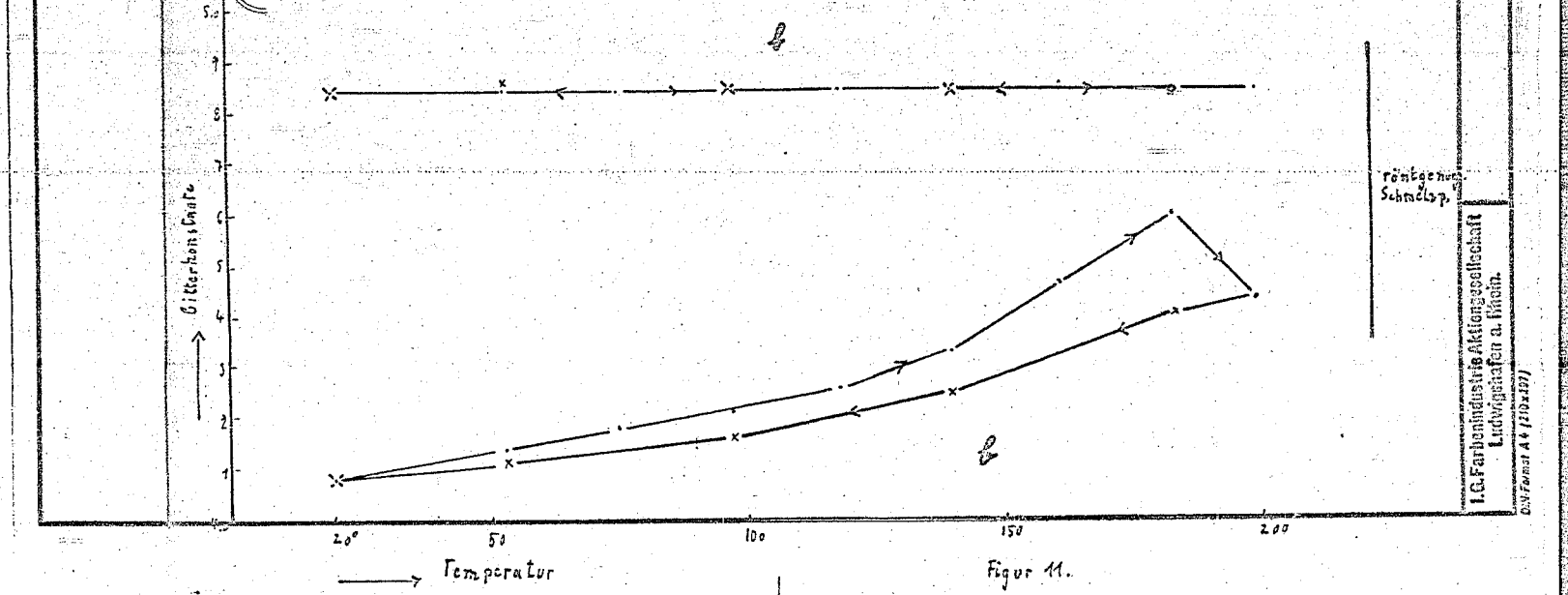
6934

## Lupamid B (Trocken).



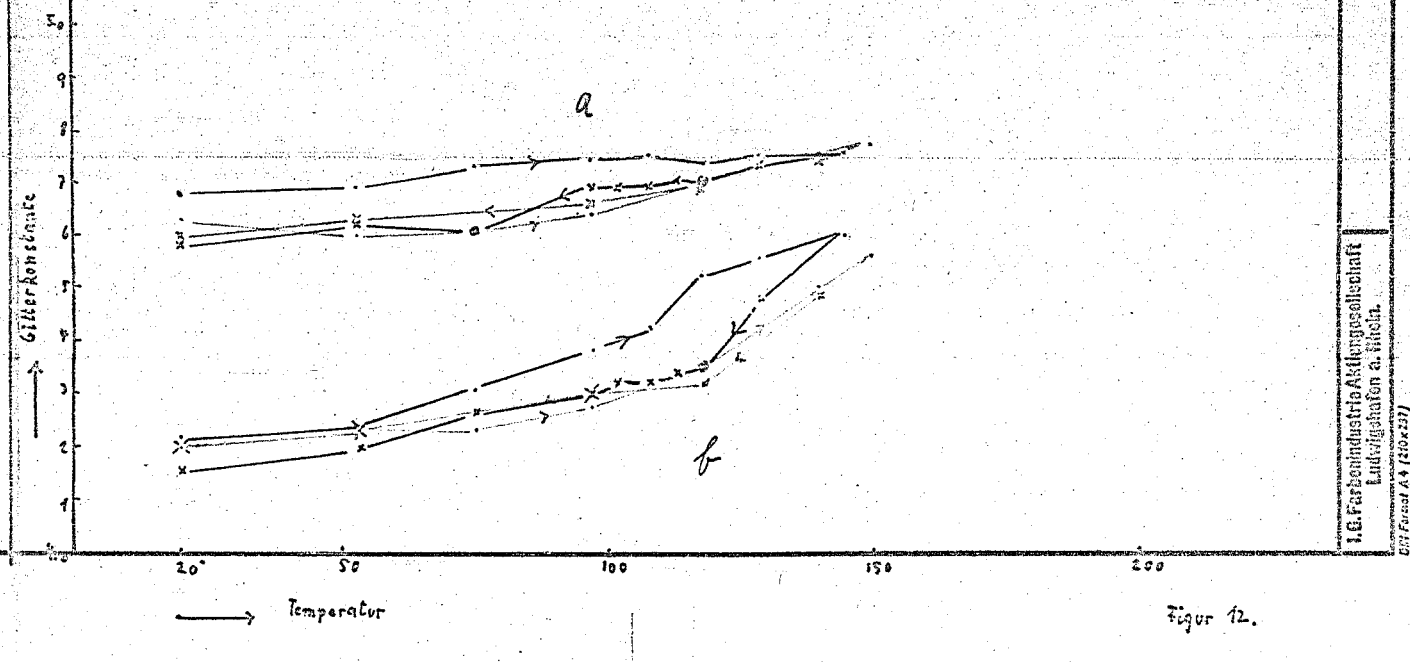

Figur 11.

Röntgenogr. Schmelzp.
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.
D.N. Format A 4 (210 x 297)

935
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.
D.N. Format A 4 (210 x 297)

12.

Polyurethan (trocken).

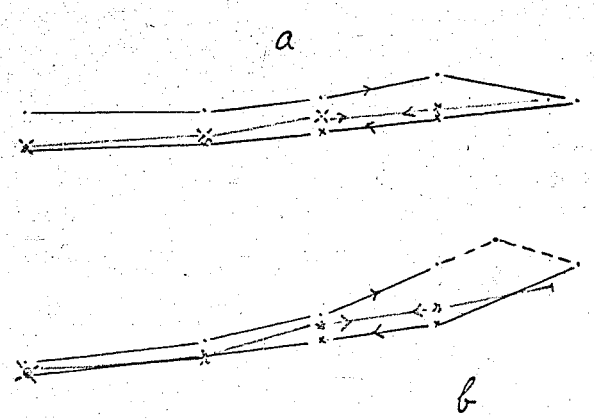



Figur 12.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.
GH Format A4 (210x297)

6936

Polyurethan (feucht).




Figur 13.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

6937

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein
Ammoniaklaboratorium Oppau.

Labor. Bericht Nr. 1645
vom 18.3.41

Dr. Abrahamczik:

Versuche zur Trennung der Dicarbonsäuren von den Monocarbonsäuren auf Grund ihrer verschiedenen Dissoziation.

---

Herr Dr. Reil s. R. 9.V.41 – 16.V.41

Zurück an Bibliothek Oppau

S 40/E 7/1300

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein
Analytisches Laboratorium Oppau.

den 18. März 1941.

# Versuche zur Trennung der Dicarbonsäuren [illegible] Monocarbon- [illegible] auf Grund ihrer verschie[illegible]tion.

[illegible]ation anfallenden Säuren enthalten neben [illegible] Monocarbonsäuren noch schwankende Mengen [illegible], Oxy-, Keto- und ungesättigten Säuren. Ueber [illegible] zuletzt genannten Verunreinigungen geben [illegible]enbestimmungsmethoden Aufschluss. Dagegen gibt e[illegible]nsäuren keine Bestimmungsmethode. Die Ausarbeitung [illegible] für die Bestimmung der Dicarbonsäuren wurde nach zwei Richtungen unternommen: Zur Trennung wurde einerseits die Bildung von [illegible]n der Fettsäuren mit Thallium herangezogen[1], anderseits [illegible] Trennung der Dicarbonsäuren von den [illegible] der verschiedenen Dia[illegible]eses zuletzt genannte [illegible] Die Säuregemische [illegible] diese durch eine Säure [illegible], aber schwächer als die Dicarbo[illegible]ert zerlegt. Als solche Säure mit mittle[illegible]nkonstante hat sich Schwefelwasserstoff bewährt.

1) Versuche Dr.Nebe, Ammon.Lab.Op.

6938

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein
Analytisches Laboratorium Oppau.

den 18. März 1941.

# Versuche zur Trennung der Dicarbonsäuren von den Monocarbonsäuren auf Grund ihrer verschiedenen Dissoziation.

gez. G. Wietzel

## Uebersicht.

Die bei der Paraffinoxydation anfallenden Säuren enthalten neben den Hauptmengen an Monocarbonsäuren noch schwankende Mengen von Dicarbonsäuren, Oxy-, Keto- und ungesättigten Säuren. Ueber die Menge der drei zuletzt genannten Verunreinigungen geben die üblichen Gruppenbestimmungsmethoden Aufschluss. Dagegen gibt es für die Dicarbonsäuren keine Bestimmungsmethode. Die Ausarbeitung von Methoden für die Bestimmung der Dicarbonsäuren wurde nach zwei Richtungen unternommen: Zur Trennung wurde einerseits die Bildung von Pseudosalzen der Fettsäuren mit Thallium herangezogen[1], andererseits die Trennung der Dicarbonsäuren von den Monocarbonsäuren auf Grund der verschiedenen Dissoziationskonstanten versucht. Ueber dieses zuletzt genannte Verfahren wird im folgenden berichtet. Die Säuregemische werden in die Ammonsalze übergeführt und diese durch eine Säure, die stärker als die Mono-, aber schwächer als die Dicarbonsäure ist, fraktioniert zerlegt. Als solche Säure mit mittlerer Dissoziationskonstante hat sich Schwefelwasserstoff bewährt.

---

1) Versuche Dr.Nebe, Ammon.Lab.Op.

## Vorversuche.

Unsere Versuche galten zunächst der Trennung der Di- und Monocarbonsäuren auf Grund der Löslichkeit ihrer Salze in organischen Lösungsmitteln. Als Modellsubstanzen wurden vier Säuren ausgewählt: Palmitinsäure und Stearinsäure bezw. Adipinsäure und Sebacinsäure. Von diesen vier Säuren wurden die Kalium-, Natrium-, Ammon-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Zink-, Mangan-, Kobalt- und Kupfer-Salze auf ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Essigsäureäthylester, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther untersucht. Es zeigten sich keine für die quantitative Trennung genügenden Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Säuregruppen.

Ferner wurde versucht, die Säuren auf polarographischem Wege zu trennen. Als einzige Dicarbonsäure wird aber an der Quecksilbertropfkathode nur die Oxalsäure reduziert, die anderen Dicarbonsäuren und sämtliche Monocarbonsäuren zeigen aber keine Reduktionswelle. Versuche, die Bestimmung der Säuren nebeneinander nach konduktometrischen oder potentiometrischen Methoden vorzunehmen, wurden, als zu langsam zu einem Ziele führend, abgebrochen.

## Grundlage der Methode.

Es wurde nunmehr versucht, die Säuren auf Grund ihrer sehr verschiedenen Dissoziation zu trennen. Die Dicarbonsäuren (etwa von $C_6$ ab) haben Dissoziationskonstanten in der Grössenordnung von $10^{-5}$ für die erste Stufe, die höheren Monocarbonsäuren aber solche von etwa $10^{-11}$.

Wenn die Säuren z.B. in Form ihrer Alkalisalze vorliegen, so musste es gelingen, diese durch Zerlegung mit einer entsprechenden Säure zu fraktionieren.

Als zur Trennung geeignet erschien eine Säure, deren Dissoziations konstante zwischen den entsprechenden Werten der Mono- und Dicarbonsäuren liegt. Des Weiteren sollte diese

Säure sowohl von den Di- als auch von den Monocarbonsäuren leicht und vollständig zu trennen sein. Alle diese Ansprüche erfüllt der Schwefelwasserstoff, der als schwache Säure eine 1. Dissoziationskonstante von $10^{-7}$ hat. Er ist also schwächer als die Dicarbonsäuren, aber stärker als die Monocarbonsäuren. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von wasserlöslichen Salzen der Mono- und Dicarbonsäuren werden daher die Monocarbonsäuresalze unter Abscheidung der freien Säure zerlegt, die Dicarbonsäuresalze aber nicht angegriffen. Die Monocarbonsäuren werden entfernt, die Dicarbonsäuresalze durch Ansäuern mit einer starken Säure (z.B. mit Salzsäure) zerlegt und die freien Dicarbonsäuren abgetrennt und gewogen.

Als wasserlösliche Carbonsäure-Salze verwendeten wir die Ammonsalze auf Grund folgender Ueberlegung: Bei einer Behandlung von Alkalisalzen mit Schwefelwasserstoff entsteht Alkalisulfhydrat, das bei der Hydrolyse stark basisches Alkalihydroxyd liefert. Aus den Ammonsalzen entsteht viel schwächer basisches Ammoniumsulfhydrat. Bei Anwendung der letzteren wird daher die spaltende Wirkung des Schwefelwasserstoffs besser zur Geltung kommen als bei Alkalisalzen.

Trennung von Di-und Monocarbonsäuren in Gemischen bekannten Gehaltes.

