetzung; denn bei einem Druck von 10 Torr wurde eine etwa viermal höhere Ausbeute als bei Atmosphärendruck erzielt. Mit dem gleichen Katalysator wurde n-Heptan bei 300° in einem neun Tage währenden Autoclavenversuch zu 2 % in Toluol umgewandelt.

Beim Vergleich der Aromatisierungsprodukte der verschiedenen einheitlichen Kohlenwasserstoffe wurde gefunden, dass für dieselbe Versuchstemperatur innerhalb der einzelnen C-Zahlbereiche die Aromatisierbarkeit in der folgenden Reihenfolge anstieg: Normalparaffin-- Isoparaffin - Normalolefin - Isoolefin - Cycloparaffin. Innerhalb der homologen Reihen nahm bei Gleichhaltung der Versuchsbedingungen die Fähigkeit zur Aromatenbildung mit steigendem Molekulargewicht zu, und zwar wurde bei den Normalparaffinen eine lineare Abhängigkeit der Aromatenausbeute von der C-Zahl festgestellt.

Aus einem toluolreichen Katalysat, das bei einer im Kreislauf bei 400° über Chromoxyd durchgeführten Umsetzung von 450 ccm n-Heptan erhalten war, wurde durch fraktionierte Destillation ein Toluol herausgeschnitten, welches allerhöchsten Reinheitsanforderungen genügte.

S c h r i f t t u m .

- (1) Berthelot Les carbures d'hydrogène Bd.2, 32 (1901)
- (2) Franz Fischer Brennstoff-Chemie 9, 309 (1928)
u. H. Fichler
- (3) H. Koch Brennstoff-Chemie 20, 1 (1939)
- (4) Grosse, Morell Ind.Engng.Chem. 32, 528 (1940)
u. Mattox U O P - Booklet Nr. 241
- (5) Pitkethly Trans. Faraday Soc. 35, 979 (1939)
u. Steiner
- (6) Prokopetz Chem.J., Ser.B, J.appl.Chem.(russ.)11, 1475,
u. Mitarb. 1626 (1938)
ref.: Chem.Ztrbl. 111, 3107 (1940)
- (7) Moldawskij C.R.acad.Sci. U R S S 1936, 355
u. Kamusher ref.: Chem.Ztrbl. 107, 2339 (1936)
Chem.Abstr. 36, 6713 (1936)
Refiner 1939, 118
- (8) Thomassen J.Amer.chem.Soc. 62, 1134 (1940)
ref.: Chem.Ztrbl. 111, 3008 (1940)
- (9) Moldawskij Chem.J., Ser.A, J.allg.Chem.(russ.) 7, (69),
u. Mitarb. 169, 1835, 1840
ref.: Chem.Ztrbl. 108, 1546 (1937)
Chem.Ztrbl. 109, 1023 (1938)
- (10) Karzhew Oil-Gas-J. 37, Nr.4, 50 (1938)
u. Mitarb. ref.: Chem.Ztrbl. 109, 2055 (1938)
- (11) Karzhew J.phys.Chem. (russ.) 12, 42
u. Ssorokin ref.: Chem.Ztrbl. 112, 1642 (1941)
- (12) Zelinsky, Kasansky Ber.dtsch.chem.Ges. 68, 1869 (1935)
u. Plate

- (13) Kasansky
u. Plate
Ber.dtsch.Chem.Ges. 69, 1862 (1936)
Nat.Petrol.News 31, Refin.Technol. 134(1939)
- (14) Kasansky
u. Plate
Chem.J., Ser.A, J.allg.Chem.(russ.) 7, (69),
328 (1937)
ref.: Chem.Ztrbl. 108, 1978 (1937)
- (15) Kasansky
u. Plate
J.chim.gén. (russ.) 9, 496 (1939)
ref.: Chem.Ztrbl. 110, 3043 (1939)
Chem.Abstr. 1939, 9294
- (16) Kasansky, Plate
u. Goldmann
C.R.acad.Sci. U R S S 23, 250 (1939)
ref.: Chem.Ztrbl. 111, 2934 (1940)
- (17) Kasansky
u. Sergienko
J.chim.gén. 9, 447 (1939)
ref.: Chem.Abstr. 1939, 9293
- (18) Komarewsky
u. Riesz
J.Amer.chem.Soc. 61, 2524 (1939)
- (19) Taylor
Z.Elektrochem.angew.phys.Chem. 35, 542(1929)
J.Amer.chem.Soc. 52, 1910, 5298 (1930)
Z.phys.Chem. A, Bodensteinfestband 475(1931)
Refiner 1940, 78
Nat.Petrol.News 32, Refin.Technol.280 (1940)
- (20) Ipatieff
u. Mitarb.
Z.phys.Chem. 19, 451 (1932)
- (21) Balandin
Z.phys.Chem. 113, 199 (1924)
- (22) Benhoeffer
J.chem.Soc. 1939, 893
- (23) Dowden
u. Garner
Trans.Faraday Soc. 35, 921 (1939)
- (24) Taylor
u. Turkevich
Nat.Petrol.News 30, Refin.Technol.432 (1938)
- (25) Burgin, Groll
u. Roberts
J.Amer.chem.Soc. 56, 2254 (1934)
- (26) Taylor
u. Turkevich

- (27) Taylor J.Amer.chem.Soc. 54, 602 (1932)
u. Sickmann
- (28) Lazier J.Amer.chem.Soc. 54, 3080 (1932)
u. Vaughen
- (29) Budnikoff Koll.Z. 55, 330 (1931)
u. Krause
- (30) L. Wöhler Koll.Z. 38, 97 (1926)
- (31) Kohlschütter Z.anorg.allg.Chem. 220, 370 (1934)
- (32) Cameron J.chem.Soc. 1939, 55
u. Mitarb.
- (33) Taylor J.Amer.chem.Soc. 56, 2256 (1934)
u. Howard
- (34) Taylor Bull.Soc.chim.Belg. 47, 162 (1938)
u. Yeddanapalli
- (35) Taylor J.Amer.chem.Soc. 61, 1260 (1939)
u. Goldwasser
- (36) Taylor J.Amer.chem.Soc. 61, 1766 (1939)
u. Goldwasser
- (37) Balandin Z.phys.Chem. B 34, 96 (1936)
u. Brussow
- (38) Taylor J.Amer.chem.Soc. 61, 1751, 1762 (1939)
u. Goldwasser
- (39) H. Koch Brennstoff-Chemie 20, 393 (1939)
- (40) Whitmore, Fenske, Quiggle u. sieben
Mitarb. J.Amer.chem.Soc. 62, 795 (1940)
- (41) Hoog, Verhuis Trans.Faraday Soc. 35, 993 (1939)
u. Zuiderweg

