(0,85 t Ges.Bi) = 0,816 t DHD-Bi.

Autobenzin															
rungsbenzin [1]			DHD-Hochleistungskraftstoff [2]												
matisie- rung	S-Phase + G-Phase		S-Phase		Vorhydr.		Benzinie- rung		Dehydrie- rung		Vorhydr.+ Benz.		Vorhydr.+ B.+ D.		S-Phase + G-Phase	
kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW
142	23,2	141	26	99	10	5,4	1,3	1,1	21	27	4,7	6,5	12,5	33,5	20,4	132,5
53,4	23,7	144	24	91	8	4,3	0,7	0,6	26	33,5	3,5	4,9	14,4	38,4	20,0	129,4
84	33,9	206	32	122	22	11,9	14,8	12,5	27	34,8	17,6	24,4	22,2	59,2	28,0	181,2
47,7	19,2	117	18	69	60	32,5	83,2	70,1	26	33,5	74,2	102,6	51,0	136,1	31,6	205,1
227,1	-	608	-	381	-	54,1	-	84,3	-	128,8	-	138,4	-	267,2	-	648
8,6	22	26	25	17	50	16,2	75	52,6	33	11	67	68,8	58,6	79,8	47,1	96,8
2,15		2,0		1,92		2,8		3,65		2,06		3,27		2,56		2,14
[redacted] 000			4 330000		603 000		923 000		1 460 000		1 526 000		2 986 000		7 316 000	
[redacted] 24				5,15		0,682		1 013		1,572		1,695		3,267		8,417
2,94		7,84		4,9		0,65		0,97		1,5		1,62		3,12		8,02

Kohle

Bezugsgrößen: 1 t Heizöl + Autobenzin (oder

Kohlenwasserstoffe	Heizöl + Autobenzin												Kohle	
	S-Phase		Vorhydr.		Benzinierung		Vorhydr. Benz.		+ S-Phase + G-Phase		S-Phase			
	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW		kg KW	
CH_4	26	81,7	15	3,5	2	0,4	9,3	3,9	24,1	85,6	26		81,7	
C_2H_6	24	75,3	12	2,8	1	0,2	7,2	3,0	22,1	78,3	24		75,3	
C_3H_8	32	100,5	33	7,7	22	4,2	28,0	11,9	3	112,4	32		100,5	
C_4H_{10}	18	56,5	40	9,4	75	14,3	55,5	23,7	22,2	80,2	18		56,5	
Summe	-	314	-	23,4	-	19,1	-	42,5	-	356,5	-		314	
%/kg ind-C_4 im C_4	25	14	50	4,7	75	10,7	65	15,4	36,7	29,4	25		14	
m.C der KW	1,92		2,42		3,52		2,82		1,99		1,92			
Heizwert der KW	3 570 000		262 000		211 000		473 000		4 043 000		3 570 000			
Heizwert der ges.Hygase in Mill.WE	4,306		0,287		0,236		0,523		4,829		4,306			
95 % Ausbeute	4,1		0,27		0,23		0,5		4,6		4,1			

S-Phase Bil. 11.7.40

G-Phase Bil. 20.11.40 (Bei L-Bi zusätzlich C_4H_{10} aus s-Bi)

Vergasungszusammensetzung: Ber. 23.11.40

Tabelle II.

Kohlenwasserstoff-Vergasung bei Fahrweise von Ruhrkohle auf Heizöl + Benzin.

t Heizöl + Autobenzin (oder 0,957 t Hö + L-Bi oder 0,84 t Hö + Aromatenbi evtl. 0,92 t Hö + A.-Bi + aus s-Bi)

			Heizöl + L-Benzin										Heizöl + Aromatenbenzin					
			S-Phase		Vorhydr.		Benzinie-rung		Vorh.+ Benz.		S-Phase+ G-Phase		S-Phase		Aromati-sierung		S-Phase + G-Phase	
	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW	% KW	kg KW
	3,9	24,1 85,6	26	81,7	14	4,5	1,0	0,5	5	5,1	22,6	86,8	26	81,7	18,5	18,4	24,7	100,3
	5,0	22,1 78,3	24	75,3	10	3,2	1,0	0,7	3,7	3,9	20,6	79,2	24	75,3	23,5	23,4	23,9	98,7
	1,9	3 112,4	32	100,5	29	9,2	15	9,8	19,5	19,0	29,9	119,5	32	100,5	37	36,7	32,9	137,2
	3,7	22,2 80,2	18	56,5	47	14,9	33	33,8	71,8	68,7	26,9	125,2	18	56,5	21	21	18,5	77,5
	2,5	- 356,5	-	314	-	31,8	-	64,9	-	99,7	-	411	-	314	-	99,5	-	414
[redacted]			25	14	50	7,5	75	40,4	70	47,9	19,5	61,9	25	14	18	3,7	22,8	17,7
			1,92		4	,73		3 23		2,78			1,92		2,15		1,96	
	00	4 043 000	3 570 000		356 000		1 712 000		1 068 000		4 638 000		3 570 000		1 120 000		4 690 000	
	3	4,829	4,306		0,381		0,787		1,110		5,424		4,306		1,318		5,624	
		4,6	4,1		0,36		0,70		1,06		5,15		4,1		1,25		5,35	

...auf Heizöl + Benzin.

... 0,92 t HS + A.-Bi +

... + Aromatenbenzin

Aromatisierung		S-Phase + G-Phase	
% KW	kg/KW	% KW	kg/KW
18,5	18,4	24,7	100,3
23,5	23,4	23,9	9[illegible],7
37	36,7	32,9	137,2
21	21	18,5	77,5
			414
		[illegible],8	17,7
2,15		1,96	
1 120 000		4 690 000	
1,318		5,624	
1,25		5,35	

(obi oder 0,913 t HS + DHD-Bi)

Heizöl + DHD-Benzin

S-Phase		Vorhydr.		Benzinierung		Dehydrierung		Vorh. + Benz.		Vorh.+Benz. + Dehydr.		S-Phase + G-Phase	
% KW	kg/KW	% KW	kg/KW	% KW	kg/KW	% KW	kg/KW	% KW	kg/KW	% KW	kg/KW	% KW	kg/KW
6	81,7	9,7	3,6	1,3	0,4	21	12,3	5,8	4,0	12,8	16,3	22,6	98
4	75,3	7,8	2,9	1,0	0,2	26	15,3	4,5	3,1	14,4	18,4	21,2	93,7
52	100,5	21,4	8,0	14,2	4,5	27	15,8	18,1	12,5	22,2	28,3	29,2	128,8
18	56,5	61,1	22,8	83,5	26,5	26	15,3	71,6	49,3	50,6	64,6	27,4	121,1
-	314	-	37,3	-	31,6	-	58,7	-	68,9	-	127,6	-	441,6
25	14	50	11,4	75	19,9	33	5	63,5	31,3	56,0	36,3	41,5	50,3
1,92		2,83		3,68		2,06		3,17		2,55		2,07	
3 570 000		416 000		347 000		565 000		1 012 000		1 677 000		5 247 000	
4,306		0,442		0,392		0,711		1,103		1,814		6,120	
4,1		0,42		0,37		0,675		1,05		1,725		5,8	

TITLE PAGE

10. Isomerisieren von n-Butan und n-Pentan.

Isomerisation of n-butane and n-pentane.

Frame Nos. 481 - 489

Hochdruckversuche
Lu 558

18.Dez.40 Hs/N.

481

Isomerisieren von n-Butan und n-Pentan.

Als Katalysatoren für die Isomerisierung von n-Butan und n-Pentan kommen vorwiegend Aluminiumhalogenide in Betracht. Es besteht qualitativ kein Unterschied, ob $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ angewendet wird. Die Wirkung dieser Katalysatoren kann durch Spuren von Halogenwasserstoffsäuren, Wasser oder durch Zusatz von Halogenalkylen verbessert werden. (Letztere spalten mit Aluminiumhalogeniden Halogenwasserstoffsäuren ab.) Reines $AlCl_3$ ist unter 100° vollständig ohne Wirkung; in Gegenwart von HCl tritt dagegen schon bei Zimmertemperatur Reaktion ein. Der Einfluß des Aktivators auf die Isomerisierung von n-Pentan in Gegenwart von $AlBr_3$ ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

	2 cm^3 H_2O	ohne H_2O	HBr	ohne HBr
n-Pentan g	200	200	202	202
$AlBr_3$ g	27	29	18	18
Mol % $AlBr_3$	3,53	3,77	2,36	2,36
Zeit	ca 3 Tage	ca 3 Tg.	ca 38 Std.	ca 38 Std.
Verlust u.Teer Gew.%	3.0	1,5	2,5	Spuren
Butan Vol.%	10.7	5.9	7.0	3.0
Isopentan Vol.%	58.6	51.0	51.5	42.8
höher als n-Pentan sd. Vol.%	6.0	2.7	2.5	3.6

(Glasebrook, Phillipps, Lovell, Am.Soc. 58, 1944).

In Gegw. von HBr verliert $AlCl_3$ seine Wirksamkeit weniger schnell. Es ist möglich, $AlCl_3$ mit H Br oder HCl zu regenerieren.

(F.P. 842 204; Glasebrook, Phillipps, Lovell, Am.Soc. 58, 1944; Jpatieff, Grosse, Ind.Eng.Chem. 28, 461). $AlCl_3 + 6H_2O$

17814

kann nicht als Katalysator verwendet werden, weil das Kristallwasser zu fest gebunden ist. Bei der Verarbeitung von n-Pentan bedeckt sich der Katalysator mit dunklen, harzartigen, ungesättigten halogenierten Produkten; im Falle von n-Butan ist er unverändert wieder verwendbar. Die Anwendung von H_2 bei der Isomerisierung verlängert die Lebensdauer des Kontaktes und erhöht die Ausbeute von Isomerbindung.

Auf Grund physiko-chemischer Untersuchungen wurden für die Isomerisierungsreaktionen C-C und C-H sprengende Katalysatoren unterschieden und festgestellt, daß die meisten Katalysatoren H-abspaltende Wirkung haben. Außerdem wurden die für theoretische Betrachtungen der Isomerisierungsreaktion nötigen Grundlagen durch Bestimmung von freien Energien, Aktivierungsenergie, Entropie usw. geschaffen (Wilson, Chem. Rev. 21, 129).