Sowohl die freien Monocarbonsäuren als auch ihre Salze sind analytisch sehr schwer zu handhaben, besonders infolge ihrer Quellbarkeit und Neigung zur Bildung von kolloidalen Lösungen, was vor allem das Auswaschen der Fällungen erschwert oder unmöglich macht. Hierzu kommt noch der Umstand, dass die freien Monocarbonsäuren bezw. - Seifen die Löslichkeit anderer Stoffe, etwa der Dicarbonsäuresalze in unkontrollierbarer Weise beeinflussen. Es musste daher nach einem Verfahren gesucht werden, das diese Uebelstände nach Möglichkeit vermeidet oder zumindest zurückdrängt. Durch konsequente Anwendung des Arbeitens in 2-Phasen-Systemen konnte dies erreicht werden. Es gelingen dadurch Trennungen und analytisch einwandfreie Isolierungen unter Vermeidung der Abscheidung in fester Form. Die bei den folgenden Versuchen angewendeten 2-Phasen-Gemische sind die Systeme Wasser-Tetrachlorkohlenstoff und Wasser-Aether, wobei dem ersten im allgemeinen

der Vorzug gegeben wird. Bei unseren Modell-Versuchen war das Verfahren gewöhnlich folgendes:

Die gewogenen Mengen der 2 bezw. 3 Säuren wurden zunächst in die Ammonsalze übergeführt. Es geschah dies entweder durch Ueberleiten von Ammoniakgas über die festen Säuren oder -zumeist- durch Anwendung der isothermen Destillation. Hierzu werden die festen Säuren bezw. das Säuregemisch in flacher Schale in einen Exsikkator gebracht, der an Stelle des Trockenmittels konz. Ammoniak enthält. Nach schwachem Evakuieren wird der Exsikkator mehrere Stunden, zumeist über Nacht, stehen gelassen. Die Dicarbonsäuren setzen sich quantitativ, die Monocarbonsäuren fast quantitativ zu den Ammonsalzen um. Man bringt die Salze in einen Schütteltrichter, löst in so viel Wasser, dass etwa 2%ige Lösungen entstehen und unterschichtet mit der gleichen bis doppelten Menge Tetrachlorkohlenstoff. Dann leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Man lässt den Tetrachlorkohlenstoff, der nunmehr die Monocarbonsäuren enthält, ab und wäscht die wässerige Phase mit etwas „Tetra" nach, der ebenfalls abgelassen wird. Die wässerige Lösung der Ammonsalze der Dicarbonsäuren wird nunmehr mit Aether überschichtet und mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach gründlichem Schütteln wird die Aetherlösung der freien Dicarbonsäuren isoliert, von etwa suspendiertem Schwefel durch Filtration durch ein ätherbefeuchtetes Filter befreit und in einer gewogenen Schale zur Trockne verdampft. Geringe Mengen von etwa noch vorhandenen Monocarbonsäuren (oder Oxysäuren?) lassen sich durch Ausziehen mit wenig (!) Petroläther entfernen. Nach kurzem Trocknen im Trockenschrank bei etwa 105° werden die Dicarbonsäuren gewogen.

Von den Versuchen mit Mischungen bekannten Gehaltes, bei welchen dieses Verfahren angewendet wurde, seien im folgenden einige Ergebnisse mitgeteilt:

1) Angewandte Menge Ammoniumstearat : 0,2000 g
" " Ammoniumsebacinat: 0,1000 g

Gefunden: Stearinsäure 0,1894 g, entspr. 0,2007 g $NH_4$-Stear.
" Sebacinsäure 0,0912 g, " 0,1064 g $NH_4$-Sebac.

2) Angewandte Menge Ammoniumstearat 0,4000 g
" " Ammoniumsebacinat 0,1000 g
Gefunden: Sebacinsäure 0,0865 g entspr 0,1010 g $NH_4$-Sebac.

3) Angewandte Menge Ammoniumstearat 1,000 g
" " Ammoniumsebacinat 0,0100 g
Gefunden: Sebacinsäure 0,0082 g entspr. 0,0096 g $NH_4$-Sebac.

Aus später noch angeführten Gründen wurde bei Anwendung grösserer Mengen Monocarbonsäure diese nicht gänzlich in Ammonsalz übergeführt. Mit der deshalb noch etwas geänderten Methode wurde ein Gemisch von
5,000 g Palmitinsäure + 5,000 g Stearinsäure + 0,3 g Sebacinsäure analysiert.
Es wurden 0,2776 g Sebacinsäure wiedergefunden, das sind 92,6 % der Theorie.

Aehnliche Werte wie diese Mischungen von Stearinsäure und Sebacinsäure lieferten Mischungen von Palmitinsäure und Adipinsäure.

## Bestimmung des Dicarbonsäuregehaltes eines Fettsäuregemisches der Paraffinoxydation.

Bei der Untersuchung von Fischer-Fetten ergab sich die Notwendigkeit, die bisher angewandte Methode noch etwas abzuändern. Würden nämlich die gesamten Fettsäuren durch Isothermdestillation in Ammonsalze übergeführt, dann erforderte deren Zerlegung bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff, was einerseits die Analysendauer unnötig verlängerte, zum anderen aber infolge Pufferung durch das gebildete Ammoniumsulfhydrat die Wirkung des Schwefelwasserstoffes beeinträchtigte. Schliesslich machte sich noch die Abscheidung von Schwefel im weiteren Analysengang unangenehm bemerkbar. Es wurde daher nunmehr so viel Ammoniak angewendet, als zur Neutralisation der Dicarbonsäuren und einer geringfügigen Menge der Monocarbonsäuren nötig war.[1] Diese teilweise Neutralisation durch Ammoniak kann entweder durch frühzeitige Unterbrechung der Isothermdestillation erfolgen oder durch Zufügen der entsprechenden Menge Ammoniaklösung zu der Tetra-Lösung des

1) Das gleiche Prinzip der teilweisen Neutralisation benützen auch Prof Thomas und Dr. Nebe.

Säuregemisches. Die Bestimmung erfolgt nunmehr folgendermassen:

Das Fettsäuregemisch (zumeist werden 10 g für eine Bestimmung angewandt) wird in wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und, falls es Seifen enthält, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, um diese zu zerlegen. Nach Abtrennung der Salzsäureschicht wird die Fettsäure-Tetralösung mit Wasser überschichtet und 0,25 bis 0,30 ccm konz. Ammoniak zugesetzt und anhaltend geschüttelt. Sodann wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und zwar derart, dass die Schwefelwasserstoffblasen durch die Tetra- und Wasserschicht streichen und beide gründlich durchmischen. Die zunächst trüb gewordene wässerige Lösung klärt sich bei längerem Einleiten und der Schaum verschwindet fast vollständig. Erst dann ist die Zerlegung der Monocarbonsäure-Ammonsalze vollständig. Man lässt die Tetrachlorkohlenstofflösung ab und wäscht sie mit etwas Schwefelwasserstoffwasser nach. Die wässerige Phase wird mit einigen Kubikzentimetern Tetra unterschichtet und nochmals kurz Schwefelwasserstoff eingeleitet und tüchtig geschüttelt, um den Rest der Monocarbonsäuresalze zu zerlegen. Die Tetraphase wird mit dem Waschwasser der ersten Tetralösung gewaschen und Waschwasser und wässerige Phase vereinigt. Diese Lösung wird nunmehr mit Aether überschichtet, mit Salzsäure schwach angesäuert und geschüttelt. Die Aetherlösung, die die Dicarbonsäuren enthält, wird in eine gewogene Schale filtriert, die wässerige Lösung nochmals mit Aether ausgeschüttelt und dieser Aether zu der ersten Aetherfraktion hinzufiltriert. Dann wird der Aether abgedampft und die zurückbleibenden Dicarbonsäuren, die manchmal noch geringfügige Mengen Monocarbonsäuren oder Oxysäuren enthalten, zur Entfernung derselben mit wenigen Kubikzentimetern Petroläther behandelt. Das Petrolätherunlösliche, die Dicarbonsäuren, werden gewogen.

Die Analyse eines Fettsäuregemisches W 1037 ergab im Mittel aus vier Versuchen : 2,04 % Dicarbonsäuren.
Bei Versuchen zur Kontrolle der Dicarbonsäurewerte wurden zu 10 g des Fettsäuregemisches W 1037 30 mg Sebacinsäure zugesetzt und sodann die Trennung vorgenommen. Es wurden 0,2317 g Dicarbonsäuren erhalten. Die zugesetzte Sebacinsäure wurde daher zu 90,2 % wiedergefunden. In einem zweiten Versuch wurden 89,4 % der zugesetzten Dicarbonsäure wiedergefunden.

## Zusammenfassung.

Die Trennung von Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren wird durch fraktionierte Zerlegung ihrer Ammonsalze bewirkt. Zur Zerlegung dient eine Säure, die stärker als die Mono- aber schwächer als die Dicarbonsäuren ist, und zudem eine gravimetrische Bestimmung der letzteren nicht stört. Wir wählten hierfür den Schwefelwasserstoff. Die durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzten Monocarbonsäuren werden durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff entfernt. Die wässerige Lösung, welche die unveränderten Ammonsalze der Dicarbonsäuren enthält, wird mit Salzsäure angesäuert. Die durch diese starke Säure freigemachten Dicarbonsäuren werden ausgeäthert, die Aetherlösung in gewogener Schale eingedampft und der Rückstand gewogen. Er besteht aus fast reiner Dicarbonsäure. Das Verfahren wurde an Mischungen bekannter Zusammensetzung geprüft und danach einige Produkte der Paraffinoxydation untersucht.

Abrahamczik

Analytisches Laboratorium Oppau, 18. März 1941.

Lucas

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1646

11. März 1941

Herrn Dr. Friedersici

Dr. Knobloch:

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf unter Druck.

Zurück an Stickstoffabteilung Op.

S 40 ✓
IG 1301

Stickstoff



T-41 WAF

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU 11. März 1941 / Dr.Kno/Gb

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf unter Druck.

Übersicht.

Da Wasserstoff bezw. $H_2$-CO-Gemische vielfach unter erhöhtem Druck verwendet werden, wurde bereits früher die Frage erörtert, ob es zweckmäßig sei, die Herstellung solcher Gase bezw. Gasgemische aus Kohlenwasserstoffen bereits unter mäßig erhöhtem Druck (ca. 10 Atm.) durchzuführen. Besonders waren in Amerika die St.O.C. (O.Z.6654 ) und auch die Kellog Co. an einer solchen Arbeitsweise interessiert, letztere im Zusammenhang mit der Durchführung der Fischer-Synthese bei Mitteldruck auf Basis von Erdgas. Auch in Deutschland wird bei Durchführung der Fischer-Synthese in einigen Anlagen erhöhter Druck verwendet und es ist daher von Interesse, ob die Restgase, in denen niedermolekulare Kohlenwasserstoffe angereichert sind, ohne Entspannung durch Umsetzung mit Wasserdampf regeneriert werden können.

Führt man die Spaltung bei Außenheizung durch, so kann man mit Rücksicht auf die Haltbarkeit und Festigkeit der Nichrothermstähle die Temperatur nicht beliebig steigern; andererseits liegt aber bei höherem Druck das Gleichgewicht für die Bildung von $H_2$, CO und $CO_2$ aus Kohlenwasserstoffen + $H_2O_D$ bei niedrigen Temperaturen ungünstiger, so daß höhere Temperaturen Vorteile bringen. Arbeitet man mit direkter Heizung, also durch partielle Verbrennung des zu spaltenden Gases mit Sauerstoff, so werden die apparativen Schwierigkeiten geringer (die Durchführung dieses Verfahrens ist deshalb bei erhöhtem Druck bereits wiederholt vorgeschlagen worden (z.B. Schw.Pat. 124 134, D.R.P. 613507 und auch A.P. 1 C90 434).

Für beide Ausführungsformen ist eine genaue Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse wichtig. Aus diesem Grunde wurden zunächst die Gleichgewichtsverhältnisse in Abhängigkeit von Temperatur und $H_2O_D$-Zusatz rechnerisch erfaßt.
Dann wurden Versuche unternommen, indem die Spaltung vom $CH_4$ mit $H_2O_D$ zu $H_2$, CO und $CO_2$ in einem kleinen elektrisch beheizten Versuchsrohr bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen $H_2O_D$-Zusätzen und Raumgeschwindigkeiten durchgeführt wurden, wobei die errechneten Gleichgewichtswerte bestätigt wurden.

gez. G. Wietzel

Berechnung des Gleichgewichtes der Umsetzung von Methan mit Wasserdampf unter Druck (10 at.)

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

$CH_4 + H_2O_D = CO + 3\ H_2 \quad - 49 \cdot 200$ kcal/kmol.

Der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante lautet:

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p^3_{H_2}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} .$$

Im Falle eines Überschusses an $H_2O_D$ würde, wenn n den Überschuß von $H_2O_D$ bedeutet, die Umsetzungsgleichung lauten:

$CH_4 + (1 + n)\ H_2O_D = CO + 3\ H_2 + n\ H_2O_D$ .

Der Umsetzungsgrad x berechnet sich dafür folgendermaßen:

| Mole | $CH_4$ | $H_2O_D$ | CO | $H_2$ | Gesamtmolzahl |
|---|---|---|---|---|---|
| Ausgangsgemisch | 1 | 1+n | 0 | 0 | 2 + n |
| Gleichgewichtsgemisch | 1 - x | 1+n-x | x | 3x | 2 + n + 2x |
| Partialdruck 1.Gleichgewicht | $\frac{1-x}{2+n+2x}\cdot P$ | $\frac{1+n-x}{2+n+2x}\cdot P$ | $\frac{x}{2+n+2x}\cdot P$ | $\frac{3x}{2+n+2x}\cdot P$ | |

Es wird also $K_p = \frac{27x^4}{(2+n+2x)^2(1-x)(1+n-x)} P^2$ , woraus sich die x-Werte berechnen lassen. Die Auswertung wurde graphisch vorgenommen. Um die wirklichen Werte für CO, $H_2$, und $H_2O_D$ zu erhalten, muß $CO_2$ berücksichtigt werden, daß sich ja zwischen diesen Komponenten noch das der jeweiligen Temperatur entsprechende entsprechende Wassergasgleichgewicht nach $CO + H_2O_D = CO_2 + H_2 + 10110$ kcal/kmol einstellt, was in der Berechnung der Endgaszusammensetzung berücksichtigt wurde.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in den Tafeln 1 und 2 graphisch dargestellt. Tafel 1 zeigt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der Reaktion von der Temperatur und den Prozentgehalt des trockenen Endgases an $CH_4$ in Abhängigkeit von der Spalttemperatur für verschiedenen Überschuß an $H_2O_D$. Tafel 2 zeigt für drei Temperaturen (750° C, 800° C und 900° C) in Abhängigkeit vom $H_2O_D$-Überschuß die prozentuelle Zusammensetzung des trockenen Spaltgases, die Menge trockenen Spaltgases je Mengeneinheit zugeführten $CH_4$ und die Menge $H_2O$ je Ltr. trockenen Spaltgases.

Zur Durchführung der Versuche wurde ein Rohr aus NCT 3 von 22 mm Durchmesser und 210 cm Länge, Wandstärke 4 mm, in das der Kontakt BZ 2C41 (Ni-MgO-Kaolin-Zement) eingebaut wurde, verwendet, das mit Sättiger,

Kühler und Wasserabscheider verbunden war, wie die Tafel 3 im einzelnen zeigt.
Die Durchführung der Versuche ist in folgendem beschrieben.

Apparatur (s.Taf.3).