000157

- (42) Zelinsky, Kasansky
u. Mitarb. C.R.(Doklady) Acad. Sci. U R S S 27(N.S.8),
443, 565, 658, 664 (1940)
ref.: Chem.Ztrbl. 111, 3459 (1940)
Chem.Ztrbl. 112, 507, 759, 760(1941)
- (43) Clusius
u. Dickel Z.phys.Chem.B 44, 397 (1939)
- (44) White
u. Glasgow J.Res.nat.Bur.Standards 19, 423 (1937)
F.P. 833 153
ref.: Chem.Ztrbl. 110, 2344 (1939)
- (45) Jantzen D.frakt.Dest.u.d.frakt.Vertellen als Meth.
z.Trenng.v.Stoffgemischen. Dechema-Mono-
graphie Nr.48 Bd.5 (1932)
- (46) Lesesne
u. Lochte Ind.Engng.Chem. Analyt.Ed. 10, 450 (1938)
- (47) H. Sustmann
u. K.H. Ziesecke Brennstoff-Chemie 21, 55 (1940)
- (48) Mach Forschungsheft 1935, 375 (V.D.I.-Verlag)
- (49) F. Hilberath Dissert.Kiel 1940
- (50) Bruun Ind.Engng.Chem. Analyt.Ed. 7, 359 (1935)
- (51) v.Weber
Glasgow Z.angew.Chem. 52, 607 (1939)
u. Schicktanz J.Res.nat.Bur.Standards 19, 593 (1937)
- (52) Vortragsbericht einer Tagung der Amer.chem.
Ges. vom 3.bis 5.April 1939 in Baltimore,
Maryland.
- (53) Mair
u. Willingham J.Res.nat.Bur.Standards 22 519 (1939)
- (54) Bromiley
u. Quiggle Ind.Engng.Chem. 25, 1136 (1933)

000158

- (55) Beatty Ind.Engng.Chem. 26, 504 (1934)
u. Galingaert
- (56) H. Tropsch Brennstoff-Chemie 10, 337 (1929)
u. H. Koch
- (57) Mair J.Res.nat.Bur.Standards 15, 51 (1935)
u. White
- (58) Tausz Petroleum 13, 649 (1918)
Z.angew.Chem. 33, 233 (1919)
- (59) H. Koch Die Veröffentlichung in der Zeitschrift
u. F. Hilberath Brennstoff-Chemie erfolgt demnächst. Vgl.
auch die Dissertation von F. Hilberath (49).
- (60) Denigès C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 126, 1868 (1898)
Bull.Soc.chim.France (3) 19, 494 (1898)
- (61) Hofmann Ber.dtsch.Chem.Ges. 33, 1340, 1353, 1358,
u. Sand 2692 (1900)
- (62) Balbiano Chemikerzeitung 1901 II, 932
u. Paolini Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 2995 (1902)
- (63) Hugel Chem.et Ind. 21, Nr.2^{bis} 296c (1929)
u. Hibou
- (64) Manchot Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 984 (1900)
Liebig's Ann.Chem. 420, 170 (1920)
- (65) Adams, Roman J.Amer.chem.Soc. 44, 1781 (1922)
u. Sperry
Sandborn J.Amer.chem.Soc. 48, 1409 (1926)
u. Marvel
Nesmejanow Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 1631 (1936)
u. Freidlina
- (66) Sand Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 3170 (1902)
u. Singer

- (67) Bouveault Bull. Soc. chim. France (4) 3, 120 (1908)
- (68) Fossek Monatshefte 4, 661 (1883)
- (69) Wibaut Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57, 1055 (1938)
- van Pelt jr. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 60, 55 (1941)
- u. Wibaut
- (70) Hurd J. Amer. chem. Soc. 60, 2419 (1938)
- u. Blunk
- (71) v. Weber Z. Angew. Chem. 52, 607 (1939)
- (72) H. Koch Brennstoff-Chemie 21, 185 (1940)
- u. F. Hilberath
- (73) Willstätter Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1082 (1924)
- u. Kraut
- (74) Bromiley Ind. Engng. Chem. 25, 1136 (1933)
- u. Quiggle
- (75) H. Ulich Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 45, 521 (1939)
- (76) Treadwell Helv. Chim. Act. 2, 601 (1919)
- u. Tauber
- Hurd J. Amer. chem. Soc. 55, 4902 (1933)
- u. Pilgrim
- Hurd J. Amer. chem. Soc. 56, 1812 (1934)
- u. Goldsby
- Schultze Öl-Kohle/Erdöl-Teer 14, 998 (1938)
- u. Weller
- (77) H. Koch Brennstoff-Chemie 14, 245 (1933)
- u. H. Küster

L e b e n s l a u f .