Die für die Isomerisierung in Gegenwart von Katalysatoren nötigen Temperaturen liegen im allgemeinen nicht höher als 200°C, aber auch schon bei Zimmertemperatur kann eine Reaktion erreicht werden. Man kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck arbeiten. Mit wachsender Reaktionszeit und wachsender Katalysatorkonzentration wächst die Ausbeute an Isomerbindung. Es wird jedoch bei bestimmten Bedingungen ein Maximum erreicht. Folgende Tabelle zeigt den Einfluß der Reaktionszeit und der Katalysatorkonzentration auf die Reaktion von n-Pentan in Gegenwart von $AlBr_3$:

n-Pentan	g	105	105	105	105	110	110	110	110
$AlBr_3$,	g	11.3	11.3	11,3	11.3	6.2	21.5	36.4	57.2
Mol% Al Br_3		2.82	2.82	2.82	2.82	1.52	5.28	8.94	14.6
Zeit, Std		22	51	95	169	26.2	26.2	26.2	26.2
Verlust Gew.%		1.0	1.4	1.0	4.3	1.5	0.9	3.2	6.8
Butan Vol%		1.5	2.8	5.0	8.8	1.5	6.1	10.2	14.1
Isopentan Vol%		40.8	51.0	55.9	44.2	27.2	53.5	46.8	40.4
höher als n-Pentan sd.Vol%		2.5	3.4	3.4	5.9	2.8	3.1	5.4	5.9
unlös.Teer Gew.%		Spuren	Spuren	0.5	1.0	Spuren	Spuren	-	-

(Glasebrook,Phillips, Lovell,Am.Soc. 58,1944; Egloff, Wilson,Hulla, Arsdell Chem.Rev.20,345)

Die bei der Isomerisierung als Nebenprodukte auftretenden höher-und tiefersiedenden Verbindungen machen es wahrscheinlich, daß als primäre Reaktion die Sprengung einer C-C-Bindung eintritt. Das als Spaltstück entstandene Paraffin wird dann isomerisiert und tritt schließlich mit dem von der Spaltung herrührenden Olefin oder Radikal unter einer der Alkylierung ähnlich verlaufenden Reaktion zusammen, sodaß stärker verzweigte Moleküle entstehen. (Egloff, Komarewsky, Hulla, Tagungsbericht der American Chem.Soc., 3.-7.4.1939, Baltimore; Gol'dshtein, Englin, Nat.Petrol. News 24.7.40, R-262; Fussteig, Petrol.Eng.11,Nr.2,45). Das Zerreißen der C-C-Bindung kann entweder direkt vor sich gehen, oder über die Bildung freier Radikale und Wasserstoffwanderung.
Unter Berücksichtigung dieses Reaktionsverlaufs kann man bei der Isomerisierung von n-Pentan folgende Produkte erwarten (Montgomery, McAteer, Franke, Tagungsbericht der American Chem.Soc.3.-7.4.39, Baltimore):

n-Pentan → Methyl-+ n-Butyl- → sec.-Butyl-
n-Pentan → Äthyl -+ n-Propyl- → Isopropyl -

Reagierende Radikale	n-Propyl-	n-Butyl-	Isopropyl-	sec.-Butyl-
Methyl-	n-Butan	n-Pentan	Isobutan	Isopentan
Äthyl -	n-Pentan	n-Hexan	Isopentan	Isohexan (3-Methylpentan)

Im Gegensatz zum n-Pentan, bei dem zwei Zerfallsmöglichkeiten bestehen, kann n-Butan wegen der Symmetrie der Äthylenbindung nur in einer Richtung zerfallen:

n-Butan ⟶ Methyl- + n-Propyl ⟶ Isopropyl -

Methyl - + Isopropyl ⟶ Isobutan.

So kann man es beim n-Butan erreichen, daß nur Isomerisierung ohne Nebenreaktionen eintritt, was bei den übrigen Paraffinen nicht möglich ist.

Die Isomerisierung der Paraffine ist eine umkehrbare Reaktion, bei der das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden kann. Es sind bei 27° und 3 atm in Gegenwart von 18,9 % Al Br_3 78-82 % Iso-und 18-22% n-Butan im Gleichgewicht. Unter diesen Bedingungen stellte sich das Gleichgewicht im Laufe von 2 Monaten ein (Egloff, Komarewsky, Hulla, Tagungsbericht der American Chem.Soc. 3.-7.4.39, Baltimore; Montgomery, McAteer, Franke, Am.Soc.59,1768). Beim Einstellen des Gleichgewichts von der Seite der Isoverbindungen her ergeben sich folgende Produkte:

Isopentan ⟶ Methyl- + Isobutyl- ⟶ tert.-Butyl-

Isopentan ⟶ Methyl- + sec.-Butyl- ⟶ n-Butyl-

Isopentan ⟶ Äthyl - + Isopropyl - ⟶ n-Propyl-

Reagierende Radikale	n-Propyl-	n-Butyl-	Isopropyl-	sec.-Butyl-	Isobutyl-	tert. Butyl
Methyl-	n-Butan	n-Pentan	Isobutan	Isopentan	Isopentan	Neopentan
Äthyl	n-Pentan	n-Hexan	Isopentan	3-Methyl-pentan	2-Methyl-pentan	2-2-Di-methyl-butan

Auch hier gibt es für das Butan nur eine Möglichkeit:

Isobutan ⟶ Methyl- + Isopropyl ⟶ n-Propyl
Methyl - + n-Propyl - ⟶ n-Butan

Mit Hilfe von $AlCl_3$ oder Al Br_3 läßt sich auch im Gegensatz zu BF_3 die Alkylierung von n-Paraffinen mit Olefinen durchführen, da der Katalysator die nötige Isomerisierung bewirkt (Egloff, Morell, Tagungsbericht der American Chem. Soc. 3.-7.4.39, Baltimore; Fussteig, Petrol. Eng. 11, Nr.2,45).

Die Isomerisation von Kohlenwasserstoff soll in Amerika bereits technisch durchgeführt werden (Ipatieff, Nat.Petrol. News 19.4.39 R - 164).

Es bestehen eine Reihe von Patenten sowohl von der Batasfschen Petrol.Mj. als auch von amerkanischen Firmen. Danach wird n-Butan oder n-Pentan in reinem Zustand oder im Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen auf höchstens 200° erhitzt und entweder zur Erhaltung der flüssigen Phase unter Druck oder auch ohne Druck in der Gasphase mit Aluminiumchlorid oder -bromid in Gegenwart von H_2O, HCl oder HBr als Aktivator behandelt. Es lassen sich als Katalysatoren auch die Doppelsalze des $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ mit Butylbenzol oder Tripropylbenzol verwenden, die den Vorteil haben, daß

-6-

sie flüssig sind. Als Aktivatoren können auch tert.-Butylchlorid, Propylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder andere HCl-abspaltende Verbindungen angewendet werden. Das Aluminiumchlorid kann für sich oder auf Trägern zur Verwendung kommen. Als Träger dienen inaktive Stoffe, die z.T. Spuren von Wasser abgeben, wie z.B. Kaolin, Pyrophyllit, Apophyllit, Meerschaum, Serpentin, Kieserit oder akt.Kohle.

Als weitere Katalysatoren für die Isomerisierung werden genannt: AlI_3 AlF_3, Halogenide des Zn, Fe, Zr, Be, B, Cr, Sn, Niob, Tantal; Permutit, Zeolith. Zur Erzielung guter Ausbeuten muß bei möglichst niedrigen Temperaturen und kurzen Kontaktzeiten gearbeitet werden.

Eine Anmeldung der I.G. behandelt die Isomerisierung von n-Butan und höheren Paraffinen bei hohen Drucken und hohen Temperaturen in Gegenwart von Schwermetallsulfiden der 6.-8.Gruppe auf Tonerde, Kieselgel, Zinkoxyd oder Aktivkohle. Bei Zusatz von geringen Mengen organisch gebundenen Schwefels zum Ausgangs-Kohlenwasserstoff wird die Lebensdauer des Katalysators verlängert.

Nähere Reaktionsbedingungen und Literaturangaben sind aus folgender Tabelle zu entnehmen:

(Tabelle s.nächste Seite)

Ausgangs-KW	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Literatur
n-Butan	175° 35 atm 4 Std. wasserfreies $AlCl_3$ trockne HCl	13 % Isobutan	Egloff, Komarewsky, Hulla, Tagungsber. d.Am.Chem.Soc. 3.-7.4. 1939(Baltimore)
" "	150° 30 atm 12 Std. 16,4% $AlCl_3$, 1.6% HCl	66,5% Isobutan	" " "
			F.P.823 515
n-Butan ⇌ Isobutan	27° " atm 2 Mon. 18,9 % $AlBr_3$	78-82% Isobutan ⇌ 18-22% n-Butan Spuren Methan, Äthan, Propan	Egloff, Komarewsky, Hulla, Tagungsber. d. Amer.Chem.Soc. 3.-7.4. 39(Baltimore)
n-Butan	175° 35 atm 4 Std. $AlCl_3$ HCl	17,2% Isobutan 54,2% Propan; Äthan, Methan, H_2	Ipatieff, Grosse, Ind.Eng.Chem. 28, 461
n-Butan	Zimmertemperatur 1 Mol % $AlBr_3$ wasserfrei, H_2O oder HBr. Rostfreier Stahl od. Raney-Ni wirken beschleunigend. Im Benzol keine Reaktion	75-80% Isobutan (Gleichgewicht)	Montgomery McAteer, France, Tagungsber. d. Amer. Chem. Soc. 3.-7.4.39 (Baltimore)
N-Butan	H_3PO_4	keine Reaktion	Ipatieff Grosse, Ind. Eng. Chem. 28,461
n-Butan	200° 45,7 atm Kat.: 100 Gew.Teile $AlCl_3$, 100 Gew.Tle Kohle mit 5 % HCl bei 25 atm H_2-Druck während 3 Std. auf 250° erhitzt.	53 % Isobutan 3 % Propan 8 % KW mit mehr als 4 C, 36 % n-Butan	Ipatieff, Piner, A.P. 2 169 894
n-Butan	150° 30 atm 20 Teile $AlCl_3$ auf 100 Tle Butan 2 Teile HCl	66,5 % Isobutan 31,9 % n-Butan	Universal Oil Prod.Co. F.P.823 595
n-Butan	Druck flüss.Phase 10 % $AlBr_3$	50% Isobuten	Texaco Development Co. F.P. 840 707 949 654
71 g n-Butan	70° 3 atm HCl-Partialdruck 4 Std. 27 g $AlCl_3$ + 6 g HCl	26,5 % Isobutan 73,5 % n-Butan	Bataafsche, FP 841979

Ausgangs-KW	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Literatur
n-Butan	150-200° 10 atm 5 Gew.% $HCl,AlCl_3$ auf inerten Trägern		Bataafsche E.P.498 512
n-Butan	20° 2,2 atm Durchsatz: 1,3 Gew.Teile/Std 10 Gew.Teile $AlBr_3$ auf 100 Teile Butan	98-99% Isobutan (bezogen auf Reaktionsprod.)	Bataafsche F.P. 841 979 E.P. 512 408
n-Butan +0.05% organisch gebundener S	420° 240 atm H_2-Druck Wolframdisulfid	38 % Isobutan 60 % n-Butan wenig Methan,Äthan 2 % Propan	Anmeldung der I.G. 02.10 616
Schwerbi. 550-560 g	96° 188 g $AlCl_3$,75 g H_2O	21,92 % Isobutan 0,20 % n-Butan 0,06 % n-Propan	Standard Oil Co A.P. 2 172 146
11 Gew.%Iso- 89 " " n- Butan	100° 11 atm Durchsatz: 0,4kgGas/l Kat/Std $AlCl_3$ auf Al_2O_3, 5 Gew.% HCl	58 Gew.% Iso- 41 " " n-Butan	Bataafsche F.P. 842 204
11,5 Mol % Iso- 88,5 " " n-Butan	150° Gew.Druck 93 sec. Kontaktzeit Kat.: 74,8 Gew.Teile $AlCl_3$ 29,8 Gew.Teile Ton bei 130° getrocknet: bei 1100° " :	46% n- 54% Iso-Butan 74% n- 26% Iso-Butan	Bataafsche E.P. 516 659
n-Butylen- Butan-Gemisch(50:50)	450° Gew.Druck 183 sec. Kontaktzeit Na-Permutit	33 Vol.% Methyl-2-Propylen	Bataafsche F.P. 841 004 E.P. 501 896
n-Pentan trocken	Kochen mit $AlCl_3$ Gew.Druck	keine Reaktion	Egloff,Komarewsky, Hulla,Tagungsber. d.amer.Chem.Soc. 3.-7.4.39(Baltim.
n-Pentan- Dampf + N_2 trocken	40-133° Gew.Druck $AlCl_3$	keine Reaktion	" " "
n-Pentan	$AlCl_3$+HBr trocken od HCl, Alkylchloride, wässr.$AlCl_3$ oder H_2O in äquivalenten Mengen z.B.22,9-28,3 % $AlCl_3$+0,6-0,8% H_2O	Butane,Isopentane (Hauptprodukt),gesätt.höher sied. Produkte,unges. Polymere	" " "

