

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtien

006402

Oberhausen-Holtien, den 26. 6. 1944
~~1944~~

Herrn Direktor Dr. H a g e m a n n

Sekretariat Hg.
Empfänger: 322.6.44 A
LS. Nr.: 9131
Bearbeiter: M

Betrifft: Heißraffination von Kreislaufbenzolin.

In der Anlage überreichte ich Ihnen den Auszug aus zwei Werken, aus dem ersichtlich ist, was in der Literatur etwa bis 1938 über die Anwendung von Dehydratationskatalysatoren bekannt geworden ist.

Plan

006403
000000

Oberhausen-Holten, den 13. Juni 1944
Cl/Se.

Literatur zur Dehydratisierung von Alkoholen

- 1) Auszug aus: Die Katalyse in der angewandten Chemie von T.P. Hilditsch, 1932. Es handelt sich also um ältere Literaturangaben.

S. 173. Sabatier hat über die dehydratisierende und dehydrierende Wirkung vieler Metalloxyde gearbeitet. Es steht fest, daß Äthylalkohol entweder in Äthylen und Wasser oder in Acetaldehyd und Wasserstoff gespalten wird. In der nachfolgenden Tabelle ist eine Umsetzungstemperatur von 340 - 350° zugrundegelegt:

<u>Formel</u>	<u>% C₂H₄</u>	<u>cm³/Minute</u>
ThO ₂	100	31
Al ₂ O ₃	98,5	21
W ₂ O ₅ <i>slow</i>	98,5	57
Cr ₂ O ₃	91	4,2
SiO ₂	84	0,9
TiO ₂	63	7,0
ZrO ₂	45	1,0
UO ₂	24	14
Fe ₂ O ₃	14	32
V ₂ O ₃	9	14
ZnO	5	6
SnO	0	45
Mn ₃ O ₄	0	12
CdO	0	11,2
MgO	0	Spuren

Nach dieser Tabelle sind die Oxyde des Thoriums, Aluminiums, Wolframs und zur Not des Chroms wasserentziehende Katalysatoren, während die Mehrzahl der sonst genannten Oxyde beide Spaltungsreaktionen fördert. Die Oxyde des Zinks, Zinns, Cadmiums und Mangans sind nur als dehydrierende Katalysatoren wirksam. Bei SiO₂, Al₂O₃ und ThO₂ ist die Wirkung abhängig von der Bildung einer aktiven Oberfläche. Ihre technische Anwendung ist nicht bekannt. Für die Darstellung von Äthylen aus Alkohol verwendet man in der Technik besser H₂SO₄ oder H₃PO₄. Man stellt die Oxyde durch Fällung aus der Lösung des Nitrates oder durch vorsichtiges Kalzinieren des Nitrates her. Ausgangsmaterial für das Aluminium sind anorganische Salze, Acetate oder Alkoholate.

Bei Temperaturen zwischen 330 und 450° wird der Äthylalkohol in Gegenwart zweckmäßig vorbehandelter Oxyde des Thoriums, Aluminiums und Siliciums fast quantitativ in Äthylen und Was-

b.w.

6404A

~~000001~~

ser gespalten. ThO_2 ist unter den Arbeitsbedingungen das aktivste und auch geeignetste Oxyd. Dann folgt das Al_2O_3 , das aus Gründen der Billigkeit bevorzugt eingesetzt wird. Nach Sprent, J. Soc. chem. Ind., 32, 171, 1913, ist die Nettoausbeute an Äthylen nach dem Al_2O_3 -Prozeß bei 360° am höchsten. Oberhalb dieser Temperatur spaltet das Äthylen weiter auf; ferner unterliegt der Tonerdekontakt einer physikalischen Zustandsänderung, die einen allmählichen Abfall der Oberflächenaktivität zur Folge hat.

V403A

~~000001~~

ser gespalten. ThO_2 ist unter den Arbeitsbedingungen das aktivste und auch geeignetste Oxyd. Dann folgt das Al_2O_3 , das aus Gründen der Billigkeit bevorzugt eingesetzt wird. Nach Sprent, J. Soc. chem. Ind., 32, 171, 1913, ist die Nettoausbeute an Äthylen nach dem Al_2O_3 -Prozeß bei 360° am höchsten. Oberhalb dieser Temperatur spaltet das Äthylen weiter auf; ferner unterliegt der Tonerdekontakt einer physikalischen Zustandsänderung, die einen allmählichen Abfall der Oberflächenaktivität zur Folge hat.

21.

II.

Franz Krczil:

Technische Adsorptionsstoffe in der KontaktkatalyseS. 567. Wasserabspaltung aus Alkoholen.

Die Dehydratation erfolgt sowohl bei ein- und mehrwertigen, gesättigten und ungesättigten, als auch bei cyclischen Alkoholen. Die Reaktion verläuft bei gesättigten Alkoholen stets in zwei Stufen. Aus zwei Molekülen wird zunächst ein Molekül Wasser unter Bildung von Äther abgegeben, dann tritt in der zweiten Stufe ein zweites Wassermolekül aus unter Bildung der entsprechenden Olefine. Katalysatoren sind in erster Linie Aluminiumoxyd oder Aluminiumsilikat. Die Lenkung der Wasserabspaltung im Sinne der Bildung von Äther oder Olefinen wird in Gegenwart ein und desselben Kontaktes durch die Wahl der Reaktionstemperatur herbeigeführt. Arbeitet man bei niedrigerer Temperatur, so bleibt die H₂O-Abspaltung bei der Bildung von Äther stehen, während bei höheren Temperaturen die Umsetzung bis zur ausschließlichen Bildung von Olefinen führt. Bei Tonerde, die unterhalb Rotglut erhitzt war, werden bei 240 - 260° 83,5 % Äther aus Äthylalkohol gewonnen. Ein durch stärkeres Glühen in Alkalien oder Schwefelsäure unlöslich gewordenen Aluminiumoxyd verliert die Fähigkeit überhaupt, aus Alkoholen Wasser abzuspalten. Günstig ist eine milde Kalzinierung des Aluminiumhydroxydes bei 350 - 400°. Alkali-gehalt stört die Ätherausbeute. Ein weiterer wirksamer Kontakt ist die sogenannte "japanisch saure Erde". Bei niedrigeren Temperaturen werden aus primären Alkoholen der Fettreihe vornehmlich Äther gebildet, während bei höheren Temperaturen die Wasserabspaltung bis zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe weitergeht. Auf S. 571 sind als Katalysatoren aufgeführt: aktivierte Bleicherden bzw. mit Säure aufgeschlossene aktivierte Tone, Kaoline, Kieselsäurehydrat.