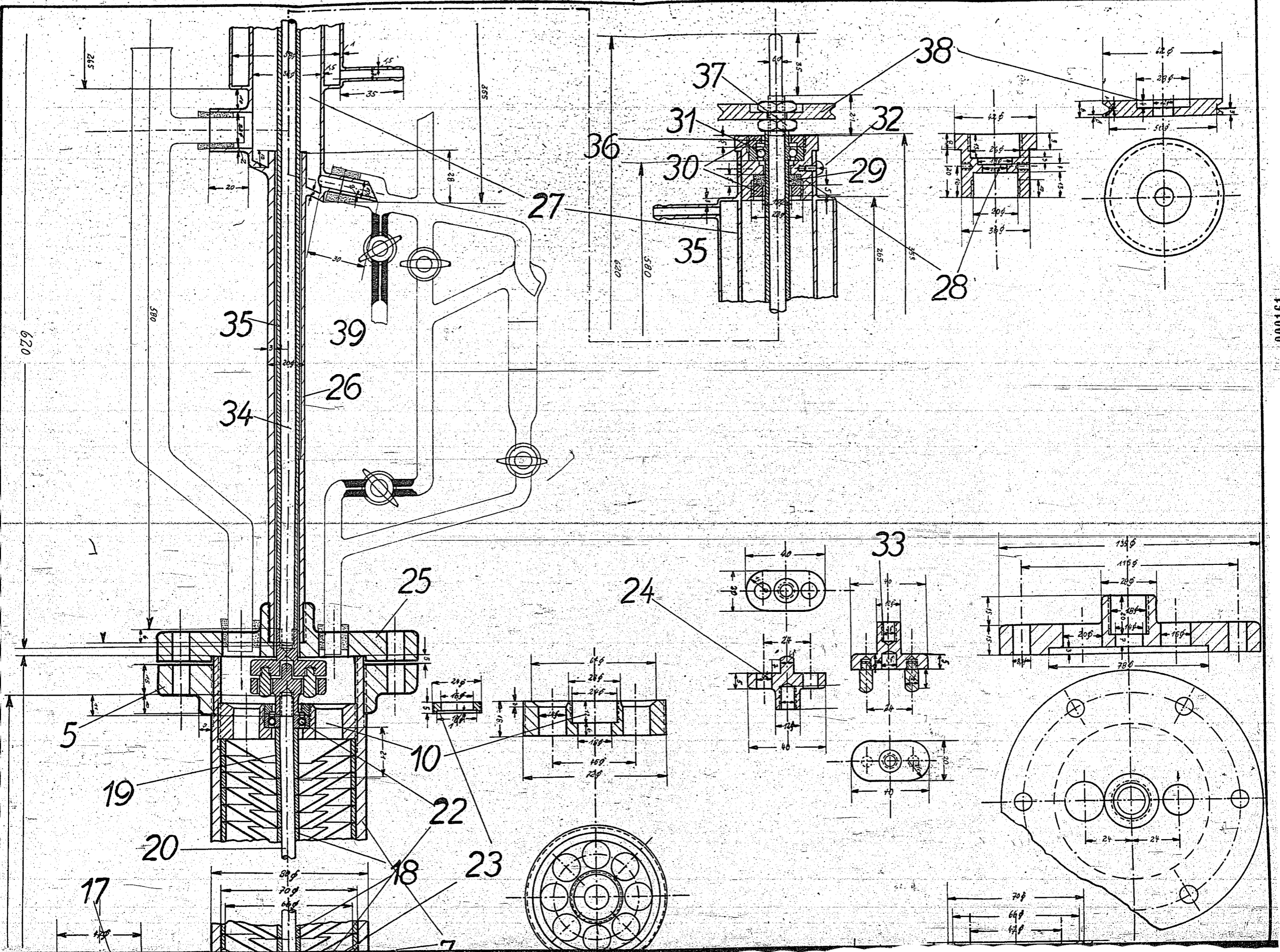
Am 7. Juni 1913 wurde ich zu Rheydt als Sohn des Steuerbürodirektors Heinrich C o e n e n und seiner Ehefrau Helene geb. B r e i t f o r t geboren. Nach vier Jahren Grundschule besuchte ich ab Ostern 1923 das Reform-Realgymnasium zu Rheydt, das ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Am 22. Oktober 1934 bestand ich nach fünfsemestrigem Chemiestudium an der Technischen Hochschule zu Aachen das Diplom-Vorexamen und am 5. Juli 1938 das Hauptexamen, nachdem das Studium durch eine halbjährige praktische Tätigkeit in der Färbereiindustrie meiner Vaterstadt und durch eine einjährige Dienstzeit als Freiwilliger bei der G./A.R.16 in Hamm/Westf. unterbrochen worden war.

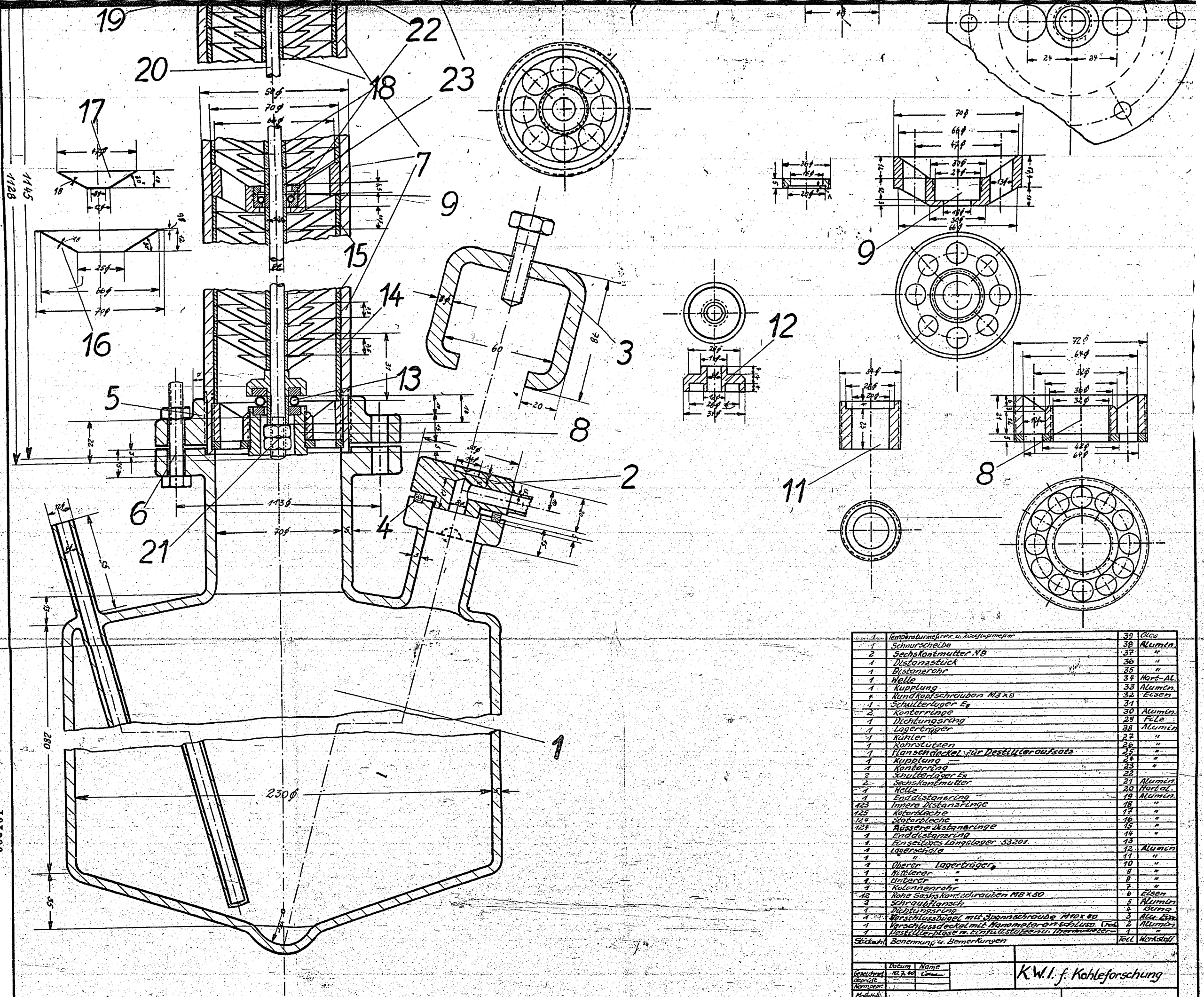
Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: P. Lipp, Benrath, Schleicher, Schröder und Frau Prof. M. Lipp in Chemie, Ulich in physikalischer Chemie, Kellermann in chemischer Technologie, Starke in Physik, Wieler in Botanik und Jaeger in Maschinenbau.