Ausgangs KW	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Literatur
n-Pentan	Zimmertemp. Gew. Druck 9,7% wassarfreies $AlBr_3$	5,0% Butane (vorwiegend Iso-) 55,9% Isopentan 3,4% höher sied. 0,5% unlös. Teer	Egloff, Komarewsky Hulla, Tagungsber. d. Amer. Chem. Soc. 3.-7.4.39. (Baltim)
n-Pentan	200° 30 atm $AlCl_3$+1,0 % HCl	Isopentan 27% (Durchgang) 80%(Rückführg)	" " "
n-Pentan	Zimmertemp. 9,7 % $AlBr_3$, HBr, HCl	50% Isopentan 5% Butane höher siedende	Glasebrook, Phillips Lovell, Amer. Soc. 58, 1944
n-Pentan	40-133°, Gew. Druck $AlCl_3$, HBr	13,4% Isopentan 4-11% Butan 23-29% Isobutan	" " "
n-Pentan	Zimmertemp. 2 Mol% $AlBr_3$	70-100% Isopentan	Montgomery, McAteer France, Tagungsber. d. Amer. Chem. Soc. 3.-7.4.39 (Baltimore)
n-Pentan	0° 2 Mol% $AlBr_3$	90% Isopentan	" " "
n-Pentan	200° 30 atm Durchsatz: 25 Teile Pentan 30 Teile Kat./Std./ 1 Vol.% HCl, Akt. Kohle + $AlCl_3$	27 Vol.% Isopentan 3,5 " "Isobutan 3,5 " "n-Butan	Universal Oil Prod. Co F.P. 823 595
n-Pentan	120° 120 Std 30 cm^3 $AlCl_3$-Butylbenzol-Doppelsalz/ 100 g Pentan	44 Gew.% n-Pentan 2 " " n-Butan 2 " " Propan 40 " "Isopentan 12 " "Isobutan	Bataafsche F.P. 852 114
91,5 Gew.% n- 8,5 " "Isopentan	20° 1,5 atm HCl-Druck 17 Std. 10 g $AlCl_3$/100 g	81 Gew.% n-Pentan 19 " " Isopentan +-butan (überwiegend Isopentan)	Bataafsche F.P. 854 936
	20° 5,5 atm HCl-Druck 17 Std	53 Gew.% Isoparaffine	" "
	20° 10,5 atm HCl-Druck 17 Std	90 Gew.% Isoparaffine	" "
Gemische enthaltend hauptsächlich n-Paraffine, höchstens 5% Aromaten, keine Olefine	38-290° 18-385 atm $AlCl_3$+HCl, HBr, CCl_4 CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl od. C_2H_5Br. Fe oder Fe-Oxyde wirken hemmend	Isoparaffine	Amer. Pat. Anm. 308 480 v. 9.12.39

TITLE PAGE

11. Druckl̈ose Dehydrierung von n-Butan mit Gasumwälzung.
Dehydrogenation of n-butane at atmospheric pressure with gas circulation.

Frame Nos. 490 - 495

Hochdruckversuche
Lu 558

6.Januar 1942 Dr/Fy

491

II

Drucklose Dehydrierung von n-Butan mit Gasumwälzung.

Zusammenfassung:

In einem 1 Ltr.-Ofen mit Al_2O_3-$K_2Cr_2O_7$-Katalysator wurde n-Butan bei Atmosphärendruck und etwa 540°C dehydriert, wobei die negative Reaktionswärme durch Heißgasumwälzung des etwa 20-40fachen der frisch durchgesetzten Gasmenge im Kontaktraum aufgebracht wurde.

Es wurde ein Butanumsatz bis zu 36% bezw. 31,8 % (ohne bezw. mit Abzug von 5 % Butylen im Frischbutan) erzielt. Die Selektivität des Umsatzes betrug 87-96,6 %. Zur Erzielung gleichen Umsatzes ist, wahrscheinlich infolge Temperaturabfalls im Kontakt, ein kleinerer Frischgasdurchsatz einzuhalten als ohne Gasumwälzung. Als Vergleichszahlen für die Dehydrierung von Normal-Butan seien folgende genannt:

Arbeitsweise	mit Gasumwälzung	ohne
Temperatur °C	530°	535°
Durchsatz C und C_4/ Ltr. Kontakt/Std.	250	500
% Umsatz		
ohne (=Gesamtolefine)	35 %	35 %
mit (=Neu- Olefine)	30 %	
Abzug des Butylens im Frischgas		
% Selektivität (= % Butylen auf umgesetztes Butan)	94	94

Obige Zahlen werden als Unterlagen für einen Verarbeitungsgang benutzt, der einen Vergleich von Anlage- und Betriebskosten mit dem bisherigen Verfahren ermöglichen wird.

19782

Durchführung der Versuche:

Für die Durchführung der Versuche stand eine für 600 atm gebaute Apparatur aus V2A mit eingebautem Motor und Kreisel zur Verfügung, die entsprechend umgebaut wurden. Die Apparatur ist in Abb.1 schematisch dargestellt. Das Kontaktbett hat einen Durchmesser von 150 mm und eine Länge von 60 mm, d.h. ca. 1 Ltr. Inhalt. Für die gewählte Kontaktkörnung von 4/8 mm errechnet sich nach den Eichmessungen eine Gebläseleistung von etwa 10 cbm/Std. Als Kontakt wurde ein Tonerde-Kaliumbichromat-Kontakt (8561) verwendet, der nach Kleinversuchen in 100 ccm-Öfen eine ähnliche Aktivität besitzt wie der in Oppau hergestellte Tonerde-Keliumbichromat-Kontakt der gleichen Zusammensetzung (8418), der bei früheren Versuchen ohne Gasumwälzung verwendet worden war (vgl. Zusammenstellung Dr.Reitz vom 15.9.1941, Nr. 192181). Die Versuche wurden mit 250 und 500 Ltr. Gas/Ltr.Kontakt/Std. durchgeführt, die mittleren Reaktionstemperaturen variierten zwischen 510 und 550°C. Nach 3- bis 4-stündiger Fahrperiode wurde der Kontakt im Ofen regeneriert. Das für die Versuche verwendete, mit $CaCl_2$ getrocknete technische n-Butan enthielt etwa 5 % n-Butylen. Es wurden sowohl die Umsätze ohne als auch mit Abzug dieses Betrages berechnet; bei der Berechnung der Selektivität aber wurde der schon vorhandene Gehalt an n-Butylen unberücksichtigt gelassen, indem angenommen wurde, dass die Geschwindigkeitskonstante der Spaltung von n-Butylen in der gleichen Grössenordnung liegt wie die von n-Butan. Die gesamten Versuchsergebnisse sind in Anlage 1 enthalten. Auf Kurvenblatt 1 ist der Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und die Selektivität in Abhängigkeit vom Umsatz graphisch aufgetragen. Zum Vergleich sind entsprechende Werte, die in einer früheren Versuchsreihe ohne Gasumwälzung erhalten wurden, miteingezeichnet.

Versuchsergebnisse:

Es wurden Umsätze zwischen 13,9 und 31,8 % bei Selektivitäten zwischen 87 und 96,8 % erhalten. Nach der ersten Regeneration war die Kontaktaktivität deutlich verbessert. Die geringe Kontaktaktivität nach der 4. und 5. Regeneration ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Regeneration infolge Versagens des Kreisels nicht vollständig durchgeführt wurde und die Reaktion undefiniert verlief.

- 3 -

Umsatz mit und ohne Gasumwälzung.

Aus Abbildung 1 des Kurvenblattes geht hervor, dass die erhaltenen Umsätze (bei Absug des schon vorhandenen 5 % n-Butylen) bezogen auf gleichen Durchsatz und gleiche Reaktionstemperatur schätzungsweise um etwa 5-10 % niedriger sind als ohne Gasumwälzung. Es kann angenommen werden, dass dieser Unterschied zum Teil dadurch bedingt ist, dass bei den Versuchen mit Gasumwälzung die Temperatur im Ofen abfiel, da die Wärme lediglich durch das umgewälzte Gas in den Reaktionsraum eingebracht wurde, während die Reaktionstemperatur bei den Versuchen ohne Gasumwälzung durch Aussenbeheizung des Ofens annähernd homogen gehalten wurde.

Selektivität mit und ohne Gasumwälzung:

Wie Abbildung 2 des Kurvenblattes zeigt, ist die Selektivität der Butandehydrierung, bezogen auf gleichen Umsatz bei den Versuchen ohne Gasumwälzung deutlich abhängig vom Gasdurchsatz, während dies bei den Versuchen ohne Gasumwälzung nur in geringem Maß der Fall ist. Bei den Versuchen mit Gasumwälzung werden bei einem Gasdurchsatz von 250 Ltr/Ltr/Std. die gleichen Selektivitäten (bezogen auf gleichen Umsatz) erhalten wie ohne, bei einem Gasdurchsatz von 500 Ltr/Ltr/Std. liegen sie um etwa 2-4 % tiefer. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich darauf, dass bezogen auf gleichen Umsatz der Temperaturabfall im Kontaktbett bei einem Gasdurchsatz von 250 Ltr/Ltr/Std. geringer ist als bei einem Gasdurchsatz von 500 Ltr/Ltr/Std.

Durch Unterteilung des Reaktionsraumes in mehrere Räume mit getrennter Gasumwälzung kann der Temperaturabfall im Kontaktbett auch bei hohen Gasdurchsätzen klein gehalten werden. Damit wird ein guter Umsatz und eine hohe Selektivität erzielt.

Gemeinsam mit
Dr. Reitz
Dr. Meier

gez. Nonnenmacher
Donath

2 Anlagen.

Anlage 1

Ofen 410

1000 com 8561 = 710 g Körnung /8 m

Datum 1941		9.12. 15-17 oo	9.12. 17-18 oo	11.12. 11-12 oo	11.12. 12-14 oo	11.12. 14-15 oo	13.12. 12-13 oo	
Temperatur °C	Ausgange-	530	530	535	530	530	540	5
Ltr.Frischgas Ltr/h	material	500	500	250	250	250	500	5
Ltr.Kreislaufgas/h		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1
Zahl der Regenerationen		0	0	1	1	1	2	2
Laufzeit Stunden		3			4		3	
% Unge sättigte nach Techn.Analyse		17,0	17,0	23	23	23	20,1	2
Podbielniak								
H_2	-	13,98	14,28	26,40	-	22,40	-	2
CH_4	-				-		-	
C_2H_4	-	3,36	2,42	4,60	-	3,20	-	3
C_2H_6	-	(kei-	keine	keine	-	keine	-	k
C_3H_6	-	ne	Unges.	Unges.	-	Unges.	-	U
C_3H_8	-	Unges.			-		-	
		mittl.	mittl.	mittl.	-	mittl.	-	m
		C: 1,55	C: 1,63	C: 1,49		C: 1,90		C
C_4H_8	5,0	16,84	17,10	24,30	-	24,40	-	2
$n\text{-}C_4H_{10}$	95,0	65,82	66,20	44,70	-	50,00	-	5
Gew.% C_4-Umsatz (Gesamtolefine)		21,6	21,5	36,8		34,1		30
Gew.% C_4-Umsatz (Neu-Olefine)		16,6	16,5	31,8	-	29,1	-	25
Vol.% Selektivität		92,7	94,5	93,3	-	94,2	-	93

