

Verfahren zur Darstellung von Reibenzol aus
gasförmigen Kohlenwasserstoffen.
=====

Zur Darstellung flüssiger Kraftstoffe und Aromaten stehen uns/grund-
sätzlich zwei Reaktionswege offen. Sie unterscheiden sich darin,
daß entweder im Molekül der H_2 -Gehalt vergrößert wird, oder aber,
daß er verringert wird. Erster Weg wird besprochen bei den Hydrie-
rungsverfahren der I.G. Farbenindustrie und bei der Fischer-Synthe-
se. Wasserstoffverringende, also Dehydrierungsverfahren werden an-
gewandt, sofern Paraffinketten vorliegen und diese dann durch ge-
eignete Mittel, wie Katalysatoren, Temperatur, Druck u.s.w. gezwun-
gen werden, sich zu Ringen der Benzolreihe, unter Freigabe von Was-
serstoff, zusammenzuschließen.

Die Mannigfaltigkeit des Auftretens von niederen und mittleren gas-
förmigen Kohlenwasserstoffen gab schon immer Veranlassung, die Aro-
matisierung zu verwirklichen, und es liegt eine große Anzahl von
Arbeiten vor, die sich mit diesem Problem befassen.¹⁾

Die nachfolgende Arbeit stellt nun ein Verfahren dar, das ohne
Druckerhöhung, unmittelbar ausgehend von gasförmigen Kohlenwasser-
stoffen, wie z.B. Propan und Butan, zu nahezu reinen Aromaten, ins-
besondere zu Benzol führt.

Das Verfahren wird in einem normal verlaufenden Verkokungsprozess
ausgeführt, sodaß ein zusätzlicher Energieaufwand nicht nötig ist,
wodurch die Wirtschaftlichkeit noch ganz besonders gesteigert wird.
Durch gleichzeitige Anwendung von Katalysator- und Diffusionseffek-
ten zur Beeinflussung der entstehenden Gleichgewichtsreaktion wird
eine bisher nicht erreichte Ausbeute an Aromaten erhalten, die sich
dazu noch durch einen besonderen Reinheitsgrad auszeichnen. Im An-
schluß an die experimentelle Darstellung wird versucht, an Hand
eines reichhaltigen Materials eine Deutung der bei dem Verfahren
sich abspielenden Reaktionen zu geben.

1) siehe NN.

I. Experimenteller Teil.

1. Spaltung der Kohlenwasserstoffe in Olefine.

Die uns in größerer Menge zur Verfügung stehenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe sind Paraffinketten mit 2 - 4 C-Atomen. Sie fallen zum Teil bei der Hydrierung an oder sind durch eine Fischer-synthese leicht herzustellen. Diese Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Propan und Butan, direkt beispielsweise zu verfeuern, ist ein sehr unrentables Verfahren, sie als Treibgas zu verwenden, ist immer mit großem Aufwand verbunden. Unsere Versuche haben nun den Zweck, die Kohlenwasserstoffe in wertvolle Aromaten umzuwandeln. Dazu führten wir zuerst Spaltungen durch, die die immerhin stabilen Kettenmolekel der Paraffine in die weitaus reaktionsfähigeren der Olefine zerlegen sollen. Fig. 1 zeigt die dazu verwendete Apparatur.

In einem schwer schmelzbaren Porzellanrohr von 30 mm Durchmesser und 600 mm Länge wurde ein Siliciumstab heizbar angebracht. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden einer Treibgasflasche entnommen, aus der sie flüssig entspannt wurden. Die Gase wurden nun sofort über den glühenden Siliciumstab, der auf ca. 700 - 800° C. erhitzt wor

den war, geleitet. Dabei zeigte sich nun, dass das Gas wohl gespalten wurde, daß aber gleichzeitig unmittelbar am Siliciumstab der auch als Kontakt diente, sich eine starke C-Abscheidung bemerkbar machte. Bei fortschreitender Reaktionsdauer nahm diese C-Abscheidung immer mehr zu und hatte eine starke Temperaturabnahme zur Folge. Die Ausbeute an Olefine war äußerst gering. Die C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe wurden zum größten Teil in CH₄, C und H₂ zerlegt. Wir trugen nun auf den Siliciumstab einen Überzug von Ni auf, das in Form von Ni(NO₃)₂ verwendet wurde. Die C-Abscheidung wurde dadurch noch gesteigert und damit auch die H₂-Bildung. Aus diesen Versuchen ist zu sehen, daß sowohl Kohlenstoff als auch Ni als Katalysatoren viel zu stark dehydrieren und für diese Reaktionen unbrauchbar sind.