Die Versuchsapparatur wird jeweils mit $N_2$ durchgespült und dann der Kontakt mit $H_2$ bei ca. 400° C reduziert (Leitung 1 mit Meßscheibe 3). Nach der Reduktion wird der Ofen auf die Umsetzungstemperatur aufgeheizt und dann auf $CH_4$ umgestellt, das durch die Leitung 2 (mit Meßscheibe 4) zugeführt wird (jeweils 100 Ltr. $CH_4$/h, 1 atm.) Das Gas geht zuerst in den Sättiger 5, wo es den zur Umsetzung nötigen $H_2O_D$ aufnimmt. Der Sättiger wird elektrisch geheizt; mit dem Thermoelement 7 wird die Wandtemperatur des Sättigers, mit dem Thermomotor 8 die Wassertemperatur gemessen. Das Schauglas 6 ermöglicht die Kontrolle des Wasserspiegels, dessen Höhe durch Regulierung der Tropfgeschwindigkeit (beobachtbar durch das Schauglas 9) des aus dem Vorratsbehälter 10 zufließenden Wassers konstant gehalten wird.
Nach Aufnahme der entsprechenden Wassermenge strömt das Gas in den Spaltofen, vor dessen Eingang ein Manometer zur Druckkontrolle angebracht ist. Der Spaltofen besteht aus einem Nichrothermrohr 13, in dem der Kontakt 14 untergebracht ist und das vom Heizkörper 12 umgeben ist. Die Wandtemperatur des Spaltofens 13 wird durch die Thermoelemente 16 - 18 kontrolliert, die Kontakttemperatur durch die Thermoelemente 15 und 19, von denen ersteres die Temperatur in der Mitte, letzteres die am Ende des Kontaktes feststellt.
Das Spaltgas durchströmt noch Ofenausgang den Kühler 20 und den Abscheider 21. Aus dem Abscheider tropft das Wasser ständig so ab, daß ein durch das Schauglas 22 kontrollierbares, konstantes Wasserniveau eingehalten wird (wird dagegen das Wasser in bestimmten Intervallen abgelassen, kommt es bald zu einer Verrußung des Kontaktes, da wegen der plötzlichen Entspannung das Gas den Sättiger zu schnell durchströmt und nicht genügend Wasserdampf mitnimmt.) Nach dem Abscheider strömt das Spaltgas am Manometer 23 vorbei durch einen Strömungsmesser 24, der die Konstanthaltung des Druckes erleichtert, und durch eine Gasuhr 25 in die Abgasleitung.

Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuche wurden mit großem Wasserdampfüberschuß und größerer Kontaktmenge durchgeführt, um ohne Verrußung und Zerfall des Kontaktes eine den Gleichgewichtsverhältnissen entsprechende Umsetzung zu bekommen.

Katalysator: BZ 2041, 200 ccm, 100 Ltr. $CH_4$/h, 10 at. (s.Tab.1)
Der Versuch lief 14 Tage, ohne daß der Kontakt Verrußung oder Zerfall zeigte; die erhaltenen $CH_4$-Werte im Endgas entsprechen den berechneten. Die ersten acht Tage wurde der Versuch bei 800° C gefahren, die weiteren 6 Tage bei 750° C.

Ein weiterer Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen (200 ccm BZ 2041; 100 Ltr. $CH_4$/h, 10 at.), jedoch mit kleinerem Wasserdampfüberschuß gefahren, um zu sehen, ob man auch mit einem ca. 100%-Überschuß an $H_2O_D$ (wie bei der Spaltung unter normalem Druck) rußfreien, dem Gleichgewicht entsprechenden Umsatz erhalten kann. Der Versuch zeigte, daß man auch mit ca. 100%-Wasserdampfüberschuß einen dem Gleichgewicht entsprechenden $CH_4$-Gehalt des Spaltgases ohne Verrußung des Kontaktes erhalten kann. Der Versuch lief 19 Tage, davon die ersten 5 Tage bei 800° C, die weiteren Tage bei 700° C; die letzten 3 Tage betrug der $H_2O_D$-Überschuß 150% (n = 1,3) (s.Tab.2).

Ein Versuch, der mit großem $H_2O_D$-Überschuß (n=6) und kleinerer Kontaktmenge (100 ccm BZ 2041; 100 Ltr. $CH_4$/h, 10 at.) durchgeführt wurde, zeigte, daß der $CH_4$-Gehalt des Spaltgases viel zu hoch war, daß also die Spaltung unvollständig blieb; wegen des großen $H_2O_D$-Überschusses war die Raumgeschwindigkeit zu hoch.

Es wurde deshalb der Wasserdampfüberschuß verringert (n = 0,9), worauf der $CH_4$-Gehalt des Spaltgases dem Gleichgewicht entsprach. (s.Tab.3).

In einem weiteren Versuch wurde nun mit kleinem Wasserdampfüberschuß und kleiner Kontaktmenge gearbeitet. (50 ccm BZ 2041, 100 Ltr. $CH_4$/h; 10 at.). Der Versuch lief 3 Tage ohne Störung, die $CH_4$-Werte im Spaltgas entsprachen dem Gleichgewicht, Verrußung trat nicht ein (siehe Tab. 4), während, wie Vorversuche gezeigt haben, im Falle zu geringen Wasserdampfüberschusses sofort starke Verrußung und vollständiger Zerfall des Kontaktes eintrat, sodaß nach ~1/2 Tag der Ofen völlig verstopft war.

Zusammenfassung.

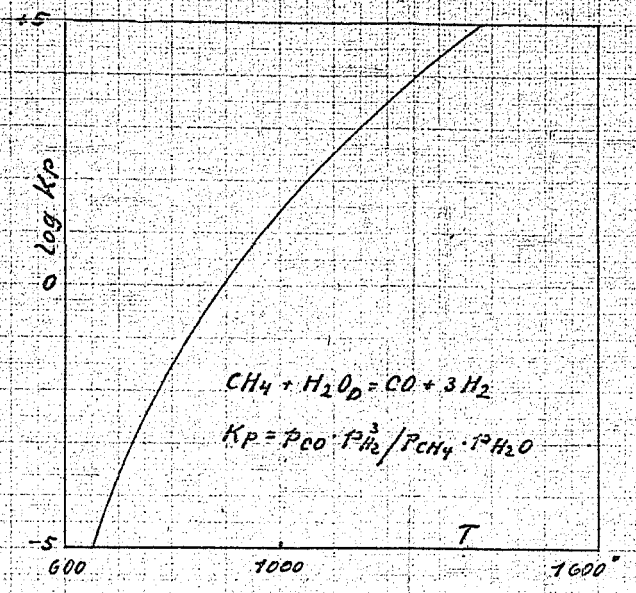
Methan läßt sich mit Wasserdampf unter Druck (10 Atm.) ohne Verrußung oder Zerfall des Kontaktes unter Erhaltung eines dem Gleichgewicht entsprechenden $CH_4$-Gehaltes des Spaltgases bei großer Raumgeschwindigkeit und 100 % - Wasserdampfüberschuß (RG 2000, n = 1) umsetzen.

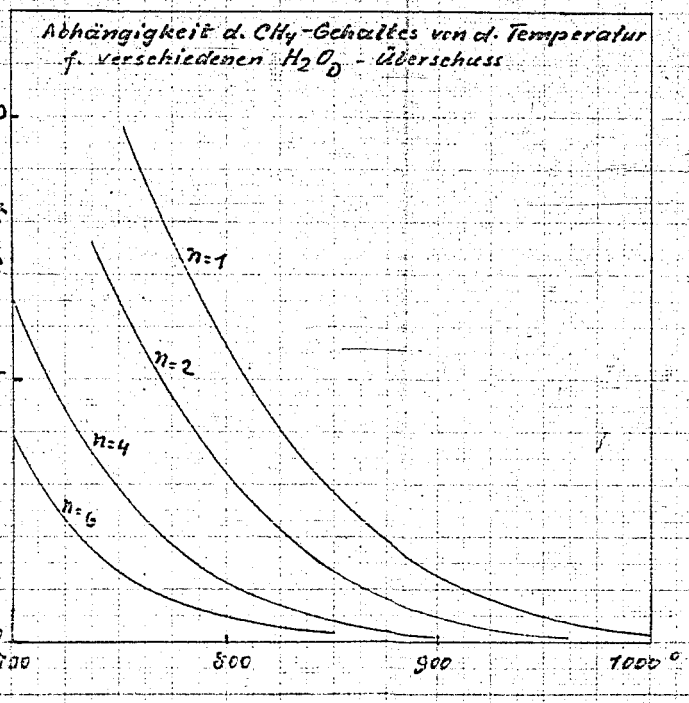
Die Berechnung zeigt, daß man bei ~900° C und n = 1 (100 % $H_2O_D$-Überschuß) ein Spaltgas mit~1% $CH_4$ erhalten kann.

Die Versuche wurden in der Zeit vom Oktober bis Dezember 1940 neben anderen Arbeiten in der Gruppe Dr. Schiller ausgeführt.

Tafel 1

6951



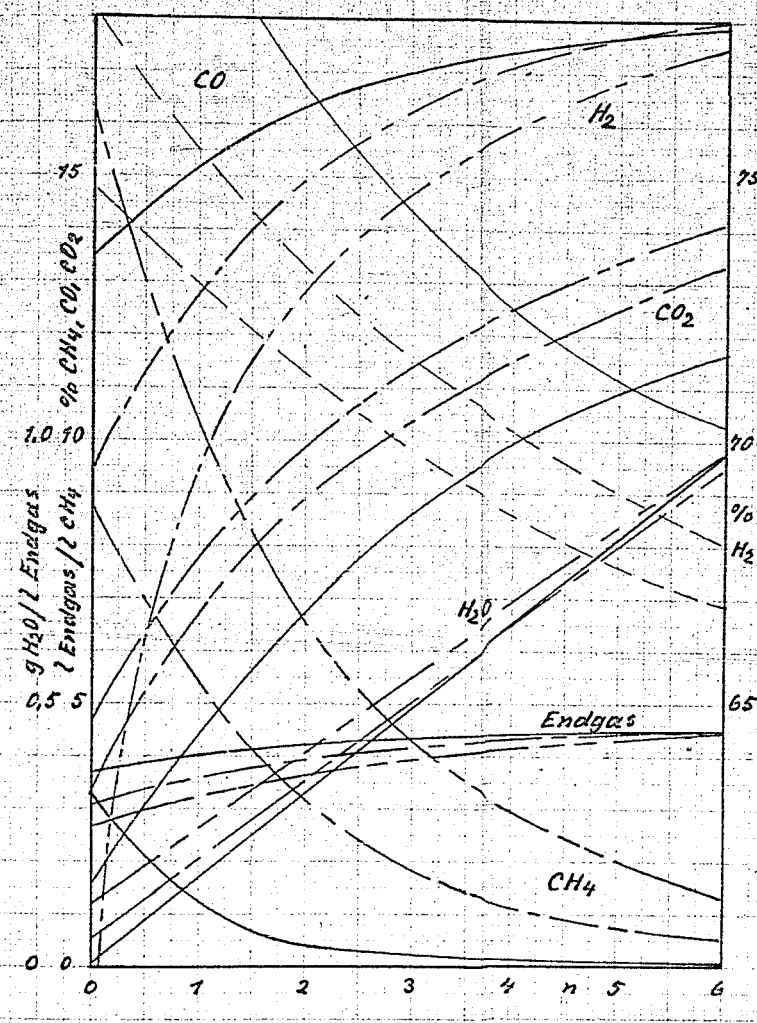

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Taf. 3

Tafel 2

Abhängigkeit d. $CH_4$-Gehaltes u.s.w. vom $H_2O_D$-Überschuß f. verschiedene Temperaturen. 6952

——— 750° — — — 800° ——— 900°




G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

6953

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297)

Apparatur f. ol. Spaltung v. $CH_4$ m. $H_2O_D$
bei 10 atm.

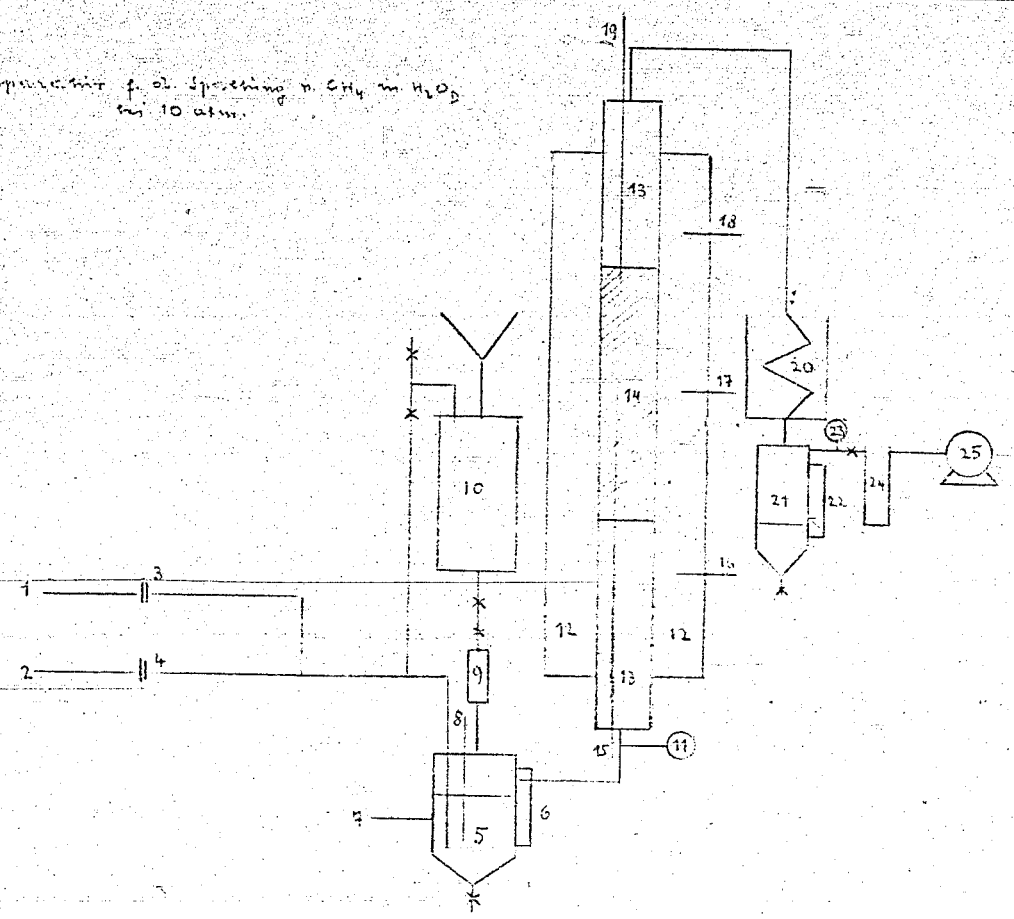



Fig. 3

## Tabelle 1

Katal. B 7 2041 200ccm. 100 l/h $CH_4$; 10 at.