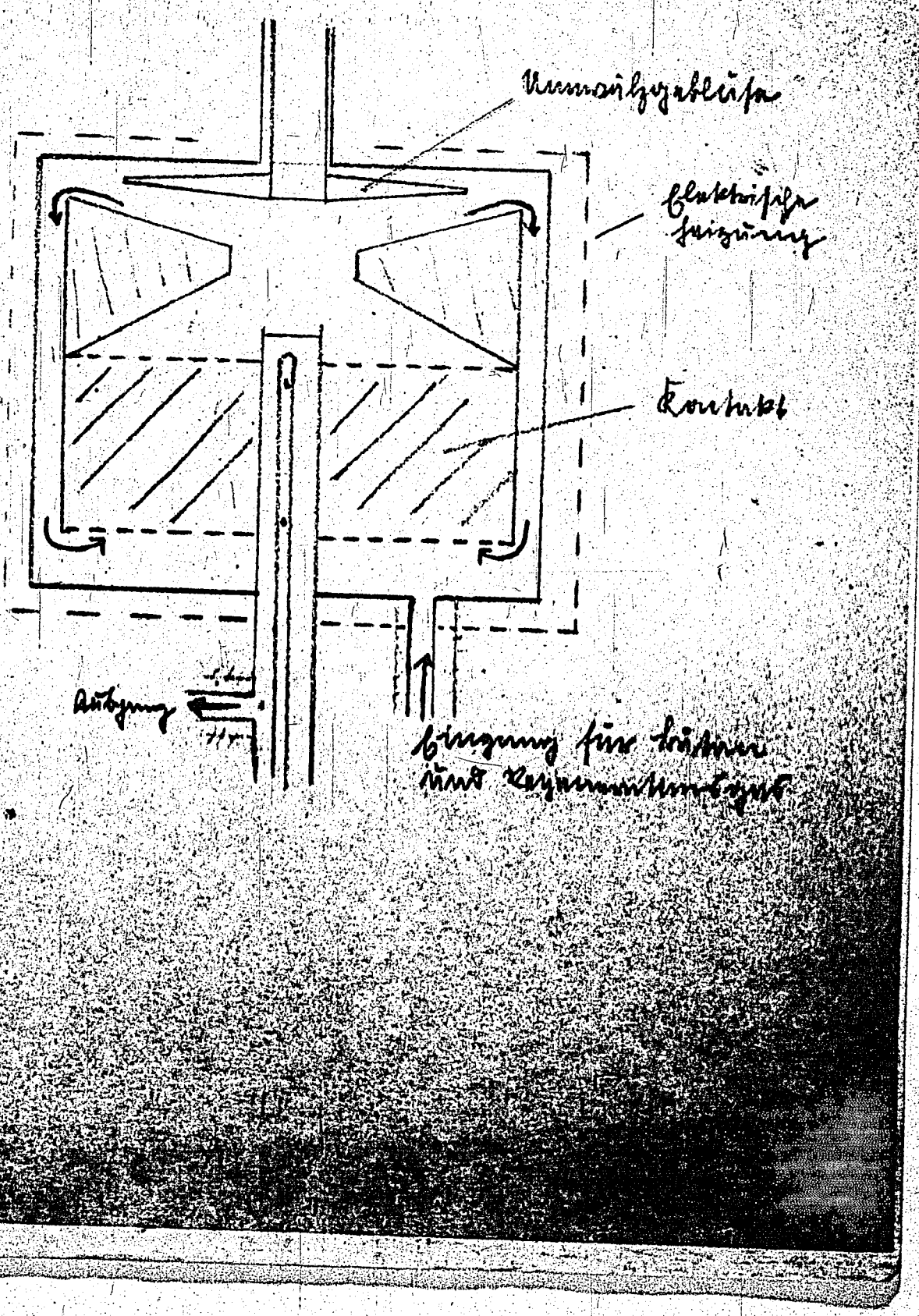
Anlage 1

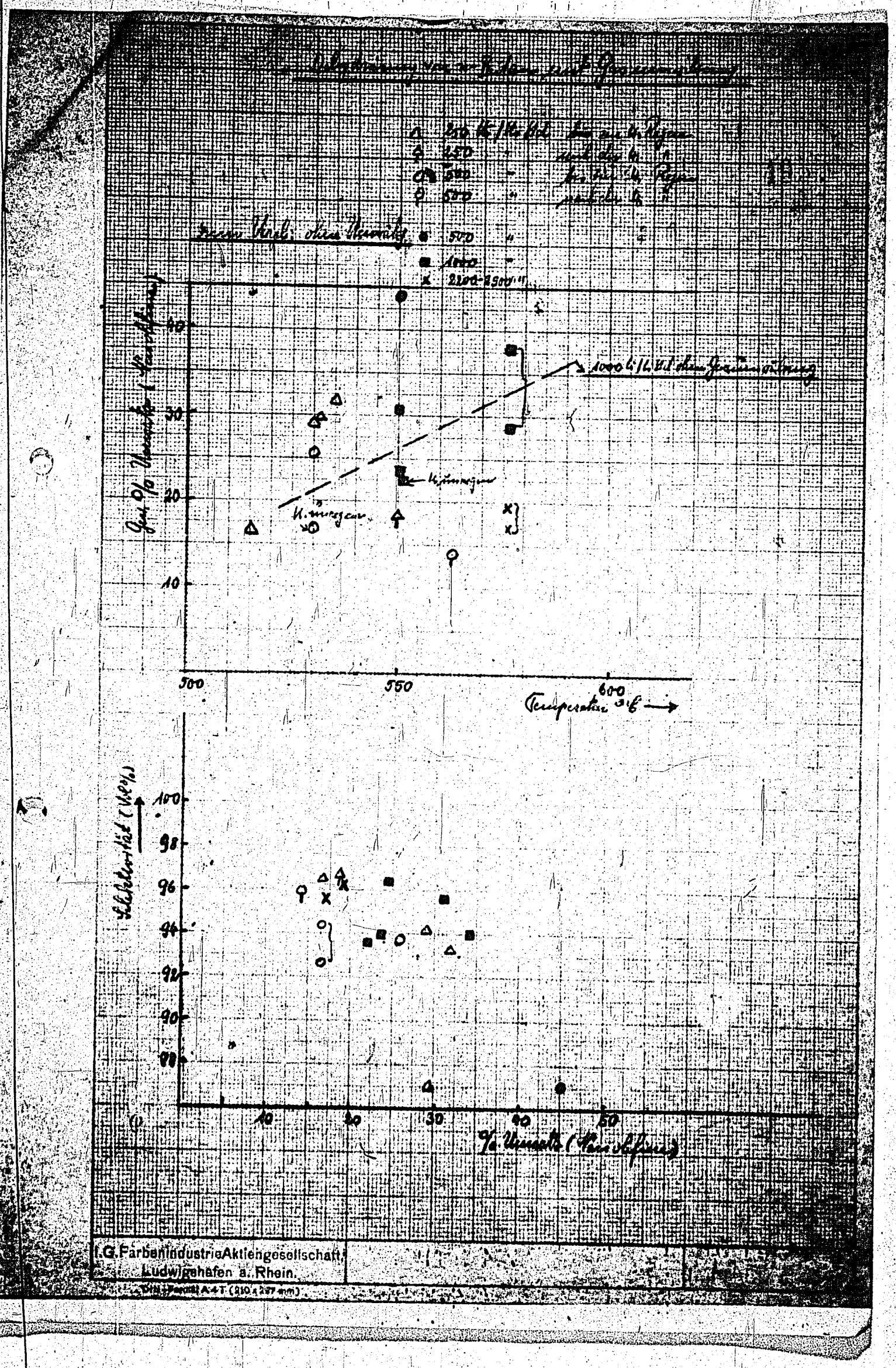
Ofen 410

8561 = 710 g Körnung /8 mm mit Umwälzung.

2.	11.12. 12-14	11.12. 14-15	13.12. 12-13	13.12. 13-15	14.12. 14-15	14.12. 15-17	14.12. 17-18	15.12. 20-21	15.12. 21-23	15.12. 23-0	16.12. 20-21	16.12. 21-23	16.12. 23-0
	530	530	540	530	530	510	515	563	554	555	550	550	550
	250	250	500	500	250	250	250	500	500	500	250	250	250
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
	4		3		4			4			4		
	23	23	20,1	21,0	22,2	16,6	17,4	15,4	13,6	13,2	28	23	20
			-	21,10	21,20	-	13,20	10,85	-	-	15,20	-	-
			-		5,89	-			-	-		-	-
			-	3,63	mittl.	-	1,37	1,71	-	-	1,32	-	-
			-	keine Unges.	C: 1,13	-	keine Unges.	keine Unges.	-	-	keine Unges.	-	-
	-		-		-	-			-	-		-	-
			-	mittl. C: 1,57	2,18	-	mittl. C: 1,77	mittl. C: 1,60	-	-	mittl. C: 2,04	-	-
	-		24,40	-	22,10	22,20	-	17,90	15,97	-	-	19,20	-	-
			50,00	-	53,17	48,53	-	67,53	71,47	-	-	64,28	-	-
				34,1		30,6	34,5		21,5	18,9			23,6	
	-			29,1	-	25,6	29,5	-	16,5	13,9	-	-	18,6	-	-
				94,2	-	93,8	87	-	96,6	96,0	-	-	96,8	

Apparatur für Trocknung und Entwässerung




Versuche ohne Verwässerung
500
1000
2100-3500
1000 g/l/h Gasraumgeschwindigkeit
Kühlung
Kühlung
Gehalt % Methanol
Temperatur °C
Selektivität (Vol%)
% Umsatz (Vol%)
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

TITLE PAGE

12. Drucklose n-Butanhydrierung mit Oppauer Kontakt.

Atmospheric n-butane hydrogenation with Oppau catalyst.

Frame Nos. 496 - 500

Hochdruckversuche
Lu 558

13 September 1941 Rtz/Kl

496

Druckloss n-Butandehydrierung mit Oppauer Kontakt.

(12)

Zusammenfassung.

In drucklosen Versuchen zur Dehydrierung von Normalbutan über fest angeordnetem Kontakt (von Dr. Conrad, Oppau) im 100-ccm-Ofen in 6-stündigen Zyklen werden folgende Zahlen erhalten: Bei 550 - 570° und Durchsätzen von 500 bis 2500 Lt/Lt Kontakt und Stunde Umsätze zwischen 18 und 45% bei einer Selektivität der Butylenbildung zwischen 86,5 und 91,2% und einer Koksbildung von etwa 1% bezogen auf durchgesetztes Butan. Zur Erzielung eines hohen prozentualen Umsatzes bei gleichzeitig guter Selektivität ist niedrigere Temperatur und kleinerer Durchsatz günstiger. Die Selektivität steigt mit dem Durchsatz, wobei aber der prozentuale Umsatz stark zurückgeht, sodaß die Butylenbildung pro Zeiteinheit etwa konstant bleibt.

Durchführung der Versuche.

Als Vergleichsversuche für die druckloss n-Butandehydrierung mit staubförmigem Kontakt, die zur Zeit in einer kleinen Versuchseinheit in Angriff genommen wird, wurden einige Versuche zur Butandehydrierung über fest angeordneten Kontakt ebenfalls druckloss im 100 ccm-Ofen durchgeführt. Als Kontakt wurde der Oppauer Tonerde-Bichromatkontakt verwendet. Die Gasmengen wurden zwischen 50 und 250 Lt (500 - 2500 Vol. Gas pro Vol.-Kontakt und Stunde) variiert, die Temperaturen zwischen 550 und 575°. Nach 6-stündiger Fahrperiode wurde der Kontakt

49218

im Ofen regeneriert. Das einer Druckflasche entnommene 100%ige Normalbutan wurde vor dem Ofen in einem $CaCl_2$-Turm vorgetrocknet. Die angehängte Tabelle enthält die Ergebnisse der Gasanalysen, die meist über 2 Stunden angehängt wurden. Zu jeder Analyse ist die mittlere Laufzeit des Versuches seit der Regeneration angegeben. Aus den Analysen wurden der Umsatz und die Selektivität in Gewichts-% berechnet in Abhängigkeit einmal von der Temperatur und einmal vom Gasdurchsatz graphisch aufgetragen. Unter Umsatz ist dabei verstanden: Summe der anfallenden gasförmigen Produkte ohne Butan (C_1 bis C_3KW-Stoffe, Butylen, Wasserstoff) durch Summe einschließlich nicht umgesetztes Butan; unter Selektivität: anfallende Butylenmenge durch Butylen + H_2 + C_1 bis C_3-KW-Stoffe. Die auf dem Kontakt gebildete Koksmenge wurde während der Regeneration bestimmt und in Gewichts-% des durchgesetzten Butans angegeben.

Ergebnis der Versuche.