Wir haben nun die Versuchsanordnung abgeändert dargestellt, daß wir das Reaktionsrohr in einen heizbaren elektr. Ofen brachten und im Innern mit Tonscherben, die mit einer Kontaktmasse beladen werden konnten, ausfüllten (siehe Fig. 2). Da sich die beiden oben erwähnten Elemente als Kontaktator nicht eigneten, führten wir zunächst eine Reihe von Untersuchungen durch, um eine geeignete Kontaksubstanz zu finden. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Katalysator	Temp. C.	Str.-geschw. l/h	Olefine %	C-Abscheid.	Bemerkung
Cn + Fe	800	120	18,75	wenig	erst bei groß. Stromgeschw.
Mn	800	120	30,8	keine	
Mn + Cr	800	120	31,4	keine	5 % Cr, bez. auf Cn
Cn + Cr	800	120	28,4	keine	10 % Cr, bez. auf Cn
Cn + K	800	120	35,0	keine	5 % K, bez. auf Cn
Cn + K + Vd	800	120	31,0	keine	5 % K, 5 % Vd bez. auf Cn
Cn + Mn	800	120	16,5	gering	später starke C-Abscheidung
Cn + K + Hg	800	120	30,8	keine	5 % K, 5 % Hg bez. auf Cn.

Aus Tabelle 1. sieht man, daß Cn als Kontaktbasis am geeignetsten ist und daß eine Aktivierung mit K. die größte Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bringt. Gleichzeitig kann bei den Kontakten, die Cn als Basis haben, keinerlei C-Abscheidung mehr festgestellt werden.

Die nun folgenden Versuchsreihen dienten der Feststellung der für den gegebenen Kontakt Cn-K. optimalen Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind aus den Kurven der Fig. 3 und 4 zu erschen.

Fig. 3 zeigt, daß die für die vorliegende Kontaktkombination günstige Temperatur zwischen 850 und 900° C. liegt. Wie das Kurvenbild zeigt, erhielten wir die maximale Ausbeute an Olefinen bei 875° C., Geringe Abweichungen von der Temperatur 15° C. bewirkten schon ein starkes Absinken. Temperaturen über 900° C. fördern die Teerbildung und lassen ebenfalls die Olefinausbeute stark abfallen. Die Strömungsgeschwindigkeit ist für das benutzte Reaktionsrohr mit den Abmessungen 30×600 mm und einer Kontaktlänge von 400 mm, mit $6,3$ cm pro Sekunde als Optimum gefunden worden. Diese Strömungsgeschwindigkeit entspricht einer Verweilzeit über dem Kontakt von $6,4$ sec.

Somit konnten wir als optimale Versuchsbedingung festlegen: Für einen Cu-K-Katalysator eine Verweilzeit von $6,4$ sec. und eine Temperatur von 875° C.

Dienten die bis dahin durchgeführten Versuche vornehmlich der Festlegung eines geeigneten Katalysators und den Bedingungen, unter denen dieser am ausgiebigsten arbeitet, so haben die nun folgenden Experimente den Zweck, eine qualitative und quantitative Erfassung der Reaktionsprodukte zu erhalten. Gleichzeitig sollen sie auch dazu dienen, den Reaktionsmechanismus der hierbei ablaufenden Spaltungen zu erklären. Die Auffassung über den Mechanismus der Spaltungsreaktion ist sehr verschieden. Eine Reihe von Forschern, insbesondere die amerik. Schule ¹⁾ vertritt die Ansicht, daß die Paraffinketten zuerst in Radikale zerissen ^{werden} wird und dies Radikal, wie CH_2 u.s.w.,

$\text{CH}_3\text{-CH}_2$ u.ä.w., sich erst dann zu den Olefinen zusammenlagern. Andere wieder sehen einen Bruch der Ketten als wahrscheinlich und glauben, daß durch die dabei auftretende H_2 -Abspaltung die ungesättigten Kohlenwasserstoffe entstehen. Im einzelnen kann wohl gesagt werden, daß alle diese Anschauungen in keiner Weise fest fundam. entiert sind, da die Schwierigkeit, sie mit experimentellen, einwandfreien Daten zu belegen, sehr groß ist. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß bei allen diesen Prozessen immer mehrere Reaktionen gleichzeitig und nebeneinander ablaufen, die die Ausdeutung der einzelnen Versuchsergebnisse außerordentlich erschweren.