| Tage | °C | Endgas $CO_2$ | CO | $H_2$ | $CH_4$ | $N_2$ | Endgasmenge l/h | $H_2O$ i. Endgas g/h | $H_2O$ g/l Endg. | n |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 800 | 12,2 | 9,1 | 72,4 | 0,6 | 5,7 | 357 | 455 | 1,28 | >6 |
| 3 | 800 | 11,6 | 12,1 | 71,1 | 0,4 | 2,8 | 397 | 447 | 1,13 | >6 |
| 4 | 800 | 9,1 | 11,9 | 74,5 | 0,4 | 4,1 | 402 | 405 | 1,0 | >6 |
| 5 | 800 | 8,0 | 10,6 | 76,2 | 0,6 | 4,6 | 398 | 355 | 0,89 | 5,6 |
| 6 | 800 | 9,6 | 10,9 | 75,4 | 1,0 | 3,1 | 400 | 310 | 0,78 | 4,8 |
| 7 | 800 | 6,6 | 8,5 | 78,6 | 1,0 | 5,3 | 425 | 340 | 0,8 | 5,0 |
| 8 | 800 | 8,8 | 10,5 | 75,1 | 0,8 | 4,8 | 440 | 372 | 0,85 | 5,3 |
| Mittel | 800 | 9,4 | 10,5 | 75,0 | 0,7 | 4,3 | 405 | 383 | 0,95 | 6,0 |
| 9 | 750 | 11,0 | 7,9 | 75,5 | 1,7 | 3,9 | 430 | 345 | 0,80 | 4,7 |
| 10 | 750 | 10,8 | 7,5 | 75,8 | 1,1 | 4,8 | 415 | 362 | 0,87 | 5,2 |
| 11 | 750 | 11,4 | 6,9 | 76,1 | 1,1 | 4,5 | 380 | 335 | 0,87 | 5,2 |
| 12 | 750 | 11,0 | 7,4 | 74,8 | 2,2 | 4,6 | 390 | 360 | 0,92 | 5,6 |
| 13 | 750 | 11,3 | 7,4 | 74,9 | 1,3 | 5,1 | 400 | 335 | 0,84 | 5,0 |
| 14 | 750 | 10,9 | 6,3 | 75,7 | 1,8 | 5,3 | 410 | 330 | 0,80 | 4,7 |
| Mittel | 750 | 11,1 | 7,2 | 75,5 | 1,5 | 4,7 | 404 | 347 | 0,86 | 5,1 |

Katalysator fest, rußfrei

## Tabelle 2

Katal. B7 2041 200 ccm 200 l/h $CH_4$; 10 at

| Tage | °C | $CO_2$ | CO | $H_2$ | $CH_4$ | $N_2$ | Endgas l/h | $H_2O$ i. Endg. g/h | $H_2O$ g/l Endg. | n |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 800 | 6,6 | 13,5 | 74,9 | 2,7 | 2,3 | 400 | 138 | 0,35 | 2,0 |
| 2 | " | 7,3 | 14,9 | 73,8 | 2,2 | 1,8 | 375 | 160 | 0,43 | 2,5 |
| 3 | " | 8,3 | 12,6 | 77,3 | 0,7 | 1,1 | 338 | 215 | 0,64 | 3,9 |
| 4 | " | 9,0 | 11,8 | 76,8 | 0,5 | 1,9 | 380 | 200 | 0,53 | 3,2 |
| 5 | " | 11,5 | 8,5 | 77,1 | 0,5 | 2,4 | 320 | 258 | 0,81 | 5,0 |
| Mittel | 800 | 8,5 | 12,3 | 75,9 | 1,3 | 1,9 | 363 | 194 | 0,55 | 3,3 |
| 6 | 750 | 9,6 | 7,4 | 78,1 | 0,6 | 4,3 | 315 | 280 | 0,89 | 5,4 |
| 7 | " | 11,3 | 8,4 | 77,0 | 0,4 | 2,9 | 335 | 248 | 0,74 | 4,4 |
| 8 | " | 9,7 | 9,4 | 76,7 | 0,5 | 3,7 | 325 | 255 | 0,78 | 4,6 |
| 9 | " | 9,8 | 10,6 | 74,9 | 1,0 | 3,7 | 350 | 240 | 0,69 | 4,0 |
| 10 | " | 9,8 | 10,5 | 74,5 | 3,5 | 1,7 | 335 | 198 | 0,59 | 3,3 |
| 13 | " | 8,7 | 10,3 | 74,7 | 3,9 | 2,4 | 355 | 212 | 0,67 | 3,8 |
| 14 | " | 8,3 | 11,1 | 74,8 | 4,3 | 1,5 | 322 | 188 | 0,58 | 3,2 |
| 15 | " | 8,0 | 10,0 | 74,0 | 5,5 | 2,5 | 300 | 135 | 0,45 | 2,3 |
| 16 | " | 8,0 | 11,2 | 73,1 | 6,6 | 2,1 | 340 | 132 | 0,39 | 1,9 |
| 17 | " | 6,8 | 13,1 | 71,3 | 7,2 | 1,6 | 312 | 98 | 0,31 | 1,3 |
| 18 | " | 4,8 | 13,2 | 70,2 | 9,8 | 2,0 | 322 | 100 | 0,31 | 1,3 |
| 19 | " | 5,1 | 13,5 | 69,7 | 9,7 | 2,0 | 300 | 93 | 0,31 | 1,3 |
| Mittel | 750 | 8,3 | 10,8 | 74,0 | 4,4 | 2,5 | 326 | 182 | 0,56 | 3,0 |

Katalysator fest, rußfrei

## Tabelle 3

Katal. B7 2041, 100ccm 700 l/h $CH_4$, 10 at.

| Tage | °C | $CO_2$ | CO | $H_2$ | $CH_4$ | $N_2$ | Endgas l/h | $H_2O$ i. Endg. g/h | $H_2O$ g/l Endg. | n |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 800 | 11,9 | 3,6 | 62,6 | 17,6 | 3,3 | 251 | 529 | 2,9 | 76 |
| 2 | 800 | 4,5 | 16,1 | 72,0 | 6,0 | 0,4 | 390 | 75 | 0,19 | 0,9 |

Katalysator fest, rußfrei

## Tabelle 4

Katal. B7 2041 50ccm 700 l/h $CH_4$, 10 at.

| Tage | °C | $CO_2$ | CO | $H_2$ | $CH_4$ | $N_2$ | Endgas l/h | $H_2O$ i. Endg. g/h | $H_2O$ g/l Endg. | n |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 750 | 4,4 | 7,7 | 77,2 | 6,5 | 4,2 | 332 | 187 | 0,56 | 3,9 |
| 2 | 750 | 7,0 | 12,6 | 70,0 | 8,2 | 2,2 | 325 | 110 | 0,34 | 1,6 |
| 3 | 750 | 4,2 | 15,4 | 78,0 | 2,1 | 2,3 | 325 | 90 | 0,29 | 1,2 |
| Mittel | 750 | 5,2 | 11,9 | 72,6 | 7,6 | 2,9 | 327 | 129 | 0,39 | 1,9 |

Katalysator fest, rußfrei.

Vertraulich
6955

Vertraulich

6955

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1644
vom 15. April 1941

Herrn
Dr. Conrad
z.R.

Dr. Blümel.

Analyse der Alkylierungsprodukte aus Isobutan mit den Butenen bezw. Propylen.

S 40
IA-1302
(2)

S40/5 p/1302 14

Zurück an
Stickstoffabteilung

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Ammonlaklaboratorium Oppau

6956

Herrn
Christian Kern

Probstzella/Thüringen

Dr.Dx./B 24. April 1941

Betreff: Herstellung von Kugeln

Sehr geehrter Herr Kern!

Wir haben von Geschäftsfreunden auf Anfrage in Erfahrung gebracht, daß in Ihrem Betriebe Anlagen zur Herstellung von kleinen Tonkugeln, sogenannten Klickern, vorhanden sind.

Wir benötigen nun für einen unserer Betriebe gebrannte Massen aus Tonerde und Ton, die in Kugelform vorliegen sollen. Bevor wir über den Auftrag zur Herstellung derartiger Kugelmaschinen erteilen, möchten wir bei Ihnen anfragen, ob Sie unserem Sachbearbeiter Gelegenheit geben würden, sich die bei Ihnen befindlichen diesbezüglichen Anlagen anzusehen, und ob Sie bereit wären, sich gelegentlich dieses Besuches mit ihm über Leistung, Energiebedarf usw. zu unterhalten.

Wir sehen Ihrer Rückantwort mit großem Interesse entgegen und begrüßen Sie mit

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

ppa. Herrn Dr.Wietzel
Herrn Dr.Conrad

gez. ppa. Schieronbeck gez. ppa. Winkler

5196-SM-4120
P/0267

Durchschlag

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU 15. April 1941 /Dr.Bl/Gb

Anl. 2

Anl. 3

Anl. 4

Anl. 5

Anl. 6

Anl. 7

Anl. 8

Anl. 9

Anl. 10

Anl. 11

Anl. 12

Anl. 13

Anl. 14

Anl. 15

Anl. 16

Anl. 17

Anl. 18

Anl. 19

Anl. 20

Anl. 21

Anl.

te: aus

1.) Isobutan mit Propylen bei 27°
2.) " " n-Buten-2 " 0°
3.) " " n-Buten-2 " 20°
4.) " " n-Buten-1 " 0°
5.) " " Isobuten " 25°

Die Ramanspektren der einzelnen Fraktionen wurden von Dr. Timm und Dr. Thaler aufgenommen und ausgewertet.

Es konnte festgestellt werden, daß neben der Alkylierungsreaktion auch andere Reaktionen und Umlagerungen (Isomerisationen) auftreten, sodaß einerseits theoretisch nicht zu erwartende Kohlenwasserstoffe gebildet werden, andererseits zu erwartende Isomere ausbleiben.

Inhaltsverzeichnis.


| | | |
|---|---|---|
| Übersicht | Seite | 1 - 2 |
| 1.) Zielsetzung | " | 4 - 5 |
| 2.) Ausführung der Untersuchung | " | 5 - 6 |
| 3.) Theoretisch zu erwartende Kohlenwasserstoffe in den Alkylierungsprodukten (mit Tabelle 1) | " | 6 - 7 |
| 4.) Alkylat aus Isobutan mit Propylen bei 27° (mit Tabelle 2) | " | 7 - 8 |
| 5.) Alkylat aus Isobutan mit n-Buten-2 bei 0° (mit Tabelle 3) | " | 8 - 10 |
| 6.) Alkylat aus Isobutan mit n-Buten-2 bei 20° (mit Tabelle 4) | " | 10 - 11 |
| 7.) Alkylat aus Isobutan mit n-Buten-1 bei 0° (mit Tabelle 5) | " | 11 - 13 |
| 8.) Alkylat aus Isobutan mit Isobuten bei 25° (mit Tabelle 6) | " | 13 - 14 |
| Zusammenfassung (mit Tabelle 7) | " | 15 - 16 |

Anhang: 5 Kurvenbilder über den Zusammenhang der Siedeanalysen mit den Ramananalysen gemäß Tabellen 2 - 6 .

1.) Zielsetzung.

Es ist bekannt, daß stark verzweigte paraffinische Kohlenwasserstoffe namentlich auch durch ihre hohe Klopffestigkeit und ihr günstiges thermisches Verhalten - besonders ausgezeichnete Motortreibstoffe darstellen und daher auch als Fliegerbenzine sehr geschätzt sind.

Zur Gewinnung solcher hochverzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe ist - nach der Polymerisation von Olefin-Kohlenwasserstoffen zu möglichst niedrig molekularen Verbindungen und deren Hydrierung - als neuer aussichtsreicher Weg die Kupplung eines niedrig molekularen Isoparaffins mit einem Olefin, auch Alkylierung genannt, erkannt worden. Die Ausgangsstoffe sind auch in Deutschland - wenn auch nicht als Naturstoffe - zugänglich.

Schon vor einiger Zeit wurde bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Buten in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure aus der Siedekurve der dabei gewonnenen Alkylate deutlich erkannt, daß das Alkylierungsbenzin eine Anzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe enthalten müßte.

Bei den neuerlich noch sorgfältiger ausgeführten Alkylierungsversuchen, vor allem mit den - wenigstens weitgehend angereicherten - einzelnen Butenen (n-Buten-2, n-Buten-1 und i-Buten), zeigten die Siedekurven nicht nur wiederum das Vorhandensein mehrerer verschiedener Kohlenwasserstoffe an, sondern auch der Verlauf der Kurven für die Alkylate der verschiedenen Butene war deutlich verschieden. Jedoch war aus noch so sorgfältig aufgestellten Siedekurven die Erkennung der einzelnen, bei der Alkylierung sich bildenden Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte vielfach sehr nahe beieinander liegen, nicht möglich, zumal bei den Siedekurven überdies noch Haltepunkte in nicht zu erwartenden Siedebereichen auftraten, die auf die Bildung theoretisch nicht voraussehbarer Isomeren schließen ließen. Eine quantitative Trennung und Isolierung der einzelnen im Alkylat enthaltenen Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation erschien daher selbst bei Anwendung hochwertiger Spezialkolonnen so gut wie aussichtslos.

Ein besserer Weg zur genaueren Erkennung der Reaktionsprodukte, die zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen der einzelnen Alkylierungsreaktionen unerläßlich ist, schien in der Ramanspektralanalyse gegeben, da das Ramanspektrum eine ganze Folge von Zahlen über Molekülschwingungen darstellt, die sich ganz unabhängig vom Siedepunkt oder anderen phy-

sikalischen Konstanten für die einzelnen isomeren Kohlenwasserstoffe deutlich von einander abheben. Die von Dr. Timm und Dr. Thaler ausgeführten und gedeuteten Ramananalysen ließen die einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht nur qualitativ vollkommen sicher erkennen, sondern ließen auch quantitative Angaben in guten Annäherungswerten zu, die immerhin der Größenordnung nach als richtig angesehen werden können.

2.) Ausführung der Untersuchung.

Die Alkylierungsreaktionen wurden in flüssiger Phase unter Druck mit 96%iger Schwefelsäure als Katalysator ausgeführt, wobei jeweils die für das betreffende Olefin vorher ermittelte, zur Erzielung höchster Ausbeuten günstigste Temperatur angewandt und eine geeignete Durchsatzgeschwindigkeit (100 g Olefin/Ltr. $H_2SO_4$/h ) gewählt wurde. Das Isobutan wurde gegenüber dem Olefin in etwa zehnfachem Überschuß angewandt. Das angewandte Isobutan war 95%ig und enthielt neben Spuren von Propan, Pentan und Amylen noch 4% Butene und 1% n-Butan. Aus dem Alkylierungsprodukt wurde nach Neutralisation und Stabilisierung der über 185° siedende kleine Anteil abgetrennt.