Es wurden Umsätze zwischen 18 und 45% bei Selektivitäten zwischen 86,5 und 91,2 % gefunden. (Bei einem einmal gefundenen Wert der Selektivität von nur 76,7 % scheintes sich um eine analytische Fehlbestimmung zu handeln.) Von dem Versuch vor der ersten Regeneration abgesehen, bewegten sich die gefundenen Koksmengen zwischen 0,5 und 1,3 % mit einer herausfallenden Bestimmung von 3,2%. Der frische Kontakt gibt vor der ersten Regeneration einen etwas geringeren Umsatz, etwas schlechtere Selektivität und außerordentlich viel Koks (7,9%). Nach der ersten Regeneration schien der Kontakt besonders aktiv zu sein, während die Aktivität nach der zweiten und noch späteren Regeneration sehr gut reproduzierbar war. Um die mögliche Schädigung des Kontaktes durch Eisen festzustellen, wurde zu Beginn des vorletzten Versuches ein Teilstrom des Butans 1 Stunde lang über einen bei 0° gehaltenen Sättiger mit Eisencarbonyl geschickt. Während des anschließenden Versuches war keine Schädigung des Kontaktes festzustellen, wohl aber in einem weiteren Versuch nach Regeneration. Metallisches Eisen scheint danach nicht schädlich zu sein, wohl aber Eisenoxyd. Der Kontaktausbau zeigte einen gleichmäßigen Überzug von Eisenoxyd auf der Kontaktkörnern.

Kontaktabklingen: Während der 6-stündigen Versuche war ein Absinken des Umsatzes bei gleichzeitig geringem Rückgang der Selektivität zu beobachten, z.B. sank der Umsatz von der 1. bis zur 5. Stunde von 39 auf 30%, die Selektivität von 88 auf 86,5% und in einem Versuch mit geringerem Umsatz dieser von 19,5 auf 17,5%, die Selektivität dabei von 90,7 auf 90,0%.

Abhängigkeit von der Temperatur: Der Umsatz steigt mit der Temperatur an und zwar bei einem Durchsatz von 1000 Lt/Lt und Std. von im Mittel einer 6-stündigen Fahrperiode 24% bei 550° auf etwa 35% bei 576°. Gleichzeitig sinkt die Selektivität von etwa 90,5 auf etwa 88%.

Abhängigkeit vom Durchsatz: Der prozentuale Umsatz geht bei einer Steigerung des Durchsatzes in dem Maße zurück, daß die anfallende Butylenmenge nur sehr wenig ansteigt. Gleichzeitig steigt aber die Selektivität mit dem Durchsatz d.h. mit abnehmender Verweilzeit des Gases im Ofen. Das Butylen muß also möglichst rasch aus der heißen Zone entfernt werden, damit es nicht in Sekundärreaktionen weiter zerfällt.

Über die Abhängigkeit der Koksmenge von Temperatur und Durchsatz lassen sich aus den streuenden Daten keine eindeutigen Schlüsse ziehen.

Aus obigem folgt, daß man zur Erzielung eines hohen Umsatzes bei guter Selektivität eine möglichst niedrige Temperatur bei kleinem Durchsatz wählen, also eine geringe Leistung der Kontakteinheit in Kauf nehmen muß. Ist dagegen eine niedrige Butylenkonzentration im anfallenden Gasgemisch zulässig, so kann man bei höherer Temperatur und höherem Durchsatz bei ebenfalls guter Selektivität eine hohe Leistung erzielen.

Die hier gefundenen Zahlen sind etwas günstiger als früher von Leuna angegebene (vgl. Bericht Dr. Free v. 5.Jan.40), wobei die Selektivitäten etwa gleich, die Umsätze aber etwas niedriger waren.

gez. Reitz

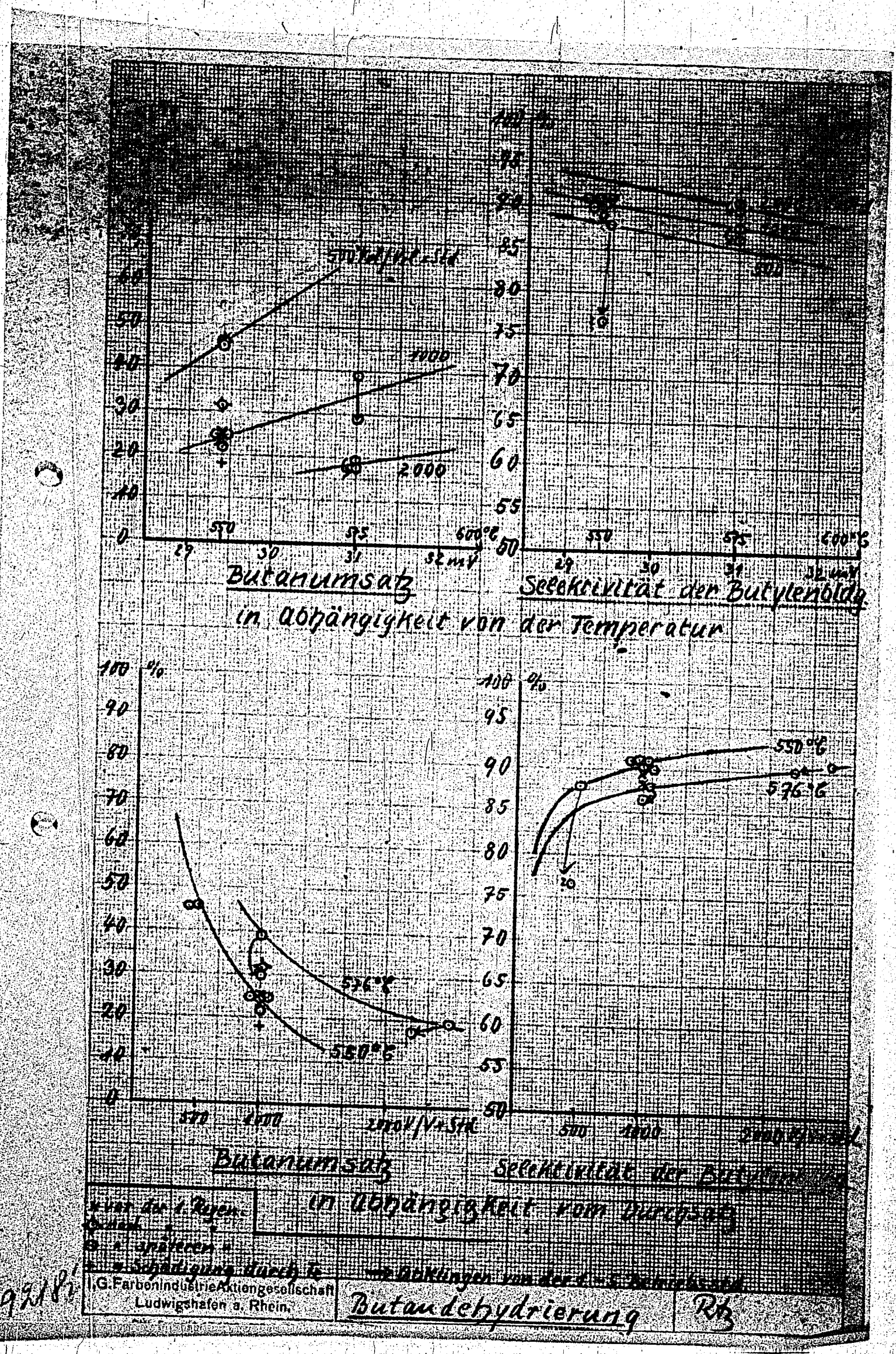
Gemeinsam mit

Dr. Donath
Dr. Honnemacher
Dr. Meier

Tabelle I

Drucklose Butandehydrierung mit Kontakt 8417 (100cc = 73g)

Datum 1941 (Ofen 303I)	22.8. 14h–15h	– 15h–16h	23.8. 13h–15h	24.8. 10h–12h	– 14h–16h	26.8. 5–7h	– 9–11h	26.8. 19h–21h	– 23–1h	28.8. 1530–1730h	30.8. 9–11h	1.9. 7–9h	2.9. 17–19h
Temperatur mV	29,4	–	–	–	–	31	–	–	–	29,4	–	–	–
Temperatur °C	550	–	–	–	–	576	–	–	–	550	–	–	–
Durchsatz Ltr.Gas/Ltr.	1000	–	–	500	450	1000	–	2500	2200	1000	–	900	1000
Kontaktperiode (Zahl d.Regenerationen)	0	–	1	2	–	3	–	4	–	5	6	7	8
Mittlere Laufzeit Regeneration Stdn.	½	1½	3	1	5	1	5	1	5	3	3	4	3
Vol.% C_1-KW-stoffe	2,8	2,8	1,25	2,45	2,3	2,1	2,05	0,2	0,3	0,3			
C_2 "	1,0	1,0	1,9	3,25	3,45	2,65	2,3	1,5	1,4	1,7	1,9	2,15	1,75
C_3 "					4,95								
Butan	58,5	56,6	51,5	37,2	36,9	42,5	52,3	67,9	69,5	59,8	55,9	58,6	70,8
Butylen	16,0	18,0	22,0	27,9	24,4	24,9	20,0	15,4	13,8	18,6	14,6	18,25	14,6
H_2	17,95	17,95	22,1	28,5	27,3	26,1	22,85	14,45	14,5	17,85	16,2	17,7	12,9
Gew.% Butanumsatz	23,0	25,0	31,4	45,2	45,4	39,1	29,9	19,45	17,6	24,8	21,8	24,8	18,0
" Butylen	20,3	22,4	28,3	39,7	34,9	34,4	25,9	17,65	15,8	22,6	19,7	22,6	16,4
" Selektivität	88,5	89,5	90,3	88,0	(76,7)	88,0	86,5	90,7	90,0	91,0	90,2	91,0	91,2
" Koks	7,9		1,0	1,3		0,58		1,0		3,2	0,75	–	0,5
Bemerkungen												Zu Beginn d.Ver. 40g $Fe(CO)_5$ zugefahren	


Butanumsatz
in Abhängigkeit von der Temperatur
Selektivität der Butylenbildg.
100 %
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
570
600°C
29
30
31
32 mV
1000
2000
550°C
576°C
95
85
75
65
55
Butanumsatz
Selektivität der Bu
in Abhängigkeit vom Durchsatz
Durchsatz
Ausbeute
Butandehydrierung

TITLE PAGE

13. Adsorption und Desorption.
Absorption and Desorption.

Frame Nos. 501 - 522

1 Durchschlag

501

Adsorption und Desorption

Vortrag auf der 1. Tagung der Arbeitsgemeinschaft „Analytische und präparative Feintrennung von Kohlenwasserstoffen" am 5.4.1940

von Kurt Peters

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

Notizen

502

Inhalt:

	Seite:
Einleitung	1
Reindarstellung von Gasen mit Hilfe der Desorptionsmethode	1-6
Ergebnisse von Adsorptionsmessungen mit reinen Gasen	6-10
1.) Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption	6-8
2.) Einfluss des Molekülbaues auf die Gasadsorption	8-10
Hinweise für die Praxis der Gastrennung	10-20
1.) Beladungsdichte	10-11
2.) Gleichmässigkeit der Beladung	11-12
3.) Sorptionsgeschwindigkeit	12-13
4.) Wärmeübertragung	13-14
5.) Die Spülgasmethode	14
6.) Praktische Trenntemperaturen	14-16
7.) Hilfsmethoden	16-17
8.) Spurenanalyse	17-18
9.) Kontinuierliche Trennverfahren	18-20
Schlussbemerkung	20-21
Literatur	22-23

Die Trennung von Gasen und Dämpfen mit Hilfe von Sorptionsmitteln ist ein an sich gelöstes Problem. Trotzdem hat die Arbeitsweise bisher für die analytische und präparative Feintrennung noch nicht die ausgedehnte Anwendung gefunden, die nach den damit erzielbaren ausgezeichneten Ergebnissen erwartet werden könnte.

Ein kurzer Überblick über praktische Erfahrungen und theoretische Erkenntnisse, die sich bei einer Reihe experimenteller Arbeiten über Adsorption und Desorption ergeben haben [x]), dürfte deshalb nützlich sein, um für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet die eine oder andere Anregung zu geben.