Wie schon oben erwähnt, betrug die Ausbeute an Olefinen über einen Ox-K. -Kontakt ca. 41,0 % Spaltgas. Zur Identifizierung, welche Olefine hier vorlagen, leiteten wir die Spaltgase durch Waschflaschen, die mit Br_2 beschickt waren. Die dabei entstehenden Bromide wurden fraktioniert destilliert. 85 % einer Probe gingen bei $130 - 131^\circ \text{C}$. über, waren also $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ethylenbromid. Der Rest bestand

zu fast gleichen Teilen aus Butylen- und Propylenbromid. Die Fraktion, die bei 130°C . kochte, wurde nun weiter analysiert, und zwar wurden C u. H bestimmt:

C gef.: 12,68; C ber.: 12,75 %, H gef.: 2,07; H ber.: 2,12. Diese Daten zeigen, daß es sich hier um nahezu reines $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ handelt.

Wir verwendeten zur Spaltung ein technisches Gemisch gasförmiger Kohlenwasserstoffe, wie sie bei der Kohlehydrierung anfallen. Die genaue Analyse war:

CH_4 : 0,6 % C_2H_6 : 8,99, C_3H_8 : 37,2 % u. C_4H_{10} : 26,4, iso C_4H_{10} .

22,5 Rest waren C_5 Kohlenwasserstoffe. Bei diesen Versuchen wurde folgendes beobachtet: Ließen wir einen solchen Versuch längere Zeit laufen, so konnte festgestellt werden, daß der Olefingehalt um so mehr stieg, je weiter die Treibgasflasche entleert wurde, sofern wir das Gas daraus gasförmig entspannten; wurde das Gas dagegen flüssig entspannt, so blieb der Olefingehalt konstant. Dieser Befund konnte in Einklang gebracht werden mit Versuchen, das Mol.-Gewicht des Treibgases zu bestimmen. Wurde aus einer vollen Treibgasflasche Gas entnommen und dessen Mol.-Gewicht bestimmt, so betrug

es gewöhnlich 35; beim weiteren gasförmigen Entspannen stieg das M.G. immer mehr an, um schließlich bei 64 seinen höchsten Wert zu erreichen. Wurde das Gas flüssig entspannt, so resultierte ein der Analyse entsprechendes mittleres Mol.-Gewicht. Daraus ist zu folgern, daß zuerst diejenigen Gase mit dem niedrigsten Mol.-Gewicht und dem bei der herrschenden Temperatur höchsten Dampfdruck entspannt werden. In unserem Falle also das Propan, erst beim weiteren Ablassen das Butan. Da nun auch die Olefin-(C₂H₄)-Ausbeuten entsprechend dem Mol.-Gewicht ansteigen, so läßt sich daraus folgern, daß die Spaltung des Butans mehr C₂H₄ liefert als die des Propans; eine Tatsache, auf die später nochmals zurückgegriffen wird. Wir haben diesen Befund durch ein Experiment nochmals augenscheinlich belegt. Aus einer großen Treibgasflasche wurde eine kleine 2,3 kg fassende flüssig entspannt und sodann aufgespalten. Der Olefingehalt der Spaltgase betrug:

Flasche voll:	34 %
1/4 entleert :	36 %
1/2 " :	39 %
3/4 " :	41,8 %

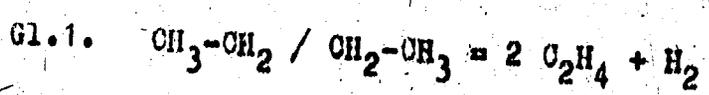
Beim weiteren Entleeren stieg er noch bis auf 43 % an.

Um nun einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu bekommen, unterwarfen wir die in oben erwähntem Treibgasgemisch enthaltenen Fraktionen einzeln der Aufspaltung. Wir verwendeten zuerst ein Butan von Krupp-Treibstoff, das 44 % Olefine enthielt. Diese Olefine entfernten wir vor der Spaltung mittels Brom, sodaß ein verhältnismäßig reines Butan vorlag.

Die Analyse der Spaltgase war:

C₂H₄ : 41 %; CO : 2,0; H₂ : 20,3 %; N₂: 11 %; CH₄: 23.