Am 1. Oktober 1938 ging ich als Hilfsassistent an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung nach Mülheim/Ruhr zwecks Anfertigung meiner Doktorarbeit, die auf Anregung und unter Anleitung der Herren Geh.Reg.Rat Professor Dr. Franz Fischer und Dr. H. Koch durchgeführt wurde. Am 27. August 1939 rückte ich zur Truppe, konnte aber ab 1. April 1940 meine Arbeit wieder aufnehmen.

000161

191000





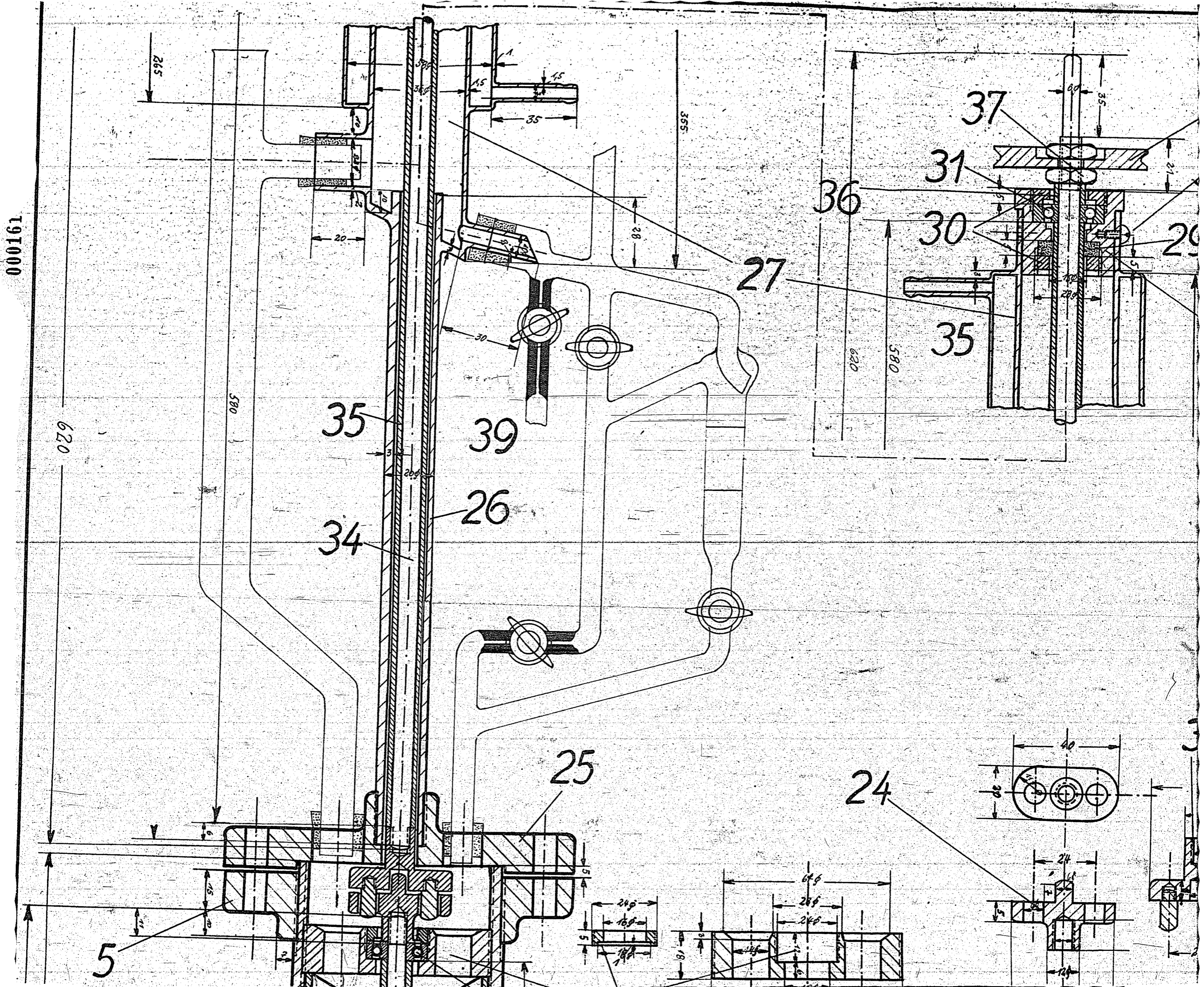
1	Temperaturfühler u. Rückflussmesser	39	Glas
1	Schnurscheibe	38	Alumin.
2	Sechskantmutter M8	37	"
1	Distanzstück	36	"
1	Bistronrohr	35	"
1	Welle	34	Hot-AL.
1	Kupplung	33	Alumin.
7	Künnkopfschrauben M3 x 8	32	Eisen
1	Schulterlager E _g	31	"
2	Konterringe	30	Alumin.
1	Dichtungsring	29	FE
1	Lagerträger	28	Alumin.
1	Kühler	27	"
1	Rohrstutzen	26	"
1	Flanschdeckel für Destillieraufsatz	25	"
1	Kupplung	24	"
1	Konterring	23	"
2	Schulterlager E _g	22	"
2	Sechskantmutter	21	Alumin.
1	Welle	20	Hotal.
1	Enddistanzring	19	Alumin.
123	Innere Distanzringe	18	"
125	Kolonne	17	"
124	Stützbleche	16	"
122	Äußere Distanzringe	15	"
1	Enddistanzring	14	"
1	Einseitiges Langlager 53201	13	"
1	Lagerschale	12	Alumin.
1	"	11	"
1	Oberer Lagerträger	10	"
1	Mittlerer "	9	"
1	Unterer "	8	"
1	Kolonnenrohr	7	"
12	Rohr Sechskant-schrauben M8 x 50	6	Eisen
3	Schraubflansch	5	Alumin.
1	Dichtungsring	4	Berlin
1	Verschlußbügel mit Spannschraube M10 x 40	3	Alu. Eisen
1	Verschlußdeckel mit Nennmeter an schluß. (rot)	2	Alumin.
1	Destillierblase m. Entlüftung u. Thermometer	1	"
1	Bezeichnung u. Bemerkungen	Teil	Werkstoff