Reindarstellung von Gasen mit Hilfe der Desorptionsmethode.

Bei der Adsorption und Desorption handelt es sich um ziemlich komplizierte Vorgänge, deren nähere Kenntnis ihre Anwendung wesentlich erleichtern musste. Aus diesem Grunde wurden im Jahre 1928 Versuche in Angriff genommen, die zur Klärung der Adsorptionserscheinungen beitragen sollten. Um diese Gesetzmässigkeiten in ihrer klarsten und einfachsten Form und ungestört durch noch kompliziertere Vorgänge, wie sie z.B. in der Chemosorption bekannt sind, studieren zu können, wurden diese Versuche mit Edelgasen, insbesondere Argon, Krypton und Xenon, ausgeführt. Die Gesellschaft für Lindes Eis-

x) vgl. Literaturhinweise am Schluß

504

maschinen stellte für die Versuche je etwa 35 cm^3 90 %iges Krypton und Xenon zur Verfügung. Die Gase enthielten jeweils ca. 10 % des anderen Gases als Verunreinigung. Für die Adsorptionsversuche wurden diese Gase jedoch in reiner Form benötigt und die damals bekannten Anreicherungsverfahrungen erwiesen sich als unzulänglich, umsomehr als angesichts der kleinen verfügbaren Mengen und der Kostbarkeit des Materials (der Normalkubikzentimeter dieser Gase wurde damals mit ca. RM 30.- bewertet) eine verlustlose Trennung nötig erschien.

Auf Grund der Annahme, dass es für jedes beliebige Gas ein kritisches Temperaturgebiet geben müsste, unterhalb dessen das Gas z.B. an Aktivkohle oder einem anderen Adsorptionsmittel so fest adsorbiert ist, dass es praktisch nicht desorbiert werden kann, während die Desorption oberhalb dieser Temperatur möglich ist, wurde für die Trennung der Edelgase folgende Arbeitsweise angewendet [1]):

Ein Gemisch von Argon, Krypton und Xenon wurde bei Raumtemperatur mit soviel Aktivkohle in Berührung gebracht, dass je 10 cm^3 Gas nicht weniger als 1 g Kohle zur Anwendung kam. (Die Kohle war vorher bei 400°C im Vakuum entgast). Dann wurde d. Temperatur der Kohle allmählich auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, wobei das Gasgemisch vollständig adsorbiert wurde. Nun wurde unter fortgesetztem Pumpen mit einer Quecksilberdampfstrahl- und einer dahinter geschalteten Quecksilber-Hubpumpe [14]) die Temperatur des Aktivkohlegefässes langsam gesteigert und das abgepumpte Gas in Fraktionen aufge-

---

Fußnoten s. Literaturhinweise am Schluß

fangen. Es zeigte sich, dass die drei Komponenten des Gemisches auf diese Weise in absolut reiner Form erhalten wurden. Zwischen den Desorptionstemperaturen der einzelnen Fraktionen lagen Temperaturgebiete, in denen sich keine Spur Gas von der Aktivkohle desorbieren liess. Die Schmelzpunkte und Dampfdrucke des so dargestellten Kryptons und Xenons [2]) zeigten sehr grosse Abweichungen von den in der Literatur angegebenen Werten. Der gefundene Schmelzpunkt den Kryptons lag bei $-157^{o}C$ gegenüber der Literaturangabe von $-169^{o}C$ und der des Xenons bei $-112^{o}C$ gegenüber $-140^{o}C$ nach älteren Angaben. Einige Jahre später ausgeführte Präzisionsbestimmungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit reinem Krypton und Xenon haben aber bestätigt, dass die angegebenen Schmelzpunkte richtig bestimmt waren, die Trennmethode also tatsächlich sehr reine Gase geliefert hatte.

Die Trennmethode wurde in der gleichen Art häufig erprobt und funktionierte so gut, dass es möglich war, mit den erwähnten kleinen Mengen Krypton und Xenon zwei Jahre lang Versuche auszuführen, ohne dass Verluste eintraten.

Die Gastrennung durch Adsorption und nachfolgende Desorption ist in der soeben beschriebenen Form im Prinzip zur quantitativen Trennung beliebiger Gasgemische geeignet. Von Fall zu Fall wird die Arbeitsweise lediglich den speziellen Bedingungen anzupassen sein. So kann z.B. anstelle von Aktivkohle irgendein anderes Adsorptionsmittel z.B. Silicagel oder Tonerdegel verwendet werden und anstelle des beschriebenen Pumpenaggregates können die Fraktionen auch durch Aus-

frieren oder durch Adsorption abgesaugt werden u.s.w.

Ausser der Trennung von Edelgasen wurde auf die gleiche Weise auch die Reindarstellung verschiedener gasförmiger Kohlenwasserstoffe vorgenommen.[7]

Ergebnisse von Adsorptionsmessungen mit reinen Gasen.

Von den mit diesen Gasen ausgeführten Adsorptionsmessungen sind in vorliegendem Zusammenhang folgende Ergebnisse bemerkenswert:

1.) Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption. Die Adsorptionsisothermen der Edelgase sind in einem sehr weiten Temperaturbereich ober- und z.T. auch unterhalb der kritischen Temperatur bei Drucken bis zu etwa 100 mm Quecksilbersäule mit grosser Genauigkeit durch die Ostwaldsche Parabelgleichung der Adsorptionsisothermen darzustellen, die in der Schreibweise von Freundlich $a = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$ lautet.

Es wäre danach im Gegensatz zu der oben erwähnten Erfahrung zu erwarten, dass für p = o stets auch a = o wird, d.h. dass unabhängig von der Temperatur im Vakuum das gesamte adsorbierte Gas desorbiert. Es hat sich nun gezeigt, dass der Adsorptionskoeffizient α bei abnehmenden Temperaturen langsam grösser wird, um im Gebiet der kritischen Temperatur plötzlich sehr viel höhere und schnell ansteigende Werte anzunehmen. Dies ist bei allen Edelgasen in gleicher Weise der Fall, sodass man für alle Edelgase zu identischen Kurven der Temperaturabhängigkeit der Adsorption gelangt, wenn man die

Temperatur in Bruchteilen der kritischen Temperaturen der Gase ausdrückt [12]). Hand in Hand mit diesem enormen Anstieg der adsorbierten Gasmenge in der Nähe der kritischen Temperatur geht eine auffallende Abnahme der Desorptionsgeschwindigkeit oder eine Zunahme der Festigkeit der adsorptiven Bindung. Unterhalb einer bestimmten Temperatur, die in der Nähe der kritischen Temperatur liegt und die als kritische Sorptionstemperatur bezeichnet wurde, ist es unmöglich, auch bei tagelangem Pumpen im höchsten Vakuum nachweisbare Mengen Gas zu desorbieren.

Ein Übergang der Oberflächenadsorption zur Kapillarkondensation mag damit in Zusammenhang stehen.

Auf Grund dieser Beobachtung lässt sich für die Feintrennung beliebiger Gase die günstigste Trenntemperatur ungefähr voraussagen. Es ist jedoch zu bemerken, dass diese kritische Adsorptionstemperatur von der kritischen Temperatur des betreffenden Gases erhebliche Abweichungen zeigen kann. Sie ist von verschiedenen Faktoren, insbesondere von der Art des angewandten Adsorptionsmittels, von der Menge des adsorbierten Gases und von der Art und Menge gleichzeitig adsorbierter anderer Gase abhängig. Als Beispiel sei hier angeführt, dass Propan von einer Aktivkohle erst bei 0° vollständig desorbiert werden konnte, wenn es allein adsorbiert war, dass die Desorption jedoch schon bei -10 oder -20° erfolgte, wenn gleichzeitig verschiedene Mengen Butan adsorbiert waren.

Für die chemisch völlig indifferenten Edelgase hat

sich ergeben, dass die Adsorptionsgesetze sich, unter übereinstimmenden Zuständen betrachtet, für das Gebiet niedriger Drucke auf eine für alle Glieder der Reihe und einen sehr weiten Temperaturbereich gültige, sehr einfache Formel bringen lassen. Bei chemisch reaktionsfähigen Gasen sind dagegen die Adsorptionsgesetze offenbar wesentlich verwickelter.

2.) Einfluss des Molekülbaues auf die Gasadsorption. Es ist weniger die Masse als der Molekülbau der Gase, der die Adsorption beeinflusst. Methan und Krypton zeigen z.B. sowohl qualitativ wie auch quantitativ eine auffallende Ähnlichkeit in ihrem Adsorptionsverhalten, obwohl das Methanmolekül etwa fünfmal leichter ist als das Kryptonatom. Offenbar sind bei der Adsorption dieses einfachsten Kohlenwasserstoffmoleküls ausser den Kräften, die bei den Edelgasen die Adsorption bewirken, noch zusätzliche Kräfte wirksam, die bereits den Übergang von der reinen, mechanischen oder Edelgasadsorption zur Chemosorption bilden. Immerhin ist die Adsorption des Methans noch Edelgas-ähnlich, wie auch das Molekül selbst edelgasähnliche Struktur hat.

Bei den Kohlenwasserstoffen mit zwei und mehr C-Atomen werden die Verhältnisse noch komplizierter. Abgesehen davon, dass die Adsorptionsisothermen dieser Gase nicht mehr durch eine einfache Parabelgleichung darstellbar sind, wie die Adsorptionsisothermen der Edelgase und des Methans, zeigen sich hier auch auffallende Unterschiede in den Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes ist also bei den höheren Kohlenwasser-

stoffen nicht streng reversibel wie bei den Edelgasen und Verbindungen mit edelgasähnlicher Struktur. Diese Erscheinung kann mit der Annahme gedeutet werden, dass kompliziertere Moleküle am gleichen Adsorptionsmittel in verschiedenartiger Weise adsorbiert werden können [11].

Neben den mechanischen Kräften, die für die Edelgasadsorption verantwortlich zu machen sind, findet bei chemisch reaktionsfähigen Gasen offensichtlich auch eine starke Wechselwirkung zwischen den chemischen Kräften der Gasmoleküle und den adsorptiven Kräften der Oberfläche statt. Im bereits adsorbierten Zustand werden die chemischen Kräfte dieser Substanzen auch weiter in gewissem Grade wirksam bleiben und das Adsorptionsvermögen des betreffenden Adsorptionsmittels nicht nur verringern, sondern verändern und z.B. auch hinsichtlich seiner Selektivität beeinflussen.

An der grundsätzlichen Möglichkeit der Feintrennung von Gasen durch Adsorption und nachfolgende Desorption ändert sich durch diese Erscheinungen nichts. Man kann aber daran denken, sie systematisch z.B. zur Schaffung von Adsorptionsmitteln mit spezifischen Wirkungen auszunutzen, indem man die Adsorptionsmittel, bevor man sie zu bestimmten Trennungen benutzt, bis zu einem gewissen Grade mit anderen chemisch reaktionsfähigen Substanzen wie z.B. Halogenverbindungen, sauerstoff- oder stickstoffhaltigen oder ungesättigten organischen Verbindungen, oder Schwefeldioxyd u.s.w. belädt, oder derartige Substanzen zur Verdrängung gewisser bereits adsorbierter Substanzen benutzt. Schliesslich ist damit auch

die Möglichkeit gegeben, den Dampfdruck einer adsorbierten Substanz willkürlich zu beeinflussen bzw. ihre kritische Desorptionstemperatur zu verschieben.

Hinweise für die Praxis der Gastrennung.

1.) Beladungsdichte. Die Tatsache, dass sich die adsorptiven Eigenschaften eines Adsorptionsmittels mit zunehmender Beladung fortschreitend verändern, bewirkt, dass die Trennschärfe im allgemeinen umso besser ist, je grösser die angewandte Adsorptionsmittelmenge ist. Als allgemeine Richtlinie kann dabei gelten, dass bis zur Erreichung der monomolekularen Bedeckung durch die jeweils höhersiedende Gemischkomponente der Trennungseffekt in der Regel ausgezeichnet ist, wenn auch noch mit viel höheren Beladungen gute Trennungen erzielbar sind.