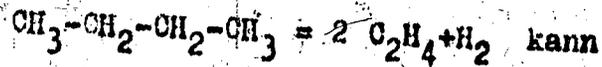
Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Verhältnis von C₂H₄ : H₂ = 2 : 1 ist, das einen Bruch des Butanmolekel in der Mitte wahrscheinlich macht, sodaß die Spaltung nach folgenden Reaktionsgleichung verlaufen wird:



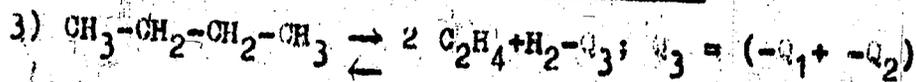
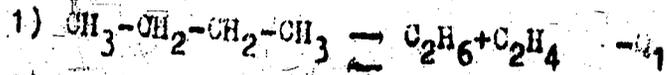
Dieses rein experimentelle Ergebnis kann durch thermochemische weitgehendst belegt werden. Das Auftreten von CH₄ in den Spaltgasen läßt auf Gleichgewicht schließen, die obige Reaktion nur zu einem ganz bestimmten Prozentsatz ablaufen lassen. Dieses wird später noch be-

wissen werden und die Lage des Gleichgewichts bestimmt.

Die in Gleichung 1 dargestellte Reaktion:



nach dem Hess'schen Satz in folgende Teilreaktionen zerlegt werden:



Die Gleichgewichtsbedingungen für obige Reaktionen können wie folgt dargestellt werden:

$$K_{P1} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

$$K_{P2} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

$$K_{P3} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4}^2 \cdot P_{\text{H}_2}}$$

Nach dem Hess'schen Satz muß also $K_{P3} = K_{P1} \cdot K_{P2}$ sein.

$$K_{P3} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4}^2 \cdot P_{\text{H}_2}} = K_{P3}$$

Für die Reaktionen 1 und 2 sind die Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Temperaturen bekannt. Wir können also mit Hilfe der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \ln K_{P1} - \ln K_{P2} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}$$

sofern C_nK'' und K''_3 für zwei nahe beieinander liegende Temperaturen bekannt, Q_3 , die Spaltungswärme für die Reaktion 3, errechnen. Q_3 wurde zu -51 000 cal gefunden.

Gleichzeitig haben wir nun die Spaltungsenergie bestimmt. Der Reaktionsofen wurde auf genau 800°C . bei gleichzeitigem Durchleiten eines N_2 -Stromes über 1 Stunde konstant gehalten. Nun wurde der N_2 -Strom durch n-Butan ersetzt. Es wurde wie vorher die zugeführte Stromenergie mittels Volt und Ampèremeter (vergl. Fig. 2) genau gemessen. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 Ltr./h wurde auch jetzt der Ofen auf 800°C . gehalten, was durch Erhöhung der zugeführten Strommenge erreicht wurde. Die Differenz gegen den 1. Versuch, bei welchem N_2 durch den Ofen geleitet wurde und dem folgenden, bei dem n-Butan durch den Ofen geleitet wurde, ergibt mit dem Mehrverbrauch an Stromenergie an, die ich in Wärmeenergie umrechnen kann.

$$Q = 0,24 \cdot E \cdot J \cdot t \cdot \text{cal.}$$

Diese Wärmemenge errechnet sich in unserem Experiment zu:

$$= \frac{0,24 \cdot 102 (18,60 - 16,10) \cdot 3600 \cdot 22,4}{100} \text{ cal/Mol.}$$

$$= 49 500 \text{ cal/Mol.}$$

Gefundener und errechneter Wert liegen also mit hinreichender Genauigkeit zusammen und können somit als Beweis obiger Auslegung angesehen werden, d.h. das Molekül des n-Butans wird in der Mitte gespalten unter Bildung von 2 Molekel C_2H_4 und einer Molekel H_2 .

Wie im ersten Teil gezeigt wurde, kann die Spaltung der Kohlenwasserstoffe, unter Anwendung bestimmter Katalysatoren, in diesem Falle Cu-K-Kontakte, so geleitet werden, daß sie, gemäß dem früher aufgezeigten Spaltungsschema, zu ungesättigten K.W. führt, die insbesondere aus C_2H_4 bestehen. Die nun folgenden Untersuchungen galten der Frage, inwieweit und unter welchen Bedingungen es möglich ist, in einem einzigen Prozess das intermediär anfallende C_2H_4 zu ringförmigen Verbindungen der Benzolreihe zu polymerisieren, um auf diese Art zu flüssigen hochwertigen Veredelungsprodukten zu kommen. Dabei soll auch hier versucht werden, an Hand experimenteller Daten eine Deutung des Mechanismus der dabei sich abspielenden Reaktionen zu geben.