Für die Darstellung von Olefinen kann man neben Aluminiumoxyd und Aluminiumsilikat auch Kieselsäure, aktive Kohle oder auf letzterer niedergeschlagene Katalysatoren verwenden. Die Brauchbarkeit von glühendem Ton ist bereits 1795 bekannt geworden. Äthylalkohol

spaltet man beispielsweise über Kaolin bei 370° , Amylalkohol über Aluminiumsilikat bei $340 - 350^{\circ}$ auf. Kieselsäure, die aus Natriumsilikat gewonnen wurde, ist besonders aktiv, wenn sie bei gelinder Hitze getrocknet wurde. Wurde dieser Kontakt bei lebhafter Rotglut geglüht, so setzte die Reaktion statt bei 280° erst bei 340° ein, nach sechsstündiger Glühdauer sogar erst bei 390° .

Aluminiumoxyd dehydratisiert Äthylalkohol schon bei $280 - 308^{\circ}$ (S. 573), die höheren Homologen des Äthylalkohols brauchen bei Al_2O_3 auch im allgemeinen 350° . Die katalytische Wirksamkeit des Al_2O_3 ist abhängig von der Herstellungsweise. Diejenige Form gibt die besten Ausbeuten, die die kleinsten molekularen Poren besitzt. Besonders günstig ist eine Fällung aus Natriumaluminat mit Salzsäure bzw. eine solche aus Aluminiumsulfat mit Ammoniak. Nach Mittasch eignet sich auch glasige Tonerde. Mit sinkendem Wassergehalt des Tonerdekontaktes steigt die Menge des bei der Aufspaltung des Äthylalkohols gebildeten Äthylens.

Als optimale Temperatur wird für gesättigte Alkohole mehrfach die Temperaturspanne $340 - 370^{\circ}$ angegeben. Die katalytische Aktivität von Tonerde kann durch Zusätze entweder herabgesetzt oder erhöht werden. Im ersteren Sinne wirken Natriumsalze, im letzteren Sinne geringe Zuschläge von Schwermetalloxyden der 1., 6., 7., 8. Gruppe des periodischen Systems.

Genannt ist weiter ein Gemisch von gleichen Teilen Bimsstein und Aluminiumoxyd, das etwa eine Stunde auf 300° erhitzt war. Es werden ferner benutzt Aluminiumoxyd, das mit 90 %iger Phosphorsäure getränkt und bei 190° getrocknet wurde, mit Phosphorsäure imprägnierter Koks, auf Kieselsäure oder Kieselgur niedergeschlagener Phosphorsäurekontakt, ferner poröse Kohle, die mit soviel der obigen Säure getränkt ist, daß sie 50 % H_3PO_4 enthält.

Auf feinkörnigen Koks verteiltes Monomagnesiumphosphat verwendet die I.G. Zur Bereitung eines solchen Kontaktes werden 100 Teile Monomagnesiumphosphat mit einem Teil Phosphorsäure in 100 Teilen Wasser gelöst. Man versprüht diese Lösung bei 60° mittels eines Luftstromes über 100 Teile feinkörnigen Koks und entwässert

die Masse bis 400° .

Man kann auch Zinkoxyd auf Birkenkohle niederschlagen. Die I.G. spaltet höherwertige gesättigte Alkohole unter vermindertem Druck mittels Aluminiumoxyd, Bauxit oder aktiver Kohle, auf der saure schwefelsaure Salze, wie Natriumbisulfat, niedergeschlagen wurden.

Nach einem I.G.-Patent lassen sich auch Diolefine aus mehrwertigen höheren Alkoholen in ähnlicher Weise herstellen, indem man als Kontakt Bauxit, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle verwendet, auf der saure schwefelsaure Salze oder Phosphorsäure niedergeschlagen wurden. Auch verwendet die I.G. auf Graphit oder Koks aufgetragene Monophosphate.

Was die Aufspaltung von ungesättigten Alkoholen betrifft, so kommen hier ähnliche Katalysatoren und Reaktionsbedingungen infrage. Wirksam sind Aluminiumsilikate und Tonerde oder Kaolin, letzteres bei $380 - 400^{\circ}$, ferner glasige Tonerde, die mit geringen Mengen der Schwermetalloxyde aus der 1., 6., 7., 8. Gruppe des periodischen Systems versetzt wurde. Bei Al_2O_3 ist ebenfalls eine Temperatur von 350° notwendig. Auch ist ein Gemisch von Aluminiumoxyd mit granuliertem Bimsstein genannt.

Auffallenderweise ist im Gegensatz zu den Angaben bei Hilditsch in dem modernen Werk von Krczil, 1938, das Thoriumoxyd nicht erwähnt.