Das bis 185° siedende Alkylierungsbenzin wurde sodann durch fraktionierte Destillation in einer 10-Böden-Kolonne in einzelne Fraktionen mit engem Siedebereich zerlegt. Die Fraktionierung in der 10-Böden-Kolonne ermöglicht die Gewinnung von Fraktionen, die keine mehr als 5% unterhalb oder oberhalb der Fraktionssiedegrenzen siedenden Kohlenwasserstoffe enthält. Die Siedebereiche wurden unter Berücksichtigung der Siedepunkte der zu erwartenden Kohlenwasserstoffe sowie auch der unerwartet auftretenden Haltepunkte so gewählt, daß sich jeweils ein einzelner Kohlenwasserstoff anreichern konnte und möglichst nicht mehr als zwei, höchstens drei Kohlenwasserstoffe in der einzelnen Fraktion enthalten waren.

Von den so erhaltenen Fraktionen ( 6 bis 9 bei einem Alkylierungsbenzin) wurden nun von Dr. Timm und Dr. Thaler die Ramanspektren photographisch aufgenommen und durch Vergleich mit bekannten Spektren qualitativ gedeutet und quantitativ ausgewertet. Bis zu den Oktanen einschließlich sind die Ramanspektren fast sämtlicher Isomerer bereits erforscht. Eine Substanz gilt dann als nachgewiesen, wenn man zum mindesten ihre starken Frequenzen in einem Gemisch erkennen kann. Aus der Stärke der Frequenzlinien lassen sich hinlänglich genaue quantitative Angaben über die Zusammensetzung der Fraktionen machen.

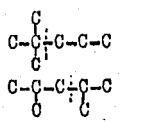
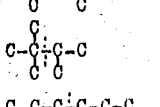
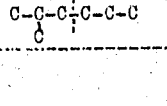
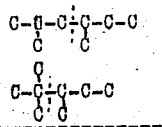
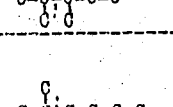
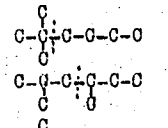
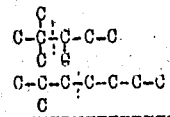
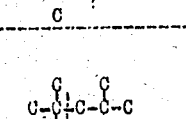
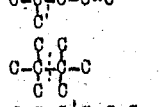
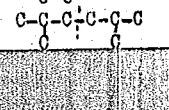
In den später folgenden Tabellen ( 2 - 6 ) der Untersuchungsergebnisse für die einzelnen Alkylate sind in jeder wagrechten Spalte in der oberen Zahlenreihe die aus der Ramananalyse ermittelten Prozente, in der unteren Reihe die daraus für die Gesamtmenge des Benzins errechneten Prozente angeführt.

Die zu diesen Tabellen gehörigen 5 Kurvenbilder veranschaulichen den Zusammenhang zwischen der Siedeanalyse der Alkylierungsbenzine aus der 10-Böden-Kolonne und der durch die Ramanspektralanalyse gefundenen Zusammensetzung.

3.) Theoretisch zu erwartende Alkylierungsprodukte.

In der folgenden Tabelle 1 sind in übersichtlicher Weise diejenigen isomeren Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkt und Oktanzahl angegeben, die sich rein schematisch bei der Alkylierung von Isobutan mit 1.) Propylen, 2.) n-Buten-2, 3.) n-Buten-1, 4.) i-Buten bilden könnten.

Tabelle 1.

| 1.) Isobutan + Propylen | | Siedepunkt: | Oktanzahl: |
|---|---|---|---|
| 2,2-Dimethylpentan |  | 79,9 | 93 |
| 2,4-Dimethylpentan |  | 80,8 | 80 - 90 |
| 2,2,3-Trimethylbutan ("Triptan") |  | 80,8 | 125 |
| 2-Methylhexan |  | 89,7 | 64 |
| **2.) Isobutan + n-Buten-2** | | | |
| 2,4-Dimethylhexan |  | 109 | |
| 2,2,3-Trimethylpentan |  | 110,3 | 101 |
| **3.) Isobutan + n-Buten-1** | | | |
| 2,2-Dimethylhexan |  | 107 | |
| 2,4-Dimethylhexan |  | 109 | 85 - 90 |
| 2,2,3-Trimethylpentan |  | 110,3 | 101 |
| 2-Methylheptan |  | 117,2 | |
| **4.) Isobutan + Isobuten** | | | |
| 2,2,4-Trimethylpentan | | 99,3 | 100 |
| 2,2,3,3-Tetramethylbutan | | 106,5 | 130 (?) |
| 2,5-Dimethylhexan | | 109,3 | 69 |

Aus den Siedepunktsangaben ist zu ersehen, wie wenig Aussicht eine Feinfraktionierung für die Erkennung oder gar Bestimmung einzelner Kohlenwasserstoffe bietet.

4₂) Alkylat aus Isobutan mit Propylen bei + 27°.

Bei der Schwefelsäure-Alkylierung von Isobutan mit Propylen sind die besten Ergebnisse bei + 27° zu erzielen. Die Gesamt-Alkylat-Ausbeute betrug 244° (Theorie 238%), der bis 185° siedende Benzinanteil 97% des Alkylates, Das Benzin hatte eine Motor-Oktanzahl (MOZ) von 87,5 .
Das angewandte Olefin hatte folgende Zusammensetzung (Gasanalyt.Lab.Op.):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_2H_4$ | : 0,1 | | |
| $C_3H_6$ | : 87,7 | $C_3H_8$ | : 1,1 |
| $C_4H_8$ | : 7,9 | $C_4H_{10}$ | : 0,2 |
| $C_5H_{10}$ | : 2,3 | $C_5H_{12}$ | : 0,1 |

Über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der 8 einzelnen Fraktionen sowie des Gesamtbenzins gibt Tabelle 2 Aufschluß.

Tabelle 2.

| Siedepunkte Isoparaffin | Hexan | Heptane | | Oktane | | | $C_9$ u. höher | Teil % auf der 10Böden kolonne |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 58 2,3-$C_4$ | 80,8 2,4-$C_5$ | 89,7 2,3-$C_5$ | 99,3 2,2,4-$C_5$ | 113,4 2,3,4-$C_5$ | 114,2 2,3,3-$C_5$ | | |
| bis 78° | 40 2,6 | 60 3,9 | - | - | - | - | - | 6.5 |
| 78 - 83 | - | 100 27 | - | - | - | - | - | 27 |
| 83 - 91 | - | 40 15,5 | 60 23 | - | - | - | - | 38,5 |
| 91 - 98 | - | 10 0,6 | 30 1,8 | 60 3,6 | - | - | - | 6,0 |
| 98 - 102 | - | - | - | 100 1,5 | - | - | - | 1,5 |
| 102 - 112 | - | - | - | 25 1,4 | 25 1,4 | 50 2,8 | - | 5,5 |
| 112 - 115 | - | - | - | - | 40 1,2 | 60 1,8 | - | 3,0 |
| 115 - 180 | - | - | - | - | - | - | 9,7 | 9,7 |
| Gesamt % | 2,6 | 47,0 | 24,8 | 6,5 | 2,6 | 4,6 | 9,7 | 97,7 |
| berechnet auf 100 % | 3 | 47 | 25 | 7 | 3 | 5 | 10 | 100 |
| | 3 | 72 | | 15 | | | 10 | |

An Heptanen sind im ganzen nur 72% im Alkylat enthalten, also weit weniger, als dem Propylengehalt (88%) des angewandten Olefingases entspricht. Von den 4 zu erwartenden Heptanisomeren ist nur das 2,4-Dimethylpentan mit dem hohen Anteil von 47% vertreten, dagegen ist das nicht erwartete 2,3-Dimethylpentan in einer Menge von 25% entstanden, wahrscheinlich durch Wanderung einer Methylgruppe aus primär gebildetem 2,2-Dimethylpentan. (Bei der katalytischen Alkylierung von Isobutan mit Äthylen entsteht ja auch nicht das zu erwartende 2,2-Dimethylbutan ("Neohexan"), sondern das nicht zu erwartende 2,3-Dimethylbutan!) Das theoretisch ebenfalls zu erwartende, wegen seiner hohen Oktanzahl (125) besonders erwünschte 2,2,3-Trimethylbutan ("Triptan") konnte im Alkylat nicht nachgewiesen werden.

Außer den beiden Heptanisomeren wurden noch 15% Oktanisomere (drei Trimethylpentane), also etwa die doppelte Menge als dem Butengehalt des Gases entspricht, gebildet; ferner 3% eines isomeren Hexans (2,3-Dimethylbutan), trotz des Fehlens von Äthylen, das übrigens ohnehin in Gegenwart von Schwefelsäure nicht mit Isobutan reagiert. Schließlich enthielt das Benzin noch 10% Nonane bezw. höher molekulare Kohlenwasserstoffe.

Da die Hauptmenge des Alkylates aus zwei Dimethylpentanen (mit Oktanzahlen 85 und 90) besteht und die höheren Oktanzahlen der Oktanisomeren durch die niedrigeren des Nonananteils wohl ausgeglichen werden, ist es erklärlich, daß die MOZ des Propylen-Alkylates nicht über 90 steigt.

5.) Alkylat aus Isobutan mit n-Buten-2 bei 0°.

Bei der Alkylierung von Isobutan mit Butenen sind rein schematisch je nach der Art des angewandten Butens verschiedene Oktanisomere zu erwarten (vergl. Tabelle 1), nämlich bei Buten-2 nur das 2,4-Dimethylhexan und das 2,2,3-Trimethylpentan, bei Buten-1 neben diesen beiden noch das 2,2-Dimethylhexan und das 2-Methylheptan, bei Isobuten dagegen drei ganz andere Isomere: 2,5-Dimethylhexan, 2,2,4-Trimethylpentan und 2,2,3,3-Tetramethylbutan. Bei Betrachtung der Oktanzahlen der genannten Kohlenwasserstoffe hätte man annehmen können, daß das Isobuten-Alkylat die beste Oktanzahl, das Buten-1 die schlechteste liefern müßte. Tatsächlich ist jedoch mit Buten-2 das klopffesteste Benzin zu gewinnen.

Bei der Schwefelsäure-Alkylierung von Buten-2 (wie Buten-1) hat sich eine Reaktionstemperatur um 0° als am günstigsten erwiesen. An Gesamtalkylat wurde dabei die theoretische Ausbeute von 203% erzielt. Der bis 105° siedende Benzinanteil betrug 94% des Alkylats und brachte die Motor-Oktanzahl 96.

Das angewandte Olefin hatte folgende Zusammensetzung:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_6$ | : | 5,7 % | $C_3H_8$ | : | 0,6% |
| n-$C_4H_8$-2 | : | 80 " } | $C_4H_{10}$ | : | 0,2% |
| n-$C_4H_8$-1 | : | 8,8 " } 93,3% | | | |
| i-$C_4H_8$ | : | 4,5 " } | | | |

Eine Übersicht über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der 6 einzelnen Fraktionen und des Gesamtbenzins ist in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3

| | Heptane | | Oktane | | | $C_9$ und höhere KW | Teil % auf der 10-Bödenkolonne | Moto OZ der Fraktion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Siedepunkte<br>Isoparaffin | 78,9<br>2,2-$C_5$ | 80,8<br>2,4-$C_5$ | 99,3<br>2,2,4-$C_5$ | 113,4<br>2,3,4-$C_5$ | 114,2<br>2,3,3-$C_5$ | | | |
| 53 - 98 | 40<br>3,5 | 40<br>3,5 | 20<br>1,7 | - | - | - | 8,7 | 93,5 |
| 98 - 102 | 3<br>0,6 | 5<br>1 | 92<br>20,4 | - | - | - | 22 | 99,5 |
| 102 - 108 | - | - | 50<br>2 | 25<br>1 | 25<br>1 | - | 4 | 96,0 |
| 108 - 112 | - | - | 20<br>1,4 | 40<br>2,8 | 40<br>2,8 | - | 7 | 94,7 |
| 112 - 115 | - | - | - | 50<br>22,2 | 50<br>22,3 | - | 44,5 | 96 |
| 115 - 185 | - | - | - | 30<br>2,4 | 30<br>2,4 | 40<br>3,2 | 8 | 91 |
| Gesamt % | 4,1 | 4,5 | 25,5 | 28,4 | 28,5 | 3,2 | 94,2 | 96 |
| berechnet auf 100 % | 4,5 | 5 | 27 | 30 | 30 | 3,5 | 100,0 | |
| | 9,5 | | | 87 | | 3,5 | | |

An Oktanen sind im ganzen 87% gebildet worden und zwar nur drei nicht zu erwartende Trimethylpentane in etwa gleicher Menge: 2,2,4- , 2,3,3- und 2,3,4-Trimethylpentan. Das 4. und letzte, theoretisch gerade erwartete Trimethylpentan (2,2,3-) konnte ebenso wenig nachgewiesen werden, wie das ebenfalls erwartete 2,4-Dimethylhexan.

Außer den Oktanen enthielt das Alkylat noch 2 auch theoretisch zu erwartende isomere Heptane in einer Menge von zusammen 10% (etwas mehr als dem Propylengehalt des Gases entspricht) und nur 3,5% Nonane.

Der hohe Prozentsatz an Trimethylpentanen (87%) im Alkylat und der hier besonders geringe Anteil (3,5%) an weniger klopffesten höher siedenden Kohlenwasserstoffen (Nonanen etc.) macht die gefundene hohe Oktanzahl erklärlich.

In der letzten senkrechten Spalte der Tabelle 3 sind auch die Motor-Oktanzahlen der einzelnen Fraktionen angegeben. Die zweite Fraktion (98 - 102°), die 92% 2,2,4-Trimethylpentan (OZ = 100) enthält, zeigt die höchste MOZ von 99,5 . In den beiden nächsten Fraktionen mit abnehmendem " Isooktan "-Gehalt (50%, 20%) ist ein entsprechendes Absinken der MOZ zu beobachten. Aus Zusammensetzung und Oktanzahl der beiden letzten Fraktionen ist zu schließen, daß die Oktanzahl der im Alkylat vorkommenden Nonane nicht weit über 80 liegt.

6.) Alkylat aus Isobutan mit n-Buten-2 bei + 20° .

Die Erhöhung derReaktionstemperatur auf 20° bei der Alkylierung von Isobutan mit Buten-2 führt im Vergleich zu dem bei der optimalen Temperatur von 0° unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführten Versuch zu einem beträchtlich abweichenden Ergebnis.

Die Gesamtausbeute an Alkylat (bezogen auf Olefin) betrug hier nur 164%, blieb also um 40% hinter der theoretischen Ausbeute (wie sie bei 0° erhalten wurde) zurück. Der bis 185° siedende Benzinanteil betrug zwar 95% des Gesamtalkylates, enthält jedoch 10% über dem Siedebereich der Oktane liegende Kohlenwasserstoffe (bei 0° nur 3%) und zeigte eine Motor-Oktanzahl von nur 92 ( 96 bei 0°).

Aus der in Tabelle 4 gegebenen Übersicht ist folgendes zu entnehmen: Die Gesamtmenge an Oktanen (83%) ist geringer als bei 0° (87%). Auch hier treten (ebenso wie bei 0°) die beiden zu erwartenden Oktanisomeren nämlich 2,4-Dimethylhexan und 2,2,3-Trimethylpentan, nicht auf, sondern ebenfalls nur die drei anderen Trimethylpentane, jedoch im Mengenverhältnis von den bei 0° erhaltenen stark unterschieden. Im Alkylat konnte hier auch das Vorhandensein des nicht zu erwartenden 3-Methylheptan in geringer Menge nachgewiesen werden.