Wir wissen, daß bei dem Verkokungsprozess Benzol anfällt. Dieses Benzol kann nur entstanden sein 1. aus Kohlenwasserstoffen, die bereits in der Kohle vorhanden waren, oder 2. aus solchen, die während des Verkokungsprozesses sich als gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet haben. Die Aromatisierung als solche wird sicherlich durch in der Kohle vorhandene Metalle katalytisch begünstigt, wahrscheinlich aber auch durch den glühenden Koks selbst, der mit einer großen Oberfläche als idealer Kontaktträger anzusehen ist. Über letztere Eigenschaft des Kokses wird im folgenden noch ausführlicher eingegangen werden. Die oben erwähnte Tatsache der Benzolbildung bei der Verkokung ließ uns nun einen Weg einschlagen, der dem Verkokungsprozess weitgehendst gleichkam. Dementsprechend wurde die zu den Experimenten verwandte Apparatur in ihren Grundzügen der Kokerei nachgebildet (vergl. Fig. 5). Lediglich die Entteerung geschieht mittels eines elektrostatischen Teerscheiders sowie die Beheizung der Retorte mittels eines elektrischen Ofens.

Zur Feststellung der Arbeitsweise der Versuchsapparatur führten wir eine Hochtemperaturverkokung von Kokskohle der Marke Shamrock 3/4 durch und stellten eine genaue Stoffbilanz auf.

Einsatz an Kokskohle Shamrock 3/4: 550 g.

H_2O -Gehalt 6,5 %, sodaß 520 g trockene Kohle verwandt wurden.

Die Ausbeute betrug an:

Koks:	383 g =	73,80 %
geb. H_2O :	23 g =	4,50 %
Teer:	345 g =	74,40 %

NH ₃	: 1,34g =	0,26 %
C ₆ H ₆	: 2,09g =	0,39 %
H ₂ S	: 0,66g =	0,13 %
Ege	: 6920g =	13,30 %
<hr/>		
	517,79g =	99,78 %

Das Mol.-Gewicht des Ege wurde auf Grund der Analyse zu 9,18 berechnet.

Von 520 g eingesetzter Kohle wurden 517,79 g Verkokungsprodukte erhalten, sodaß die Stoffbilanz zufriedenstellend ist.

Unsere ersten Versuche liefen nun darauf hinaus, die Verkokung so zu leiten, daß wir in dem entstehenden Ege eine möglichst große Anreicherung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhielten. Dies sollte vor allem durch Zusatz geringer Mengen von katalytisch wirkenden Metallsalzen erreicht werden. Diese Metallsalze wurden der Kohle vor der Verkokung zugesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7

Kontakt	Kont. bez. auf K	S.K.W.	OH ₄	H ₂
Cu + K (Cu(NO ₃) ₂ + 5 % K ₂ O)	3 %	2,0	26,6	66,0
Cu + Cr (CuO + Cr ₂ O ₃)	3 %	3,4	25,0	54,4
Hg (Hg(NO ₃) ₂)	2 %	2,6	16,2	58,8
Cu (Cu ₂ O ₄)	3 %	3,6	34,2	50,6
Pb. (Pb ₂ O ₄)	3 %	4,8	21,6	48,8

Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß eine wesentliche Steigerung des Olofingehaltes in keinem Falle zu verzeichnen ist. Lediglich Proben, die zu Beginn der Verkokungsperiode gezogen wurden, zeigten bei dem Cu und Pb-Zusatz einen Olofingehalt bis zu 15 %, un-

aber im weiteren Verlauf der Verkokung stark abzufallen, sodaß die in Tab. 7 angegebenen Werte als Durchschnittswerte anzusehen sind.