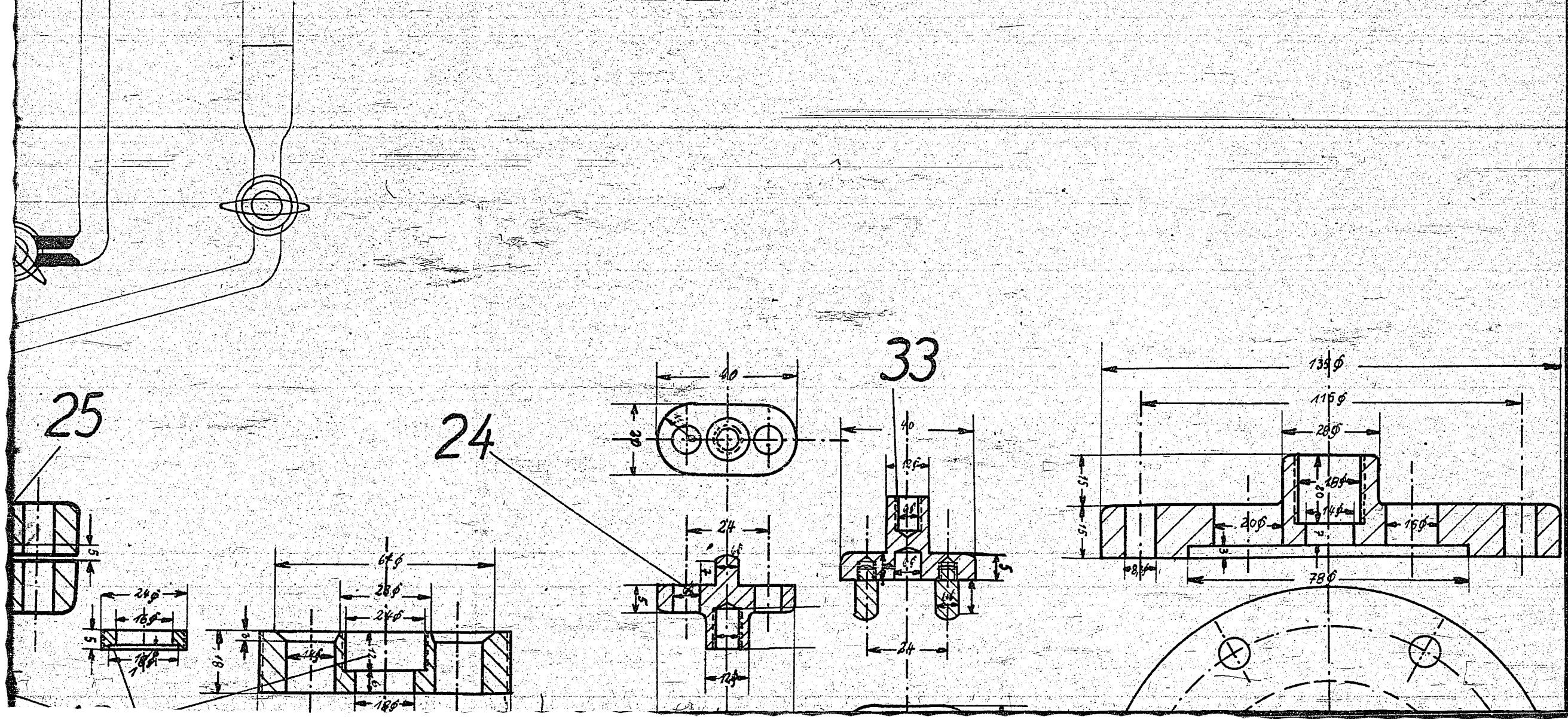
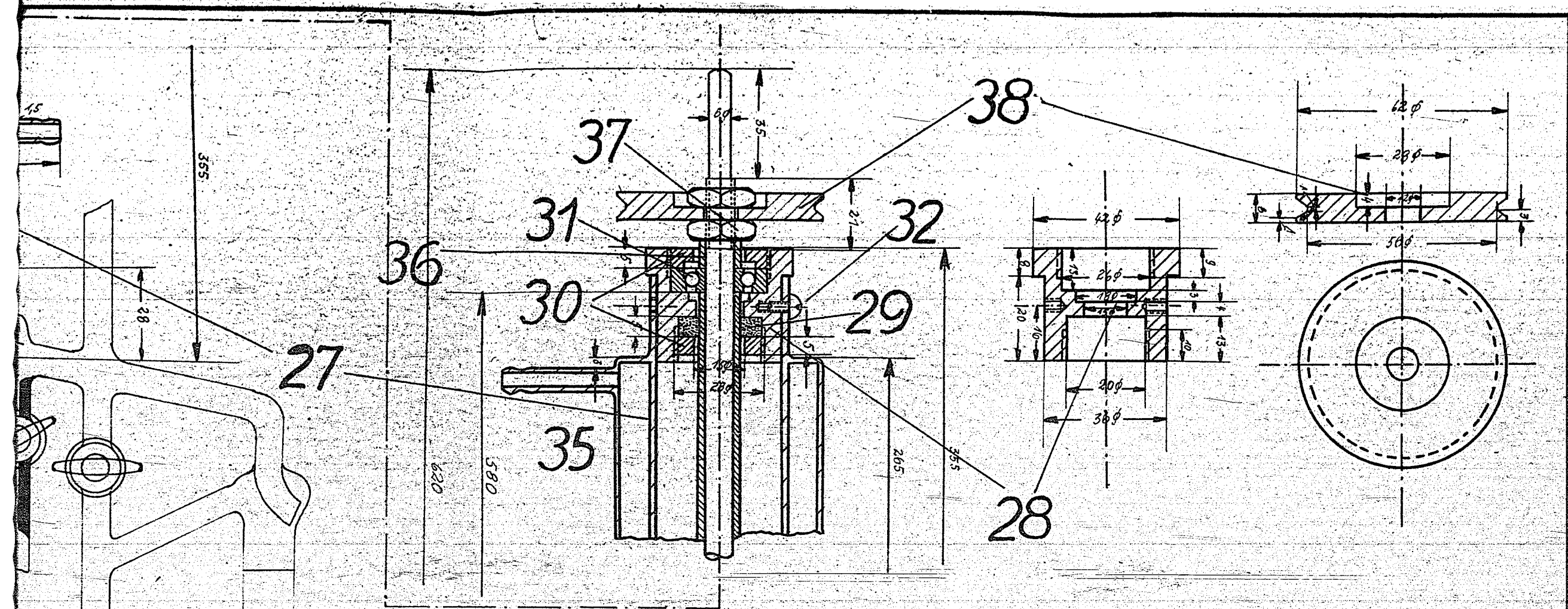
Datum: _____ Name: _____
 Gezeichnet: _____
 Geprüft: _____
 Maßstab: 1:1
Rotations-Kolonne
 Ersetzt durch: _____
 K.W.I. f. Kohleforschung