An Heptanen entstand nur das - gemäß dem Propylen-Gehalt des angewandten Olefingases - nach Art und Menge (7%) zu erwartende 2,4-Dimethylheptan, dagegen kein 2,2-Dimethylpentan wie bei 0° .

Der in diesem Alkylat gefundene verhältnismäßig hohe Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen (10%) ist sicherlich der Hauptgrund für die gegenüber dem 0°-Alkylat um 4 Einheiten gesenkte Oktanzahl.

Tabelle 4

| | Heptan | Oktane | | | | $C_9$ und höher | Teil % auf der 10-Böden-kolonne |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Siedepunkte Isoparaffin | 80,8 2,4-$C_5$ | 99,3 2,2,4-$C_5$ | 113,4 2,3,4-$C_5$ | 114,2 2,3,3-$C_5$ | 119 3-$C_7$ | | |
| - 98° | 50 6 | 50 6 | - | - | - | - | 12 |
| 98 - 102 | - | 100 23,2 | - | - | - | - | 23,2 |
| 102 - 108 | - | 95 5,7 | 5 0,3 | - | - | - | 6 |
| 108 - 112 | - | 20 1,9 | 40 3,7 | 40 3,8 | - | - | 9,4 |
| 112 - 115 | - | - | 40 10,8 | 60 16,2 | - | - | 27 |
| 115 - 185 | - | - | - | 20 2,2 | vor-han-den | 80 8,8 | 11 |
| Gesamt % | 6 | 36,8 | 14,8 | 22,2 | | 8,8 | 88,6 |
| berechnet auf 100% | 7 | 41,5 | 16,5 | 25 | | 10 | 100 |
| | 7 | 83 | | | | 10 | |

7.) Alkylat aus Isobutan mit n-Buten-1 bei 0°.

Bei der Alkylierung von Isobutan mit Buten-1 bei 0° wurde in theoretischer Ausbeute (202%) ein Alkylat erhalten, dessen Benzinanteil 92% der Gesamtausbeute betrug und eine Motor-Oktanzahl von 93,5 aufwies.

Das angewandte Olefin hatte folgende Zusammensetzung:

$C_3H_6$ : 0,1 %
n-$C_4H_8$-1: 84 %
n-$C_4H_8$-2: 12 %
i-$C_4H_8$ : 1 %
} 97 %
$C_5H_{10}$ : 0,5 %

$C_3H_8$ : Spuren
$C_4H_{10}$ : 2,3% (meist iso-)
$C_5H_{12}$ : Spuren

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der 7 einzelnen Fraktionen sowie des Gesamtbenzins ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

| Siedepunkte Isoparaffin | Heptan | Oktane | | | | $C_9$ und höher | Teil % auf der 10-Böde kolonne |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 80,8 2,4-$C_5$ | 99,3 2,2,4-$C_5$ | 109 2,5-$C_6$ | 113,4 2,3,4-$C_5$ | 114,2 2,3,3-$C_5$ | | |
| - 98 | 30 5,3 | 70 12,4 | | | | | 17,7 |
| 98 - 102 | | 100 16,5 | | | | | 16,5 |
| 102 - 108 | | 66 2,5 | | 17 0,6 | 17 0,6 | | 3,7 |
| 108 - 112 | | | 33 4 | 33 4 | 33 4,1 | | 12,1 |
| 112 - 115 | | | | 30 8,9 | 70 20,7 | | 29,6 |
| 115 - 122 | | | | 10 0,8 | 40 3,2 | 50 4,0 | 8,0 |
| 122 - 185 | | | | | | 100 10 | 10,0 |
| Gesamt % | 5,3 | 31,4 | 4 | 14,3 | 28,6 | 14 | 97,6 |
| berechnet auf 100% | 5,5 | 32 | 4 | 15 | 29 | 14,5 | 100 |
| | 5,5 | 80 | | | | 14,5 | |

An Oktanen wurden insgesamt nur 80% (7% weniger als bei Buten-2 und 0°) gebildet. Von den vier zu erwartenden Oktanisomeren wurde kein einziger aufgefunden, vielmehr entstanden vorzugsweise dieselben drei Trimethylpentane wie bei Buten-2, jedoch in weit geringerer Menge (76% statt 87%) und auch im Mengenverhältnis unterschieden. Zum ersten Male tritt hier mit 4% das ( nur bei i-Buten zu erwartende) 2,5-Dimethylhexan auf.

Die Heptane sind nur durch das 2,4-Dimethylpentan mit 5% vertreten, dessen Bildung hier jedoch nicht durch das Vorhandensein entsprechender Mengen von Propylen im Ausgangsgas (0,1%) zu erklären ist.

Bemerkenswert ist hier der besonders hohe Anteil an Nonanen (15%; bei Buten-2 nur 3%), der wohl in erster Linie für die Senkung der Oktanzahl (93,5 gegenüber 96) verantwortlich ist.

8.) Alkylat aus Isobutan und Isobuten bei 25° .

Die Alkylierung von Isobutan mit Isobuten wurde bei der zur Erzielung der besten Ausbeute günstigsten Temperatur von 25° durchgeführt. Die Gesamtausbeute an Alkylat (bezogen auf Olefin) betrug hierbei nur 186% (theor. 204%), der bis 185° übergehende Benzinanteil 160% oder 86% des Gesamtalkylates. Sowohl die niedrige Gesamtausbeute wie auch der verhältnismäßig niedere Benzinanteil ist durch die gegenüber den n-Butenen starke Neigung des Isobutens zur Polymerisation durchaus erklärlich. Die Motor-Oktanzahl hat von allen Buten-Alkylaten den niedrigsten Wert von 91 .

Das angewandte Olefin hatte folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_3H_6$ | : 1,6 % | $C_3H_8$ | : 0,1 % |
| i-$C_4H_8$ | : 95,6 " | $C_4H_{10}$ | : 1,4 " |
| n-$C_4H_8$ | : 1,3 " | | |

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der 9 Fraktionen sowie des Gesamtbenzins ist aus Tabelle 6 ersichtlich.

An Oktanen sind im ganzen nur 78% im Alkylatbenzin enthalten, also weit weniger, als dem Butengehalt (97%) des Olefingases entspricht. Von den drei zu erwartenden Oktanisomeren ist das 2,2,4-Trimethylpentan ("Isooktan") mit 36,5%,das 2,5-Dimethylhexan nur mit 3,5% vertreten, während das 2,2,3,3-Tetramethylbutan überhaupt nicht nachzuweisen war. Dagegen wurden auch hier wieder - wie bei den n-Buten-Alkylaten- beträchtliche Mengen der beiden nicht zu erwartenden Trimethylpentane (2,3,3- und 2,3,4-) sowie in geringerer Menge auch 2- und 3-Methylheptan gefunden.

Außer den Oktanen wurden noch 10% isomere Heptane (durch den Propylengehalt des Gases nicht begründet), sowie 5% Hexane und 7% Nonane gebildet.

Der verhältnismäßig geringen Menge von nur 67% Trimethylpentanen (bei n-Buten-2 sind es 87%)und der entsprechend größeren Menge weniger klopffester "Nebenprodukte" ist die niedrige Oktanzahl zuzuschreiben.

Tabelle 6

| Siedepunkte Isoparaffin | Hexan | Heptane | | Oktane | | | | | | $C_9$ und höher | Teil % auf der 10-Bö-denkolonne |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 58 $2,3-C_4$ | 80,8 $2,4-C_5$ | 89,7 $2,3-C_5$ | 99,3 $2,2,4-C_5$ | 109 $2,5-C_6$ | 113,4 $2,3,4-C_5$ | 114,2 $2,3,3-C_5$ | 118 $2-C_7$ | 119 $3-C_7$ | | |
| bis 78 | 70<br>5 | 30<br>2 | | | | | | | | | 7,0 |
| 78 – 83 | | 100<br>2,4 | | | | | | | | | 2,4 |
| 83 – 91 | | 70<br>3 | 30<br>1 | | | | | | | | 4,0 |
| 91 – 98 | | | 10<br>1 | 90<br>7,5 | | | | | | | 8,5 |
| 98 – 102 | | | | 100<br>22,7 | | | | | | | 22,7 |
| 102 – 108 | | | | 90<br>3,5 | | 10<br>0,5 | | | | | 4,1 |
| 108 – 112 | | | | | 33<br>3,2 | 33<br>3,2 | 33<br>3,2 | | | | 9,5 |
| 112 – 116 | | | | | | 30<br>6,5 | 60<br>13 | 10<br>2,3 | | | 21,8 |
| 115 – 185 | | | | | | | 10<br>1,5 | 40<br>5 | 50<br>6,5 | | 13,0 |
| Gesamt % | 5 | 7,4 | 2 | 33,8 | 3,2 | 10,2 | 17,7 | 7,3 | | 6,5 | 93 |
| berechnet auf 100% | 5 | 8 | 2 | 36,5 | 3,5 | 11 | 19 | 8 | | 7 | 100 |
| | 5 | 10 | | 78 | | | | | | 7 | |

Zusammenfassung.

Die bei der Alkylierung von Isobutan mit Propylen und den verschiedenen Butenen mit Schwefelsäure als Katalysator bei den optimalen Temperaturen erhaltenen Alkylierungsbenzine (Siedebereich bis 185°) wurden in einer 10-Böden-Kolonne der fraktionierten Destillation derart unterworfen, daß sich einzelne Kohlenwasserstoffe in den Fraktionen weitgehend anreichern konnten.

Von den einzelnen Fraktionen wurden bei Dr. Timm und Dr. Thaler die Ramanspektren aufgenommen und qualitativ und quantitativ ausgewertet.

In der folgenden Tabelle sind - nach Umrechnung der Fraktionswerte auf die Gesamtbenzinmenge - die Gehalte der einzelnen Alkylierungsbenzine an den verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffen zusammengestellt. Die +Zeichen sind ein Hinweis auf die theoretisch mögliche Bildung der einzelnen isomeren Kohlenwasserstoffe bei der Alkylierung der jeweils angewendeten Reaktionsteilnehmer.

Tabelle 7

| | i-Butan Propen | i-Butan n-Buten-2 | i-Butan n-Buten-2 | i-Butan n-Buten-1 | i-Butan i-Buten |
|---|---|---|---|---|---|
| Reakt.-Temperatur | + 27° | 0° | + 20° | 0° | + 25° |
| Ges.-Ausb. (% v.Olefin) | 244% | 203% | 164% | 202% | 166% |
| Benzin-Anteil (% v.Ges.) | 97% | 94% | 95% | 92% | 86% |
| Motoroktanzahl (MOZ) | 87,5 | 96 | 92 | 93,5 | 91 |
| 2,3-Dimethylbutan OZ = 94 | 3 | | | | 5 |
| 2-Methylhexan 64 | + | | | | |
| 2,2- " 93 | + | 5 | | | |
| 2,3- " 90 | 25 | | | | 2 |
| 2,4- " 85 | + 47 | 5 | 7 | 5 | 8 |
| ,2,3-Trimethylbutan 125 | + | | | | |
| 2-Methylheptan | | | | + | |
| 3- " 30 | | | vorh. | | 8 |
| 2,2-Dimethylhexan | | | | + | |
| 2,4- " 05 | | + | + | + | |
| 2,5 " 69 | | | | 4 | + 3 |
| ,2,3-Trimethylpentan 101 | | + | + | + | |
| ,2,4- " 100 | 7 | 27 | 42 | 32 | + 37 |
| ,3,3- " | 5 | 30 | 25 | 29 | 19 |
| ,3,4- " 95 | 3 | 30 | 16 | 15 | 11 |
| ,3,3-Tetramethylbutan 130 | | | | | + |
| Nonane (u.höhere) | 10 | 3 | 10 | 15 | 7 |

6972

Aus den Angaben vorstehender Tabelle sind an wichtigen Ergebnissen hervorzuheben:

1.) Bei der Alkylierung von Isobutan/Propen mit $H_2SO_4$ entsteht das zu erwartende, besonders hochwertige Trimethylbutan ("Triptan") nicht.

2.) Bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Butenen werden nicht die erwarteten Isooktane, sondern vorzugsweise die 3 nicht zu erwartenden Trimethylpentane gebildet.

3.) Von den Alkylierungsbenzinen aus Isobutan und Butenen wird die höchste Oktanzahl mit n-Buten-2 (MOZ = 96), eine mittlere mit n-Buten-1 (MOZ = 93,5) und die niedrigste mit i-Buten (MOZ = 91) erhalten.

4.) Erhöhung der Reaktionstemperatur (auf 20°) bewirkt bei n-Buten-2 nicht nur eine starke Erniedrigung der Ausbeute, sondern auch der Oktanzahl.

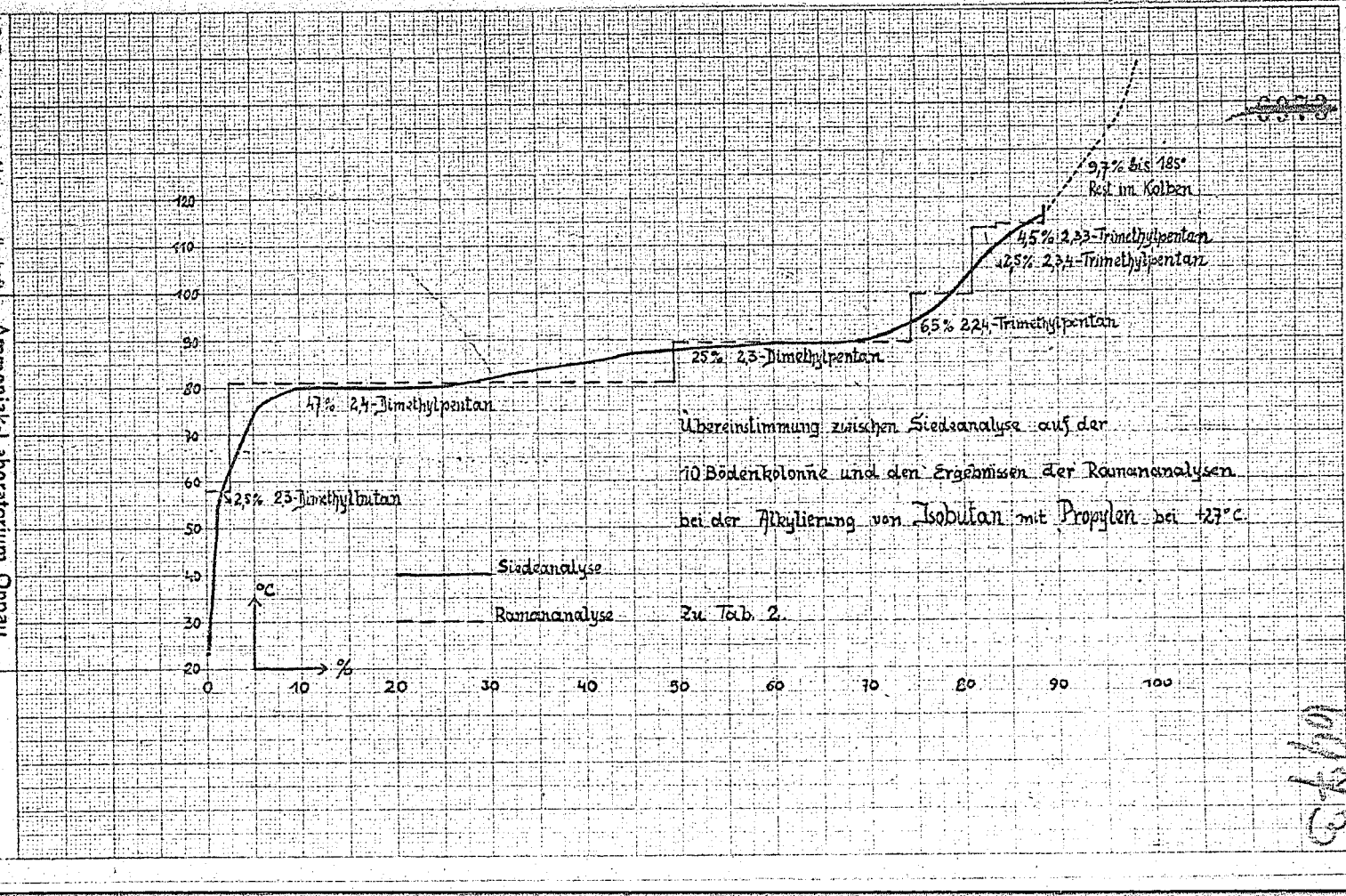
5.) Isobuten ist bezüglich Ausbeute, Benzinanteil und Oktanzahl gegenüber n-Buten deutlich im Nachteil.