Je kleiner die zur Trennung angewandte Adsorptionsmittelmenge gewählt wird, desto kleiner wird die Lücke in der durchschrittenen Temperaturskala, in der kein Gas desorbiert, um schliesslich zu verschwinden. Statt der scharfen Gastrennung wird nur noch eine mehr oder weniger starke Anreicherung in den Fraktionen erhalten.

Um eine grosse Menge eines leichterflüchtigen Gases von einer kleinen Menge eines schwererflüchtigen zu trennen, werden viel geringere Mengen Adsorptionsmittel benötigt als zur Abtrennung kleiner Mengen niedrigsiedender von grossen Mengen höhersiedender Substanzen. Eine Vorfraktionierung durch Destillation ist in diesem Falle zweckmässig. Die Trennschärfe

bei zwei aufeinanderfolgenden Gliedern einer homologen Reihe z.B. Paraffin-Kohlenwasserstoffe, nimmt mit steigendem Molekulargewicht der Substanzen ab und verringert sich weiter bei Mischungen verschiedener Isomeren. Man erreicht aber auch in schwierigen Fällen wie z.B. bei der Trennung von Isotopen [10]) eine gute Trennung, wenn man ausser den bereits erwähnten Hinweisen noch folgendes sinngemäss zur Anwendung bringt:

2.) Gleichmässigkeit der Beladung. Von besonderer Bedeutung für eine scharfe Gastrennung ist eine gleichmässige Bedeckung der aktiven Oberfläche bei der Adsorption und eine gute Temperaturverteilung innerhalb des Adsorptionsmittels bei der Desorption. Wenn man die Adsorption so vornimmt, dass man das Adsorptionsmittel zuerst tief kühlt und dann mit dem Gasgemisch in Berührung bringt, so erhält man leicht eine ungleichmässige Beladung, die bei dem folgenden Trennversuch zu Misserfolgen führen kann. Gewisse Schichten des Adsorptionsmittels werden eine hohe Beladungsdichte aufweisen und weiter entfernte eine sehr geringe. Man wird also bei der Desorption auf diese Weise nur einen Bruchteil des Sorptionsmittels ausnützen können und eine grosse Menge Adsorptionsmittel kann sich dann bei der Desorption anscheinend wie eine relativ kleine sehr stark beladene Menge verhalten. Wenn man das Adsorptionsgefäss schon vor der Adsorption sehr tief kühlt, besteht ausserdem die Gefahr, dass die kondensierbaren Bestandteile des Gasgemisches sehr schnell an der Gefässwand ausgefroren werden, also gar nicht zur Adsorption gelangen. Bei

der dann folgenden langsamen Erwärmung können diese nicht adsorbierten schwerer flüchtigen Bestandteile zuerst auftauen und verdampfen und sich in den zuerst abgepumpten Fraktionen befinden, bevor die Desorption der leichter flüchtigen begonnen hat. Verfährt man dagegen in der oben bereits erwähnten Weise und bringt das Gasgemisch bei verhältnismässig hoher Temperatur mit dem Sorptionsmittel in Berührung und kühlt dann das ganze Gefäss allmählich ab, so werden alle Teile der vorhandenen aktiven Oberfläche gleichmässig beladen und bei der folgenden Desorption werden die einzelnen Bestandteile des Gasgemisches entsprechend gleichmässig und nacheinander desorbiert.

3.) Sorptionsgeschwindigkeit. Die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit wird, wie bereits erwähnt, im allgmeinen mit abnehmender Temperatur geringer, und unterhalb der kritischen Sorptionstemperatur erfolgt die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes ziemlich langsam. Bei gleicher Temperatur werden demnach aus einem Gasgemisch die höhersiedenden Anteile u.U. langsamer adsorbiert als die tiefersiedenden. Durch diese Erscheinung können deshalb dann Fehlschläge eintreten, wenn man vor Beginn der Desorption nicht genügend Zeit zur Beendigung der Adsorption verstreichen lässt. Wenn man höhermolekulare Gase, die in geringer Konzentration in einem niedrigmolekularen enthalten sind, durch Adsorption abtrennen will, indem man das Gas über das Adsorptionsmittel strömen lässt, ist deshalb darauf zu achten, dass die Verweilzeit genügend gross gewählt wird. Bei zu

besondere für katalytische Prozesse Anwendung finden.

5.) Die Spülgasmethode. Eine gute Wärmeübertragung kann auch erzielt werden, wenn man statt im Hochvakuum in strömendem Gas mit einem unter den betreffenden Bedingungen nicht oder nur wenig adsorbierbaren Hilfsgas von Atmosphärendruck, wie z.B. Wasserstoff, Stickstoff, Neon oder Helium desorbiert. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, dass man Hochvakuumapparaturen entbehren kann, für deren Verwendung in technischen Laboratorien vielfach Abneigungen bestehen. Durch das strömende Hilfsgas wird erreicht, dass die Desorption bei sehr geringen Partialdrucken der zu trennenden Gase erfolgt, ebenso wie bei der Desorption im Vakuum. Die Trennschärfe wird bei diesem Verfahren durch Adsorption des Hilfsgases kaum beeinträchtigt, wie dies z.B. bei den Verdrängungsmethoden, bei denen Wasserdampf oder Kohlendioxyd als Hilfsgas verwendet wird, der Fall ist. Um grosse Gasvolumina zu vermeiden, ist es zweckmässig, bei dieser Spülgasmethode ein begrenztes Volumen des Hilfsgases im Kreislauf durch das Adsorptionsgefäß über eine auswechselbare Tiefkühlfalle, zum Auffangen der einzelnen Desorptionsfraktionen, umzupumpen und dabei die Temperatur des Adsorptionsgefässes nach und nach solange zu erhöhen, bis die Desorption beendet ist.

6.) Praktische Trenntemperaturen. Die günstigsten Trenntemperaturen ergeben sich bei allmählicher Erhöhung der Temperatur des Adsorptionsgefässes von selbst. Im Übrigen ergeben sich aus den bekannten kritischen Temperaturen der Gase hinreichende Anhaltspunkte. Für die Trennung von Neon und

Helium [9]) oder für die Trennung der Wasserstoff-Isotopen [10]) muss man Temperaturen verwenden, die unterhalb -220°C liegen. Die quantitative Trennung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe durch Desorption erfolgt dagegen in dem sehr einfach zu handhabenden Temperaturgebiet von etwa -80 bis + 100°C.

Bei der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen ist insofern eine Vereinfachung des Trennverfahrens möglich als eine quantitative Trennung in die einzelnen Gemischkomponenten nicht erforderlich ist. Es genügt hier, die Trennung nur in Fraktionen vorzunehmen, deren jede nicht mehr als zwei gesättigte und zwei ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, weil solche einfachen Gemische nach anderen Methoden leicht zu analysieren sind. Man kann bei dieser Arbeitsweise besondere Thermostaten entbehren und das Verfahren so einrichten, dass nur Temperaturbäder Verwendung finden, die in den meisten Laboratorien leicht zugänglich sind, wie feste Kohlensäure, Eis-Kochsalzmischung, Eis und Wasserbäder verschiedener Temperaturen. Dass eine ausserordentlich genaue Analyse kompliziert zusammengesetzter Kohlenwasserstoffgemische auf diese Weise möglich ist, konnte durch zahlreiche Beleganalysen nachgewiesen werden [5 bis 8]). Aus diesen Arbeiten geht ferner hervor, dass die Desorptionsmethode auch ganz besonders als Mikromethode geeignet ist.

Die Analyse der in einer Steinkohle des Kohlenbergwerkes Minden neben etwas Benzin enthaltenen gasförmigen höheren Kohlenwasserstoffe konnte z.B. schon im Jahre 1932, als nur geringe Erfahrungen vorlagen, mit Hilfe der

Desorptionsmethode exakt durchgeführt werden, obwohl in den kleinen aus der Kohle durch Mahlen im Vakuum gewonnenen Gasproben nur 1,8 Vol.% Pentan und 1,4 Vol.% Hexan enthalten war [5].

Die Grösse der für die Analyse erforderlichen Gasproben richtet sich im Übrigen in erster Linie nach den physikalischen und chemischen Hilfsmethoden, die zur Kontrolle des Desorptionsverlaufes und zur Gewinnung und Identifizierung der einzelnen Desorptionsfraktionen angewandt werden.

7.) Hilfsmethoden. Die Desorption lässt man, sofern kein Hilfsgasstrom verwendet wird, in einem Raum von möglichst hohem Vakuum erfolgen. Ist die angewandte Gasmenge genügend klein bzw. der Vakuumraum genügend gross, so kann das Fortschreiten der Desorption ebenso wie die Volumenmessung der Fraktionen durch Druckmessung erfolgen [13]. Jede einzelne Fraktion kann aus diesem Vakuumraum anschliessend durch Absaugen oder Ausfrieren gesammelt werden. Beim Absaugen mit Hilfe einer Vakuumpumpe kann die Messung der Fraktionen volumetrisch erfolgen.

Zur Identifizierung bzw. Analyse der einzelnen Fraktionen sind alle Methoden anwendbar, die auch sonst bei der Analyse von Gasen Verwendung finden können, wie die Molekulargewichts- oder Dichtebestimmung mit der Schwebewaage [1, 7], die Spektralanalyse [13], die Absorptions- und Verbrennungsanalyse [7, 8], Dampfdruckmessungen [7], ferner:

Wärmeleitfähigkeitsmessungen, Schmelzpunktsbestimmungen, Messung des Lichtbrechungsvermögens u.s.w.

Bei der Reindarstellung von Gasen kommt es häufig nicht darauf an,100 %ige Ausbeuten zu erhalten. Man kommt in solchen Fällen schnell zum Ziel, wenn man das nach chemischen Methoden oder durch Destillation roh vorgereinigte Gas durch Desorption in drei Fraktionen zerlegt, von denen man die klein gehaltenen Anfangs- und Endfraktionen, die die gesamten Verunreinigungen enthalten, verwirft. Wenn die Mittelfraktion den Ansprüchen an Reinheit nach einmaliger Desorption nicht genügt, so führt eine Wiederholung sicher zum Ziel. Auch zur Abtrennung letzter Spuren von Verunreinigungen aus Gasen, die nach anderen Methoden dargestellt sind, hat sich die Desorptionsmethode oft sehr gut bewährt.

8.) Spurenanalyse. Besonders geeignet ist die Adsorptions- und Desorptionsmethode auch zur Spurenanalyse. Wenn es sich darum handelt, sehr geringe Mengen einer höhersiedenden Substanz quantitativ zu erfassen, so genügt eine sehr geringe Adsorptionsmittelmenge zur quantitativen Abtrennung durch Adsorption. Voraussetzung für das Gelingen einer solchen Analyse ist lediglich die richtige Wahl der Adsorptionstemperatur und die Anwendung genügend langer Verweilzeiten für die Adsorption. Wenn es sich um sehr kleine Mengen von Verunreinigungen handelt, wie z.B. um Spuren von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, von Acetylen oder höheren Kohlenwasserstoffen, organischen Dämpfen u.s.w. in Luft oder in technischen Gasen, so wird bei Atmosphärendruck mit relativ geringen

Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die Adsorption unter Druck vornehmen kann oder wenn die Möglichkeit besteht, die betreffenden Gase teilweise zu verflüssigen. Auch aus verflüssigten Gasen erfolgt die Adsorption kleiner Mengen höhersiedender Anteile quantitativ. Wie klein die Mengen sind, die sich auf diese Weise erfassen lassen, zeigt folgender Versuch mit Radiumemanation, deren Verbleib mit grosser Genauigkeit elektroskopisch messend verfolgt wurde: Eine kleine Menge Radiumemanation wurde in 2 Liter flüssiger Luft gelöst und dann wurde in das Gefäß ein mit einigen Gramm Silicagel gefülltes Drahtnetzkörbchen eingehängt. Nach einigen Stunden war die Radiumemanation quantitativ am Silicagel adsorbiert. Die Konzentration der Emanation in der Luft betrug in diesem Fall 1 : 100 Milliarden. Auf die gleiche Weise war es möglich, aus flüssiger Luft im Laufe der Zeit beträchtliche Mengen Krypton und Xenon zu gewinnen, indem in Behälter mit flüssiger Luft jeweils vor ihrer Verwendung für Kühlzwecke im Laboratorium für einige Zeit ein Körbchen mit Silicagel eingehängt wurde.