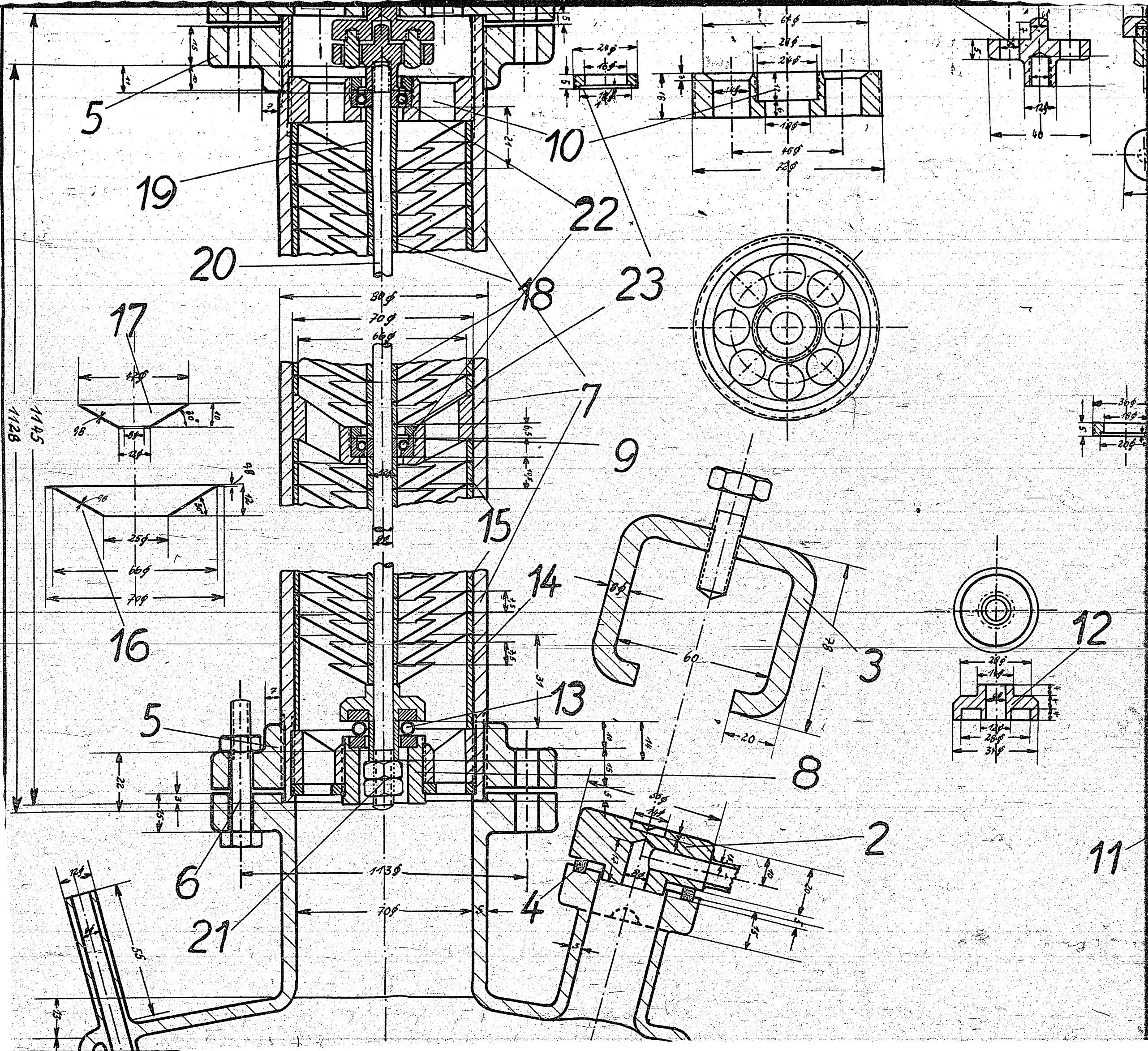
191000

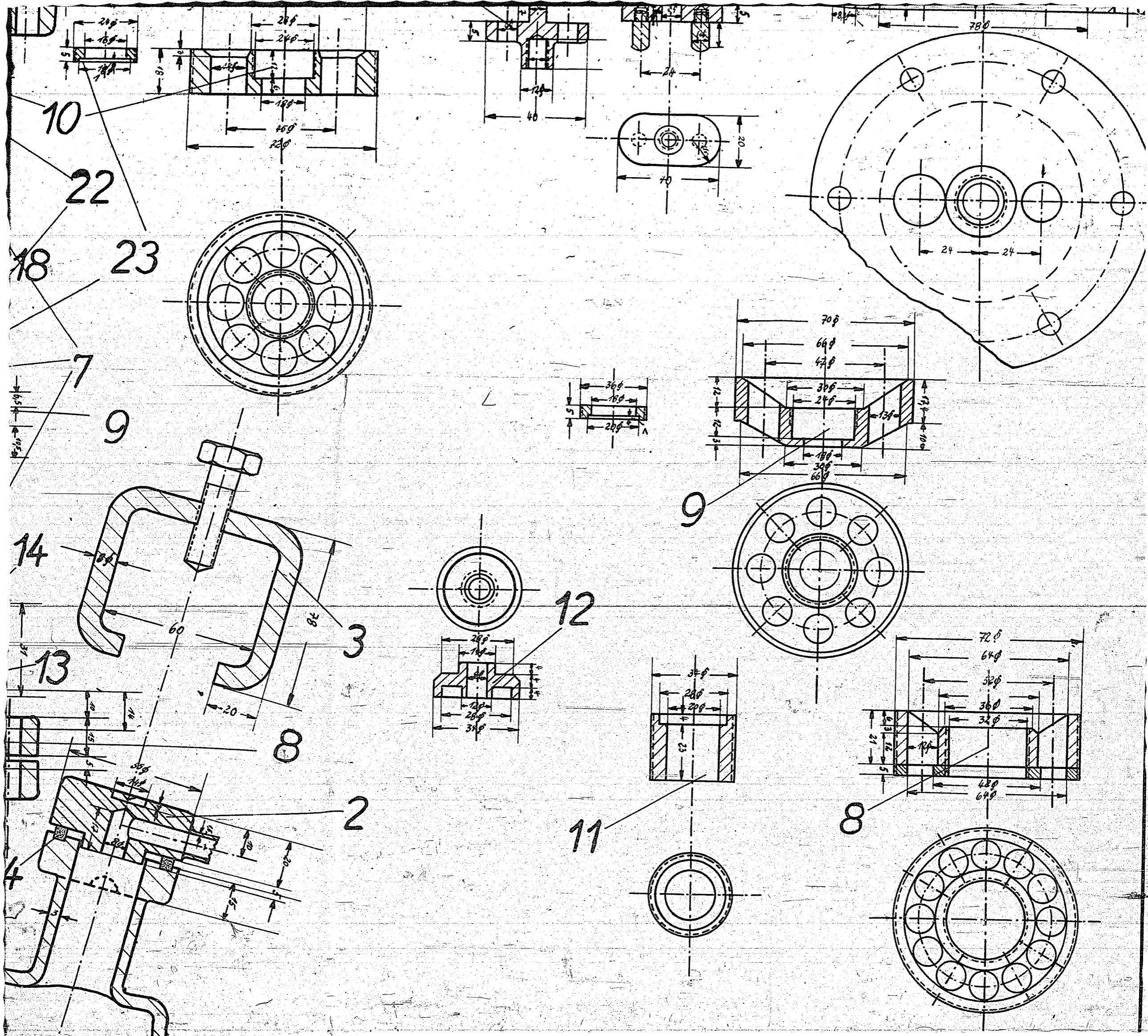
000161

191000



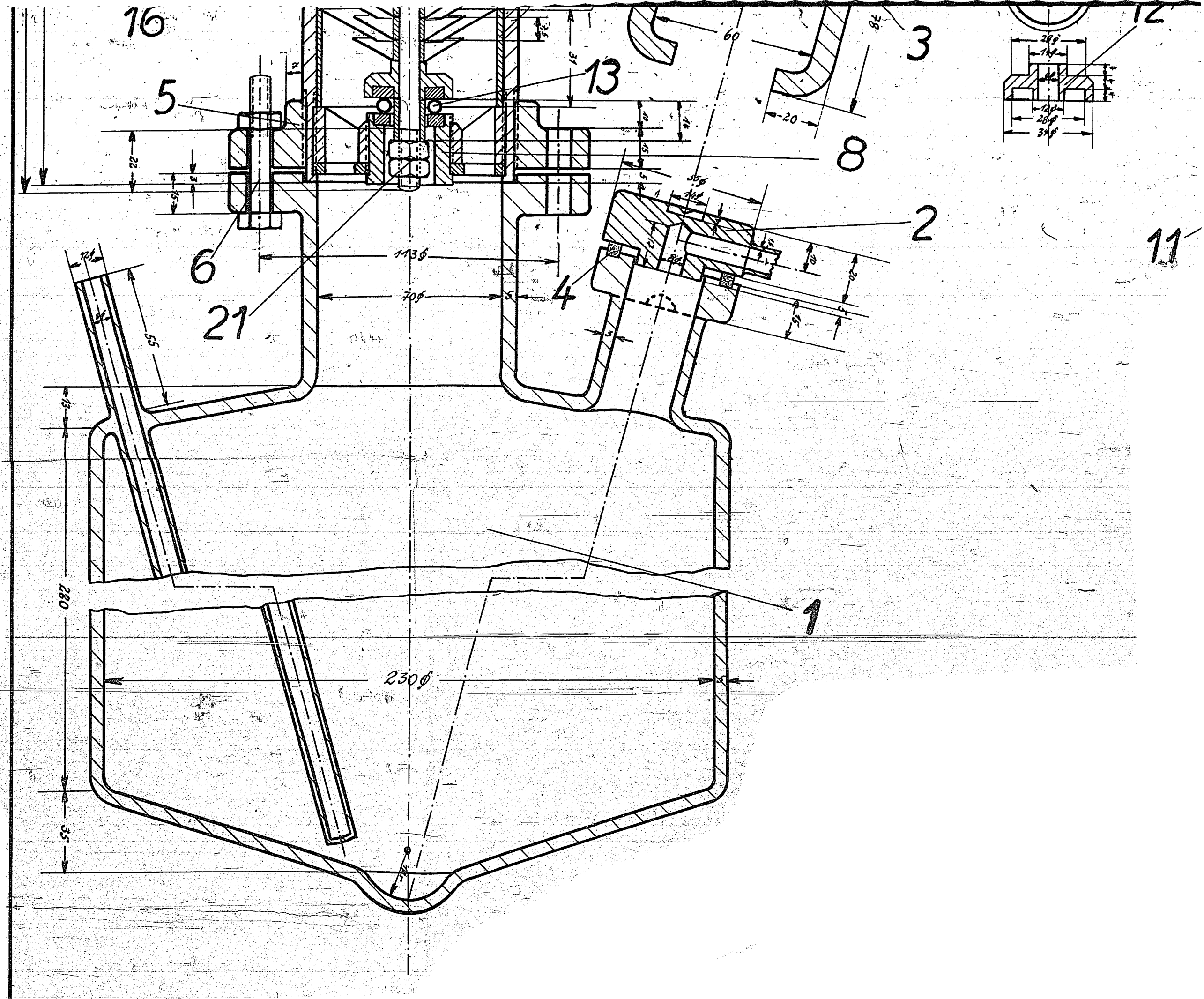


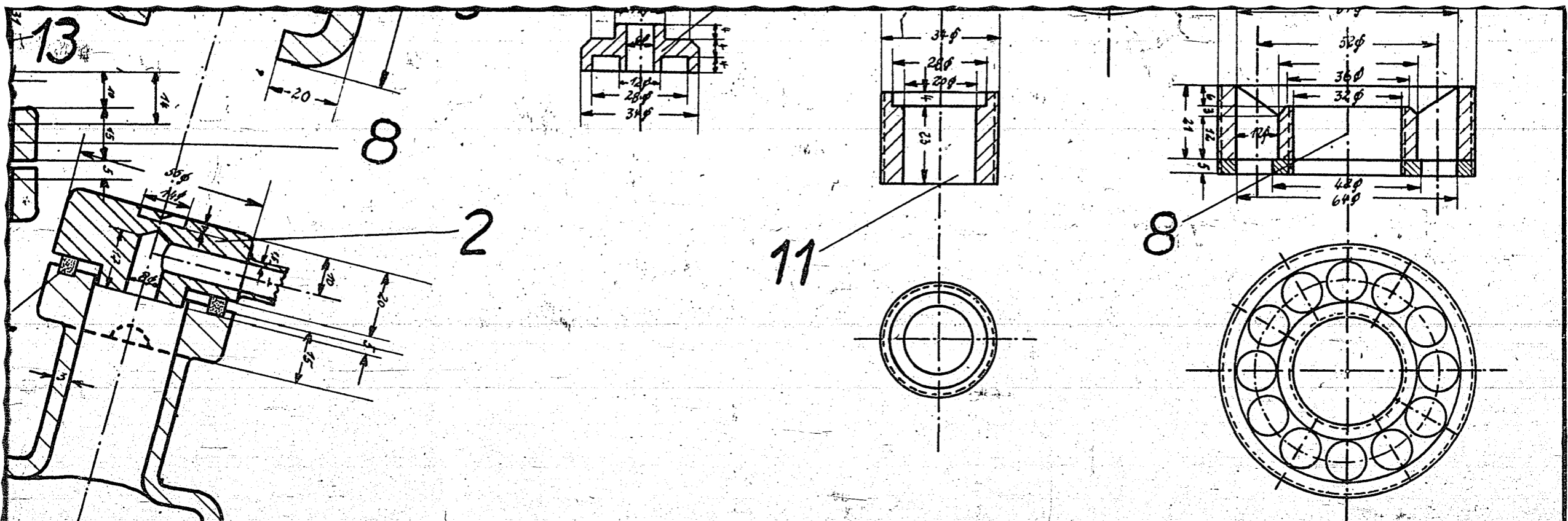




000161

191000





1	Temperaturmessrohr u. Rückflussmesser	39	Glas
1	Schnurscheibe	38	Alumin.
2	Sechskantmutter M8	37	"
1	Distanzstück	36	"
1	Distanzrohr	35	"
1	Welle	34	Hart-AL.
1	Kupplung	33	Alumin.
4	Rundkopfschrauben M3 x 8	32	Eisen
1	Schulterlager E _g	31	"
2	Konterringe	30	Alumin.