Die dem vorstehenden Bericht zugrunde liegenden Versuchsarbeiten wurden in der Zeit vom Oktober 1940 bis Februar 1941 in der Gruppe Dr. Jannek ausgeführt. An der Abfassung des Berichtes ist Dr. Jannek mitbeteiligt.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Ammoniak-Laboratorium Oppau
Blümel

1941

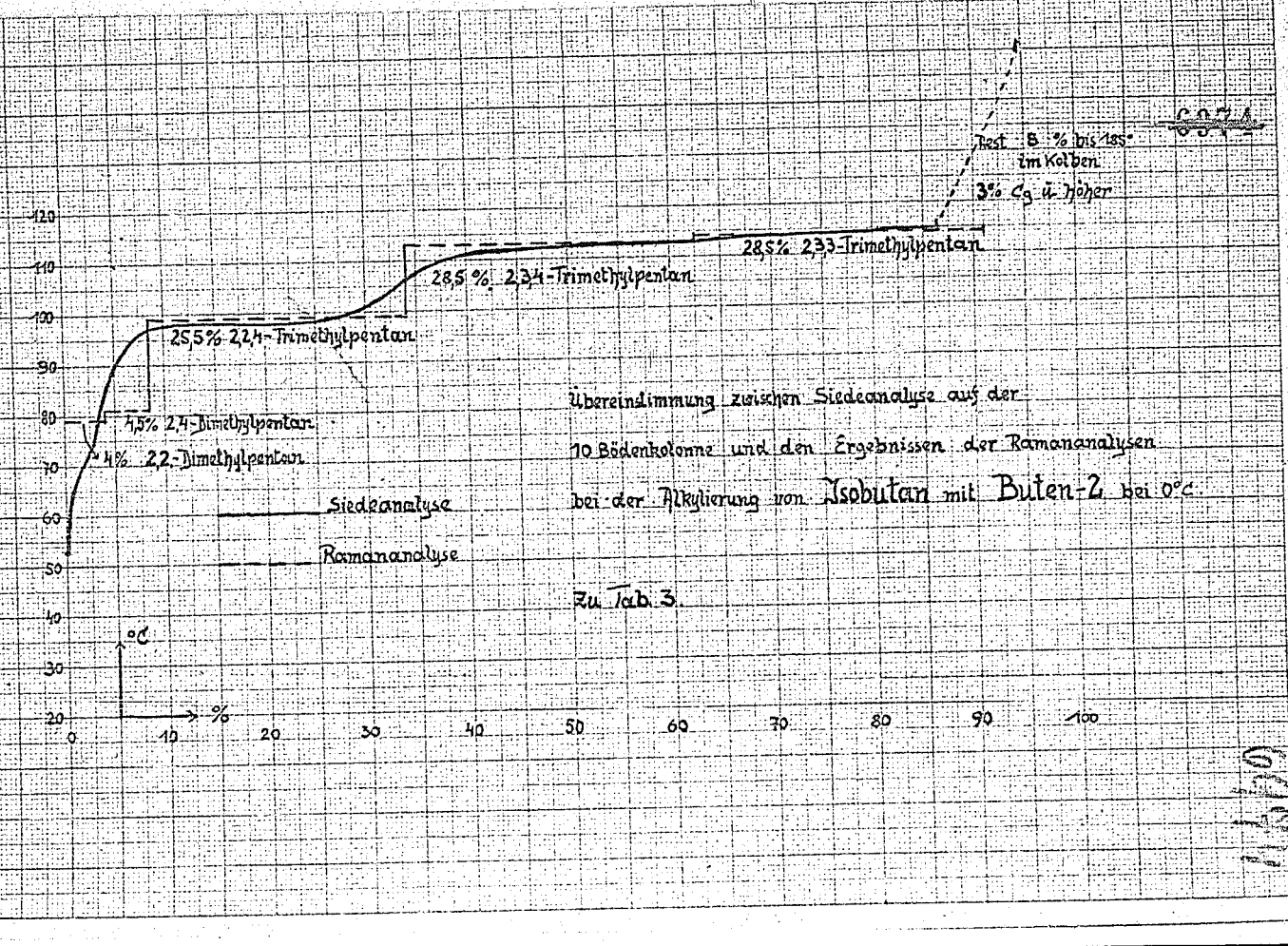



Übereinstimmung zwischen Siedeanalyse auf der
110 Bödenkolonne und den Ergebnissen der Ramananalysen
bei der Alkylierung von Isobutan mit Propylen bei +27°C.

Zu Tab. 2.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Ammoniak-Laboratorium Oppau
1941
Blümel.

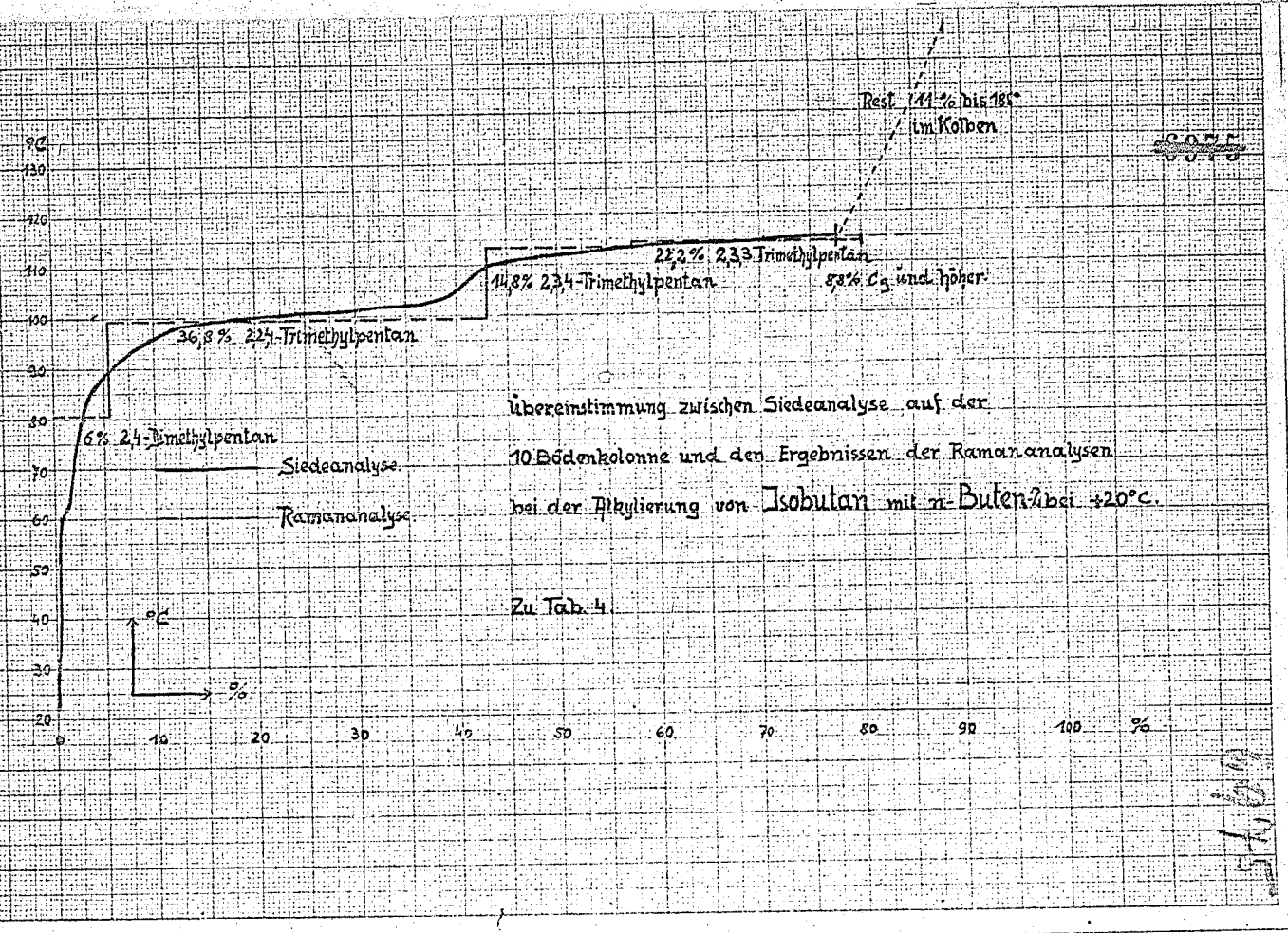



Übereinstimmung zwischen Siedeanalyse auf der 10 Bödenkolonne und den Ergebnissen der Ramananalysen bei der Alkylierung von Isobutan mit Buten-2 bei 0°C.

Zu Tab. 3.

Fig. 10

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
Ammoniak-Laboratorium Oppau
Blümel
1941




Übereinstimmung zwischen Siedeanalyse auf der 10 Bödenkolonne und den Ergebnissen der Ramananalysen bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Buten-2 bei +20°C.

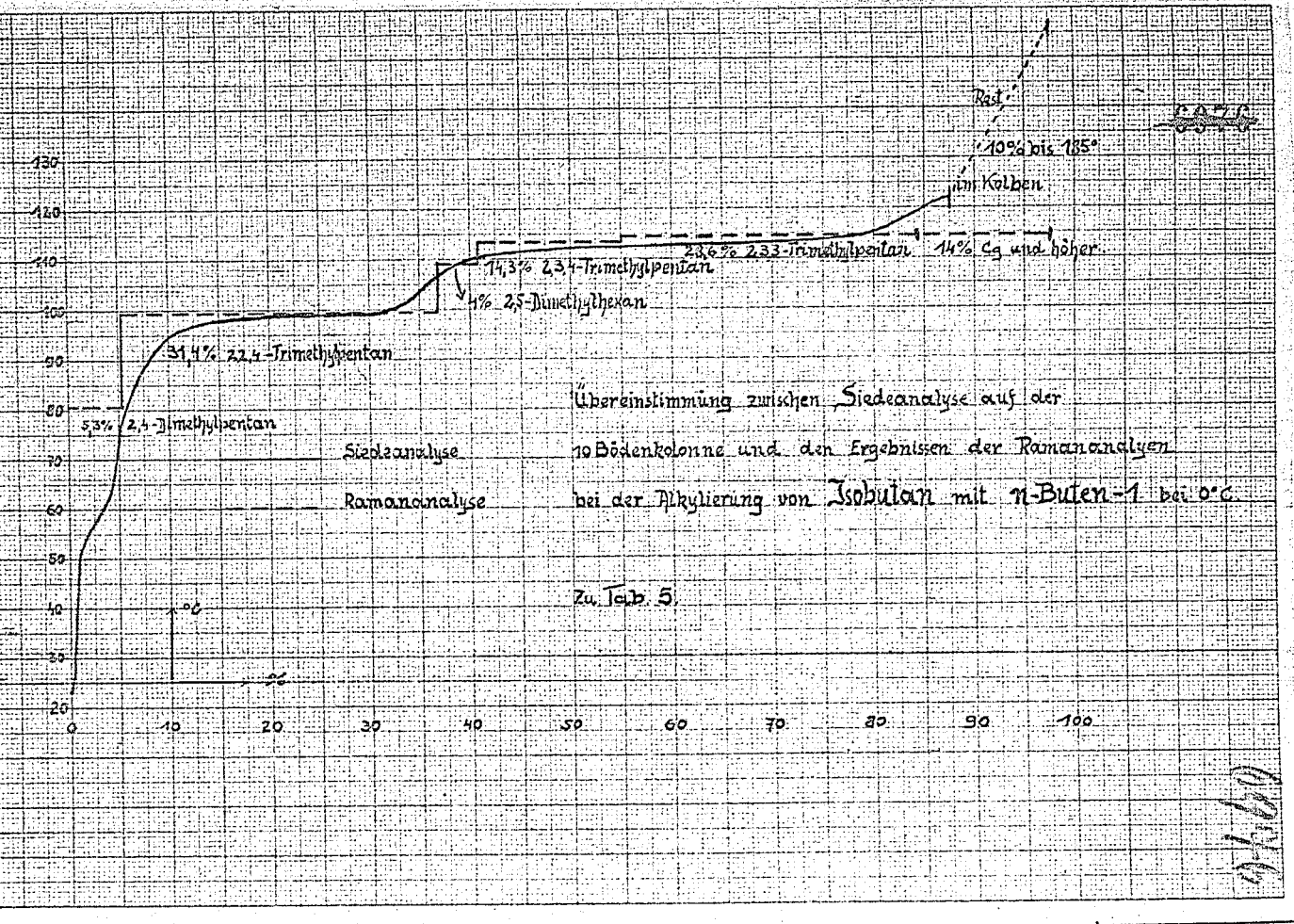
Zu Tab. 4.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Ammoniak-Laboratorium Oppau

1941

Blümel.