Bei den folgenden Versuchen leiteten wir ein Gemisch von C_2 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen in die Retorte ein. Dabei gingen wir so vor, daß wir die Kohle verkokten und erst dann mit dem Einleiten des Propan-Butangemisches begannen, nachdem der Schwefel restlos aus der Kohle entfernt war. Kontakte wurden vorerst keine zugesetzt. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 cm/sec, was einer Verweilzeit über dem Koks von 20 sec entsprach, über den glühenden Koks geleitet. Dabei wurde festgestellt, daß wir in dem Koksgas eine Steigerung des Gehaltes an ungesättigter Verbindung, insbesondere C_2H_4 bis zu 20 % erhielten. Die Analyse des Gases war folgende:

CO_2 : 2,2 %, HKW = 19,6 %, O_2 = 0,8, CO = 2,4 %, H_2 = 27,2,
 CH_4 = 43,2, H_2 = 4,0.

Neben der Zunahme des Gehaltes an Olefinen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Benzolausbeute um das 15- bis 20-fache gestiegen war.

Um die Ausbeute an Benzol zu steigern, wurden in den folgenden Versuchen die optimalen Bedingungen, d.h. günstige Temperatur und Verweilzeit der gasförmigen Kohlenwasserstoffe über dem Koks, festgelegt. Es wurde gefunden, daß eine Temperatur von $850\text{ }^\circ\text{C}$ und eine Verweilzeit von 20 sec max. Ausbeuten an Aromaten brachten. Weiterhin wurde dann die Einwirkung von Katalysatoren, die der nicht verkokten Kohle zugesetzt wurden, untersucht. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß zwei Reaktionen, nämlich 1. die Spaltung der Kohlenwasserstoffe zu C_2H_4 und 2. die Aromatisierung, d.h. die Polymerisation des intermediär entstandenen Äthylens, zu Benzol, in einem einzigen Reaktionsgang ablaufen sollten. So zeigten schon die ersten Versuche, daß Kontakte, wie sie im ersten Teil beschrieben wurden, so z.B. Cu - K., wohl eine reiche Olefinausbeute brachten, dagegen aber fiel der Benzolgehalt stark ab. Andere Zusätze wiederum, die sehr oft die Bildung von Aromaten katalysieren, wie z.B. Fe, Co, Mn und Sn, verhinderten die Entstehung ungesättigter Verbindungen und somit auch von vornherein die Bildung von Benzol.

Die Tatsache nun, daß der glühende Koks als solcher eine schon

immerhin erhebliche Ausbeute an Kerosin lieferte und gleichzeitig aber auch im Koksgas noch bis zu 28 % C_2H_4 gefunden wurden, lenkte das Augenmerk auf die Elemente, die schon in der Kohle vorhanden sind (und so) vor allem auf das Al. Wir setzten also der Kohle Al in Form seines Oxydes Al_2O_3 zu und schon sehr bald zeigte sich, daß wir hier einen Kontakt gefunden hatten, der weitgehendst den oben erwähnten Erfordernissen gerecht wurde.

In Tab. 7 sind einige Versuchsergebnisse zusammengefaßt, bei denen Al_2O_3 in wechselnden Mengen als Kontakt benutzt wurden. Temperatur und Verweilzeit wurden dabei konstant gehalten.

Tabelle 8

Temp. °C	Verweilzeit in sec.	Al_2O_3 bez. auf Kohle	G. Benzol/ 100 l Gas	% C_2H_4 / in K.G.
850	20,0	1	18,4	16,5
850	20	2	23,2	17,6
850	20	3	33,6	19,1
850	20	4	27,5	18,4
850	20	5	22,1	17,2

Aus obiger Tabelle ersieht man, daß ein Zusatz von 3 % Al_2O_3 , bezogen auf unverkokte Kohle, die maximale Ausbeute an Benzol sowie auch an Olefine liefert. Zusätze über sowie unter 3 % Al_2O_3 lassen jeweils die Ausbeute abfallen.

Die in obigen Versuchen benutzte Kohle hatte einen Al-Gehalt von 1,5 %. Um die katalytische Wirkung des Al_2O_3 nun eindeutig nachzuweisen, wurde die Kohle vor der Verkokung zwecks Entfernung des Al_2O_3 mit Königswasser und Flußsäure behandelt, sodaß sie nur noch 0,012 % Al enthielt, sodann verkokt und über den Koks Kohlenwasserstoffe geleitet, die Ausbeute an Benzol betrug nur noch 14,3 g Benzol/100 Ltr. K.W.. Nun wurde der Kohle, der das Al entzogen war, wiederum 3 % Al_2O_3 zugesetzt und mit diesem Zusatz verkokt. Die Ausbeute an Benzol stieg nun wieder auf 28,5 g Benzol/100 Ltr. K.W. an.