1	Dichtungsring	29	FeLe
1	Lagerträger	28	Alumin.
1	Kühler	27	"
1	Rohrstutzen	26	"
1	Flanschdeckel für Destillieraufsatz	25	"
1	Kupplung	24	"
1	Kontering	23	"
2	Schulterlager E _g	22	"
2	Sechskantmutter	21	Alumin.
1	Welle	20	Hartal.
1	Enddistanzring	19	Alumin.
123	Innere Distanzringe	18	"
125	Rotorbleche	17	"
124	Statorbleche	16	"
124	Äussere Distanzringe	15	"
1	Enddistanzring	14	"
1	Einseitiges Längslager 53201	13	"
1	Lagerschale	12	Alumin.
1	"	11	"
1	Oberer Lagerträger	10	"
1	Mittlerer "	9	"
1	Unterer "	8	"
1	Kolonnenrohr	7	"
12	Rohe Sechskantschrauben M8 x 50	6	Eisen
2	Schraubflansch	5	Alumin.
1	Dichtungsring	4	Buna
1	Verschlussdübel mit Spannschraube M10 x 80	3	Alu. Eisen
1	Verschlussdeckel mit Manometeranschluss (Tropf)	2	Alumin.
1	Destillierblase m. Einfüllstutzen u. Thermometer	1	"
Stückzahl	Benennung u. Bemerkungen	Teil	Werkstoff

Gezeichnet	Datum	Name	K.W.I. f. Kohleforschung
Gedruckt	10.7.40	Conen	
Normgepr.			
Maßstab	1:1 Rotations-Kolonne		Ersatz für:
			Ersetzt durch:

000161