9.) Kontinuierliche Trennverfahren. Wenn durch ein mit einem Adsorptionsmittel gefülltes Gefäss eine bestimmte Menge eines Gasgemisches hindurchgeleitet worden ist, so befinden sich in den verschiedenen Schichten des Adsorptionsmittels in Richtung von der Gaseintrittsstelle zum Gasausgang zuerst die schwereren und am Ende die leichteren Gemischkomponenten stark angereichert vor, ähnlich wie bei der chromatographischen Analyse die einzelnen Gemischbestandteile in Ringen zu

erkennen. Unterteilt man den Adsorptionsraum in geeigneter Weise in mehrere hintereinandergeschaltete Gefässe, so gelingt es leicht, das Gemisch in einem Arbeitsgang so zu zerlegen, dass sich in jedem Gefäss ein Konzentrat je einer Gemischkomponente befindet. Bei weiterem Durchleiten des Gemisches würden sich diese verschiedenen Zonen nach dem Verdrängungsprinzip immer mehr nach dem Ausgang verschieben, bis dort schliesslich der Durchbruch auch der schwersten Komponente erfolgen würde.

Für die kontinuierliche Gewinnung aller Gemischbestandteile in relativ hoher Konzentration lässt sich diese bekannte Erscheinung ausnutzen, indem man mit bewegtem Adsorptionsmittel arbeitet. Man benutzt zu diesem Zweck Schleusenvorrichtungen, wie sie in der Technik bereits bei verschiedenen Verfahren für körniges Gut verwendet werden, das sich im Laufe einer chemischen Operation nach und nach verändert. Bei der Anwendung dieses Prinzips auf die Gastrennung durch Adsorption wird zweckmässigerweise eine Reihe hintereinandergeschalteter solcher Schleusenapparate verwendet, durch die das Gasgemisch ohne Unterbrechung hindurchströmt. Jedes dieser Gefässe wird für sich an einem Ende durch eine Schleuse mit frischem Adsorptionsmittel beschickt, während am anderen Ende ebenfalls durch eine Schleusenvorrichtung aus jedem Adsorber das Adsorbat je einer Gemischkomponente abgezogen und für sich einer Desorptionseinrichtung zugeführt wird. Diese Anordnung ermöglichst es, jeden einzelnen Adsorptionsbehälter mittel auf einer anderen

für den betreffenden Gemischbestandteil optimalen Temperatur zu halten und die Höhe des Adsorptionsmitteldurchsatzes der jeweiligen Gemischzusammensetzung derart anzupassen, dass die Durchbruchsstellen der einzelnen Gasbestandteile sich jeweils am Ende der betreffenden Adsorber befinden. Wenn in einer Operation sofort sehr reine Adsorbate erhalten werden sollen, so können auch Zwischenadsorber eingeschaltet werden, in die man die Durchbruchszonen verlegt. In den verschiedenen Adsorbern können bei einer derartigen Arbeitsweise auch verschiedene, jeweils selektiv wirkende Adsorptionsmittel Anwendung finden.

Schlussbemerkung.

Wenn auch, wie eingangs erwähnt, das Problem der Gastrennung durch Adsorption und Desorption im Prinzip als gelöst bezeichnet werden kann, so zeigen die angeführten Versuchsergebnisse und Überlegungen doch, dass auf diesem Gebiet noch viele Fragen zu klären sind und dass die praktische Anwendung von Adsorptionsmitteln zur Feintrennung von Kohlenwasserstoffen noch im Anfangsstadium steht. Um nur einige wenige Probleme zu nennen, sei erwähnt, dass die Anwendung der Methode zur Trennung höherer Kohlenwasserstoffe z.B. im Siedebereich der Benzine, insbesondere die Trennung isomerer Paraffine, abgesehen von der Trennung von Normal- und Isobutan, noch gar nicht bearbeitet ist. Ein eingehendes Studium des Einflusses des Molekülbaues der adsorbierten

Substanzen und der Struktur der Adsorptionsmittel auf die Adsorption, sowie die Untersuchung der Gemischadsorption verspricht ebenfalls Ergebnisse, die nicht nur von theoretischem Interesse sind, sondern besonders hinsichtlich der Auffindung selektiver Adsorptionsmittel aussichtsreich erscheinen.

Literatur.

1.) K. Peters und K. Weil, Adsorptionsversuche mit schwerer Edelgasen. Z. physikal.Chem. A 148, 1-26 (1930).

2.) K. Peters und K. Weil, Schmelzpunkte und Dampfdrucke von Krypton und Xenon. Z.physikal.Chem. A 148 27-35 (1930)

3.) K. Peters und K. Weil. Zur Kenntnis der Gastrennung durch Adsorption an Kohle. Z.f.angew.Chem. 43 608-612 (1930)

4.) K. Peters und K. Weil. Verfahren zur Trennung von Edelgasgemischen durch Adsorption und Austreiben mittels bzw. aus Adsorptionsmitteln, D.R.P. 528 676 vom 8.1.1930. Ausgegeben am 2.7.1931.

5.) F. Fischer, K. Peters und A. Warnecke. Über die in den Kohlen eingeschlossenen Gase. Brennstoff-Chemie 13, 209-216 (1932).

6.) K. Peters und A. Warnecke. Physikalische und chemische Untersuchungen über Flözgase. Glückauf 69, 1181/90, 1210/1213 (1933).

7.) K. Peters und W. Lohmar. Quantitative Trennung und Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption im Vakuum. Z.f.angew.Chem. 50, 40 (1937). Beiheft Nr. 25 der Zeitschr. d. V.D.Ch.

8.) K. Peters und W. Lohmar. Totalanalyse technischer Kohlenwasserstoffgase mit Hilfe der Desorptionsmethode. Brennstoff-Chemie 18, 41-47 (1937).

9.) K. Peters. Quantitative Trennung von Neon und Helium. Z. f. physikal. Chem (A) 180, 44-50 (1937).

10.) K. Peters und W. Lohmar. Über die quantitative Trennung der Wasserstoff-Isotopen durch fraktionierte Desorption. Z.f.physikal. Chem (A) 180, 51-57 (1937).

11.) K. Peters und W. Lohmar. Zusammenhänge zwischen Sorption von Gasen und ihrem Molekülbau. Z. f. physikal. Chem. (A) 180, 58-78 (1937).

12.) K. Peters. Übereinstimmende Zustände der Gasadsorption. Z. f. physikal. Chem. (A) 180, 79-91 (1937).

13.) K. Peters. Technische Edelgasanalyse. Chemische Fabrik 10, 371 (1937).

14.) K. Peters. Eine zweckmässige Anordnung von Vakuumpumpen. Die Chemische Fabrik 10, 292 (1937).

TITLE PAGE

V. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on catalytic theories and gas phase catalysts. Files of Dr. Peters. Folder No: S-33/I-B-7.

1. Molybdän als Beschleuniger.
Molybdenum as accelerator.

Frame Nos. 523 - 524

Hochdruckversuche
Lu 558

J 1 523 1 Durchschlag

27. Mai 1943 Gth/E.

Auszug aus gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Band 11, Abhandlungen 24,25 und 26, S.216 - 245
Band 12, Abhandlungen 18 und 19, S. 183 - 204
hinsichtlich der Verwendung vom Molybdän als Beschleuniger.

I. Band 11, Abhandlung 24 - Literaturzusammenstellung (1)
1931-1933 über die Reduktion der Phenole - A.I.Petrick.

Vf. teilt die verwendeten Katalysatoren in zwei Gruppen, vorwiegend hydrierende (I) und vorwiegend wasserabspaltende (II) ein. Zu I gehören die Oxyde und Sulfide des Ni, Co und Fe, zu II neben Al_2O_3, ThO_2 und ZnO vor allem die Oxyde der Metalle der 6. Gruppe: Cr, Mo, W und U, z.T. auch ihre Sulfide. Am besten geeignet ist Mo, aber auch hier sind höhere H_2-Drucke erforderlich. Teilweise tritt dabei Hydrierung zu Naphtenen-KW-Stoffen ein, aber in geringerem Maße als bei I.

II. Band 11, Abhandlung 25 - Über die katalytische Reduktion von Teer-
1931-1933 phenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen.

Franz Fischer, Th.Bahr und A.I.Petrick.

Mit MoO_3 läßt sich bereits unter 330°C die Bildung von Toluol aus Kresol beim drucklosen Überleiten von Kresol + H_2 feststellen. Die Kontaktaktivität klingt infolge von Kondensationsnebenreaktionen ab. Der Kontakt ist durch Abbrennen regenerierbar. Abspaltung von Alkylresten tritt nicht ein, Hydrierung zu Naphtenen nur in untergeordnetem Maße. Dioxyverbindungen werden stufenweise reduziert. Mit technischen Phenolmischungen wurde die auf Grund der Versuche mit reinen Verbindungen erwarteten Ergebnisse erhalten. Bei Anwendung von Drucken über 20 atm tritt die Hydrierreaktion zu Naphtenen mehr hervor.

III. Band 11, Abhandlung 26 - Über die katalytische Reduktion von Teer-
phenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen II.

Th.Bahr und A.I.Petrick.

Inhaltlich identisch mit Abhandlung 25, ausführliche Originalarbeit. An reinen Phenolen wurden benutzt: Phenol, o-,m-,p-Kresol, Dioxybenzole, α- und β-Naphthol; an technischen Substanzen: Trikresol, hochsiedende Phenole und phenolhaltige Teeröle. Die Apparatur wird anhand von Abbildungen erläutert. Die Herstellung des

Molybdänoxydkontaktes bzw. von Träger- und Mehrstoffkontakten wird ausführlich beschrieben, ferner das Verhalten des Molybdänoxydkontaktes bei der Reaktion, sein Unwirksamwerden und die Regenerierung. Das Nachlassen der Kontaktaktivität wird auf Reduktion des hochwirksamen MoO_3 zu katalytisch unwirksamem MoO_2 zurückgeführt.

IV. Band 12, Abhandlung 18 - Über die katalytische Reduktion von Kresolphenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen III.

Th. Bahr und K. Wiedeking.

Die Abhandlung umfasst drucklose Versuche über die Verwendbarkeit verschiedener Katalysatoren zur drucklosen Phenolreduktion, im einzelnen Molybdänoxyd, Vanadinoxyd, Fe-Cu und sonstige und die Eignung technischer Gase für die Phenolreduktion. Durch Schmelzen des MoO_3 erhält man einen Katalysator, der eine größere Haltbarkeit besitzt als das bei niedriger Temperatur hergestellte pulverförmige MoO_3 und der gleichzeitig aus Kresol ein reineres Toluol ergibt. Dies wird auf schwierigere Reduzierbarkeit des geschmolzenen MoO_3 zu MoO_2 zurückgeführt.

V. Band 12, Abhandlung 19 - Die Gewinnung reiner Benzolkohlenwasserstoffe aus Phenolen. - Th. Bahr.

Kr. reduzierte Kresol bei 10-30 atm über MoO_3 mit verdünntem H_2 bzw. mit CO-H_2-Mischungen und über Fe-Cu mit H_2 bei 400 - 450°C. Im Anfall fanden sich neben aromatischen Kohlenwasserstoffen fast ausschließlich Olefine, so daß durch Raffination ohne Schwierigkeiten reine aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten wurden.

gez. Günther