Damit ist die katalytische Wirkung des Al_2O_3 eindeutig erwiesen. Die weitere Tatsache nun, daß schon der verhältnismäßig geringe Gehalt an Al_2O_3 , wie er ursprünglich in der Kohle vorhanden ist, genügt, eine weitgehende katalytische Wirkung zu erzielen sowie ferner die Beobachtung, daß selbst bei der mit HF und Königswasser behandelten Kohle immer noch eine verhältnismäßig große Ausbeute an Benzol wie auch an Olefinen erhalten wurde, legte die Vermutung nahe, daß der glühende Koks selbst katalysiert, oder aber, daß der Koks mit seiner großen aktiven Oberfläche als nahezu idealer Kontaktträger anzusehen ist. Die Verteilung der Kontaktsubstanz ist durch die Art des Auftragens, nämlich durch die Verkokung, wohl die bestmögliche Form eines Katalysator über einer großen Oberfläche gleichmäßig zu verteilen.

Sir haben in einer Reihe von Versuchen obige Beobachtungen genauer untersucht, um die Bedeutung des Kokes eindeutig klar zu legen.

Es wurde vorerst nun untersucht, in wie weit der Koks selbst als Kontaktstoff wirkt. Zu diesem Zwecke wurde in der oben beschriebenen Art mittels HF und Königswasser die Kohle so lange behandelt, bis sämtliche Metallsalze und Oxyde aus ihr entfernt waren. Sodann wurde verkokt und über den glühenden Koks Butan geleitet. Die Ausbeute an Benzol betrug 15,2 g/100 Ltr. Butan, die der Olefine 15 %. Weithin wurde der in der vorhin beschriebenen Weise behandelten Kohle nun wiederum 3 % Al_2O_3 zugesetzt und verkokt. Über den Koks wurde unter gleichen Versuchsbedingungen Butan geleitet, wobei die Ausbeute an Benzol auf 40 g/100 Liter Butan anstieg. Auf Grund dieser Versuche kann geschlossen werden, daß der Koks weniger katalytisch wirkende Substanz ist, als daß seine Wirkung vornehmlich als Kontaktträger aufgrund seiner großen aktiven Oberfläche zu sehen ist. Würde nämlich die gleiche Menge Al_2O_3 nicht auf Koks sondern auf andere Trägermassen aufgetragen wie z.B. Toncherben, Glaskugeln, Raschigringe, die ihrerseits ohne Al_2O_3 überhaupt kein Benzol oder nur ganz geringe Mengen lieferten, dagegen aber den Zerfall in C und H_2 förderten, was sich in einer starken C-Abscheidung bemerkbar machte, so konnte in diesen Fällen jedesmal ein Absinken der Benzol-Ausbeute bis auf 15 - 18 g festgestellt werden, wenn unter sonst gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet wurde.

20

Kohle mit 3 % Al_2O_3 Zusatz wurde in der üblichen Weise verkocht und brachte eine Ausbeute von 42 g Benzol/100 Ltr. Butan. Der Koks wurde daraufhin in der Retorte unter Luftabschluß erkalten lassen und danach wieder auf Reaktionstemperatur, also 870 - 850 °C gebracht; die Ausbeute an Benzol war mit 39,8 g/100 Ltr. Butan gleich geblieben. Jetzt wurde der Koks an der Luft erkalten lassen, darauf wieder aufgeheizt, und nun fiel die Ausbeute auf 19,8 g Benzol/100 Ltr. Butan ab. Ein anderer, in üblicher Weise hergestellter Koks wurde kurze Zeit mit H_2O -Dampf behandelt, was zur Folge hatte, daß die Benzol-Ausbeute um 63 %, die Ausbeute an Olefinen um 40 % abfiel. Es hat sich also bei diesen Versuchen gezeigt, daß, sobald der Koks irgendwie und in irgend einer Form mit O_2 in Berührung kommt, er seine Eigenchaft als ein idealer Kontakträger wenn auch nicht ganz verliert, so doch außerordentlich stark herabgesetzt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, wenn Koks in der oben beschriebenen Art hergestellt und behandelt wird, er als ein nahezu idealer Kontakträger anzusehen ist. Der Grund dafür dürfte einerseits seine große aktive Oberfläche sein, zum anderen die überaus feine und gleichmäßige Kontaktverteilung, die durch die beschriebene Arbeitsweise über die gesamte Oberfläche erreicht wird.