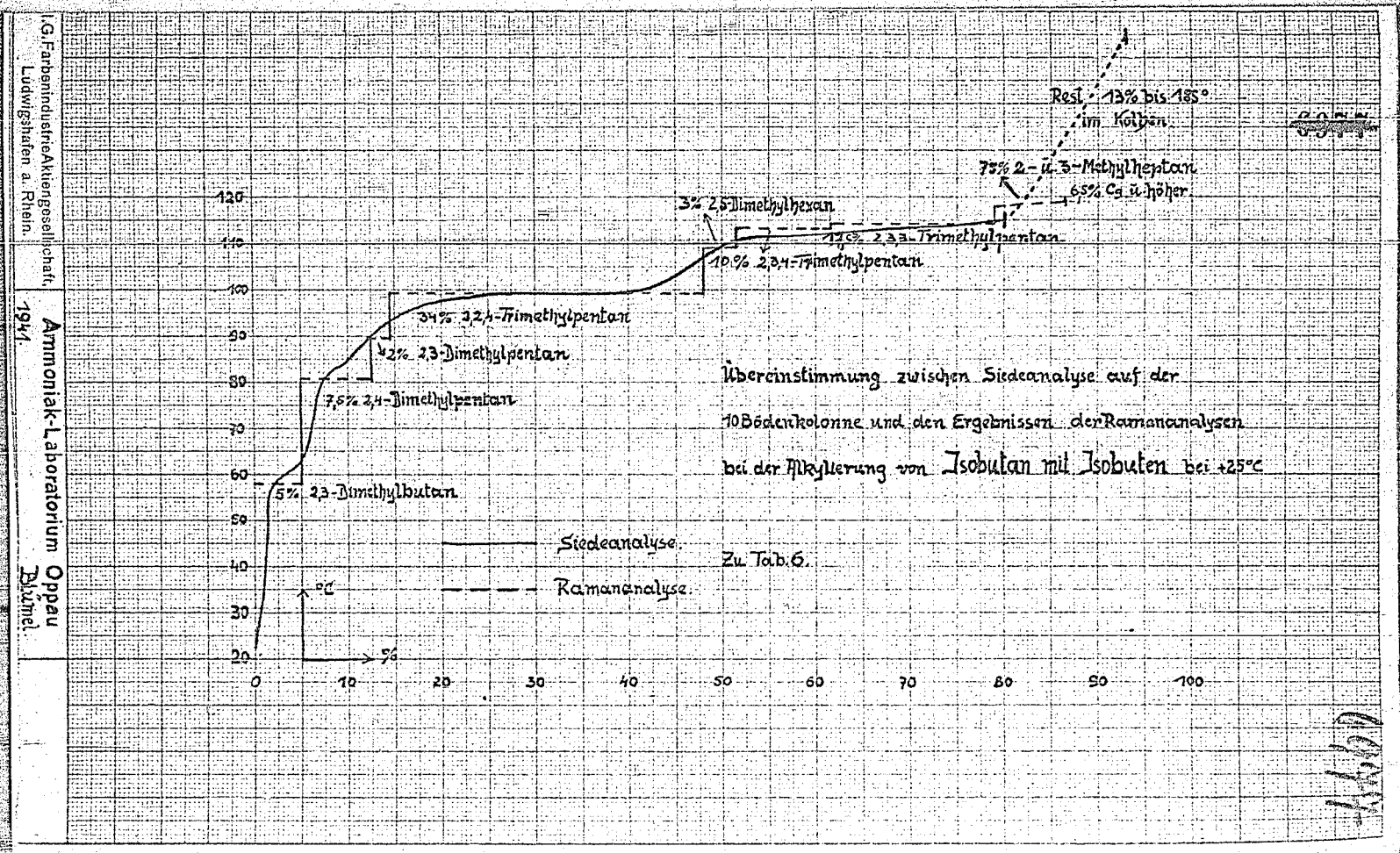

Übereinstimmung zwischen Siedeanalyse auf der 10 Bödenkolonne und den Ergebnissen der Ramananalyen bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Buten-1 bei 0°C.

Zu Tab. 5.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

1941

Ammoniak-Laboratorium Oppau
Blümel.




Übereinstimmung zwischen Siedeanalyse auf der 10 Bödenkolonne und den Ergebnissen der Ramananalysen bei der Alkylierung von Isobutan mit Isobuten bei +25°C

Zu Tab. 6.

Bericht d. Fachgruppe
2. Bl. 13.1.41 –

Ludwigshafen a. Rhein. | 1941. | Blümel.

Herrn Dr. Reinzel
z. K. 13.4.41-

16/4.41.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU
Dr. Brill u. Dr. Peters

Bericht Nr. 1652
vom 15. April 1941

6978

Über einige neue Befunde am Ammoniak-Katalysator.

Zurück an Stickstoffabteilung Bg.

S 40
ZA-7304
(3)

Slo/ER/1303 (3)

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU 15.4.1941. /Gb

## Über einige neue Befunde am Ammoniak-Katalysator

gez. G. Wietzel

### Übersicht

Syntheseversuche am Ammoniak-Katalysator mit sehr reinem Stickstoff-Wasserstoffgemisch zeigen, daß entgegen allen früheren Befunden ein reines Eisen ohne jeden Zusatz an Aktivatoren oder Stabilisatoren (Al, K) eine katalytische Dauerwirkung über mehrere Wochen ohne merklichen Abfall der katalytischen Aktivität aufweist. Es ergibt sich, daß dieser Unterschied zu früheren Befunden zurückzuführen ist auf geringe Mengen von Kontaktgiften, die bei allen früheren Versuchen sich offenbar stets im Synthesegas noch befanden. Das reine Eisen ist nämlich z.B. gegen Schwefelwasserstoff sehr empfindlich. Dieser Befund veranlaßte uns zu einem Studium der Wirkungsweise der Kontaktzuschläge $Al_2O_3$ und K gegenüber den verschiedenen Kontaktgiften. Die Versuche ergaben, daß eine Wechselwirkung zwischen den Kontaktzuschlägen und Kontaktgiften besteht, sodaß eine optimale Zusammensetzung des Ammoniak-Katalysators schlechthin nicht angegeben werden kann. Die optimale Zusammensetzung ist vielmehr von der Art der Verunreinigungen des zur Synthese verwendeten Stickstoffwasserstoff-gemisches sehr abhängig. Es könnte daher vorteilhaft sein, auch im Betrieb, wo im Frischgas und im Endkreislaufgas ganz verschiedene Verunreinigungen vorhanden sind, die in den verschiedenen Kreisläufen verwendeten Kontakte hierauf abzustimmen.

## Über einige neue Befunde am Ammoniak-Katalysator.

Der Ammoniak-Katalysator wird bekanntlich hergestellt durch oxydierendes Schmelzen von metallischem Eisen mit geringen Zusätzen von Aluminium und Kalium. Bereits in dem deutschen Reichspatent 254 437 von 1910 wird die Ansicht ausgesprochen, daß die hervorragend starke Wirkung so hergestellter Katalysatoren vermutlich darauf zurückzuführen sei, daß doe erwähnten Beimengungen sich in dem hocherhitzten Metall-Oxyd lösen und daß dadurch bei der nachherigen Reduktion ein äußerst feines Skelett innerhalb der Metallmasse entsteht, das ein Zurückgehen der Oberfläche, also eine Sinterung in wirksamer Weise verhindert, so daß die katalytischen Eigenschaften auch durch lange Beanspruchung des Kontaktes bei erhöhter Temperatur dauernd erhalten bleiben. Diese Ansicht ist durch spätere Untersuchungen verfeinert und bestätigt worden. Zunächst hat Dr. R. Wietzel im Laborbericht 246 vom 17.5.23 darauf hingewiesen, daß alle schwer reduzierbaren Stoffe, die mit $Fe_3O_4$ Mischkristalle zu bilden fähig sind, das Eisen des Kontaktes sehr porös erhalten. Das ganze Problem der stabilisierenden Wirkung des Aluminium-Oxyd-Zusatzes wurde dann im Jahre 1925 röntgenographisch weiterverfolgt (vergl. Laborbericht 411 v. 29.10.25). Die Untersuchungen führten zu folgendem Resultat:

Durch die Reduktion des $Fe_3O_4$ lagern sich die Eisenatome um in das Gitter des $\alpha$-Eisens. Bei großer Fähigkeit zur Keimbildung ist bei der niedrigen Reduktionstemperatur die Kristallisationsgeschwindigkeit des $\alpha$-Eisens gering, so daß kleine Kristallite entstehen. Die Lücken zwischen diesen bilden wirksame Poren. Dieser besondere Verteilungszustand des Eisens wird nun dauernd aufrechterhalten durch den Zusatz von Aluminium-Oxyd. Diese Substanz bildet nämlich beim oxydierenden Schmelzen mit Eisen den Spinell $FeO.Al_2O_3$, der sich im $Fe_3O_4$ auflöst, also molekulardispers verteilt. Beim Erstarren der Schmelze findet keine Ausscheidung des $FeOAl_2O_3$ statt, weil diese Substanz wegen der Gleichheit ihres Gitters mit dem des $Fe_3O_4$ mit dem letzteren Mischkristalle bildet. Bei der Reduktion wird das $Al_2O_3$ bezw. das $FeOAl_2O_3$ nicht mitreduziert, so daß es sich in dem Zustande feinster Verteilung zwischen die bei der Reduktion ent-

stehenden Eisenkristallite legt und deren Zusammenwachsen (Sinterung) verhindert.

Das Aluminiumoxyd wirkt also als Stabilisator[1], der die hochdisperse Verteilung des eigentlichen Katalysators, nämlich des Eisens, im festen Zustand auch bei erhöhter Temperatur dauernd erhält. Zu der gleichen Ansicht über die Wirkungsweise des $Al_2O_3$ kommen in einer im Dezember 1925 erschienenen Mitteilung (Journal of Am.Chem.Soc. 47, 2 866) W.G. Wyckoff und E.D. Crittenden. Derselbe Standpunkt wird dann später (Zeitschrift für Elektrochemie 36,569 (1930)) von A.Mittasch vertreten: "Der Einfluß der $Al_2O_3$ - Teilchen beim aktivierten Eisen ist in erster Linie offenbar ein "physikalischer" und struktureller, indem die Rekristallisation durch Tonerde verhindert wird. Daß dieses "physikalische" Moment sich so stark "chemisch" auszuwirken vermag, liegt bekanntlich daran, daß hochdisperses Metall mit seiner reichen Oberflächenentwicklung mehr ungesättigte Oberflächen-Atome besitzt und darum im Vergleich mit gesintertem (kompaktem) Metall stärker reaktionsfähig sein muß." Im Jahre 1932 beschäftigten sich dann Mittasch und Keunecke nochmals ausgiebig mit der Rolle des Aluminium-Oxydes im Ammoniak-Katalysator. Die katalytischen Untersuchungen dieser Autoren wurden ergänzt durch röntgenographische Untersuchungen (Zeitschrift für Elektrochemie 38, S. 666 und 669). Auch das Ergebnis dieser Arbeiten ist, daß metallisches Eisen an sich ein Katalysator für die Ammoniak-Synthese ist, denn auch aus reinem $Fe_3O_4$ durch Reduktion hergestelltes Eisen liefert anfänglich gleiche Ammoniakausbeuten, wie ein mit Aluminiumoxyd „aktiviertes", jedoch fällt die Wirksamkeit des "nichtaktivierten" Eisens bereits nach kurzer Betriebsdauer (etwa 10 Stunden) auf praktisch Null ab, während die mit Al-Oxyd stabilisierten Kontakte Dauerwirkung zeigen. Stabilisierung wird nur dann gefunden, wenn in der Oxydstufe das Al-Oxyd in irgendeiner Form mit einem Eisenoxyd Mischkristalle gebildet hat. (Es wurden hier auch Fällungskontakte, die das Eisen in Form von $Fe_2O_3$ enthalten, untersucht). Durch die Mischkristallbildung allein wird eine hinreichend feine Verteilung des Al-Oxydes im

1) Und nicht als Aktivator (oder "Promotor"), ein Ausdruck der sich fälschlicherweise in der Literatur eingebürgert hat. Wir setzen in Zukunft daher den Ausdruck "aktiviert" bezw. "Aktivator" in Gänsefüßchen.

im fertigen Kontakt hervorgerufen. Von Herrn Dr.Keunecke wurde außerdem noch eine große Anzahl von "Aktivatoren" für den Ammoniak-Katalysator ausprobiert, wobei ebenfalls immer bestätigt wurde, daß nur dann eine Stabilisierung eintritt, wenn der sog."Aktivator" in der Oxydstufe einen Mischkristall gebildet hatte. Diese Anschauung hat sich in der Zwischenzeit nicht geändert.

Nachstehend soll nun über Versuche berichtet werden, die zu einer Modifizierung dieser Anschauung zwingen. Diese Versuche unterscheiden sich von allen früheren durch die Verwendung eines extrem reinen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches. Sie wurden von dem einen von uns gemeinsam mit Dr.H.Hammerschmid begonnen[x] und nach dessen Tode zusammen mit Dr.Peters fortgesetzt. Die bei diesen Arbeiten benutzte, von Hammerschmid in ihren grundlegenden Teilen entwickelte Apparatur ist in Fig.1 schematisch dargestellt.

Ammoniak wurde aus einer Bombe (a) zwecks Reinigung in mit $CO_2$-Methylenchlorid gekühlte Gefäße (b) kondensiert und destilliert bei konstant gehaltenem Druck und damit gleichmäßiger Strömungsgeschwindigkeit verdampft, dann durch einen auf 1000° geheizten und mit Ammoniak-Betriebskontakt beschickten Ofen (d) geleitet und hier in $N_2$ und $H_2$ zerlegt. Geringe, dabei nicht umgesetzte Mengen $NH_3$ wurden in Waschtürmen (e) mit konz. $H_2SO_4$ abgefangen. Hinter den Schwefelsäuretürmen lassen sich bei der von uns angewandten Strömungsgeschwindigkeit im Crackofen von etwa 50 Ltr. $N_2 + H_2$ pro Stunden auch geringste Mengen von $NH_3$ im Gasgemisch nicht mehr nachweisen.

Das Gas wurde weiterhin gereinigt durch Ausfrieren des Wassers bei - 180°, durch Leiten in gekühlte Absorptionstürme mit Silikagel und endlich durch nochmaliges Leiten über auf - 180° gekühlte Silberwolle. Der Gasstrom, der in drei bezw. (bei einer anderen Apparatur) in vier Teile geteilt wurde, durchströmte nun die Reaktionsräume. Die angewandte Kontaktmenge betrug je Kontakt 3,00 g. Die Größe der Kontaktkörner lag zwischen 1 - 2,5 mm. Der Reaktionsraum für jeden Kontakt betrug 1 $cm^3$. In diesen war das Thermoelement für die Temperaturmessung eingeführt. Das Gas wurde vor dem Eintritt in den Reaktionsofen durch eine Glasrohr-

x) Es war Dr.Hammerschmid nur vergönnt, die allerersten Versuche auszuführen.

spirale im Ofen herum geführt (in der Zeichnung fortgelassen) so daß es einwandfrei die Ofentemperatur annehmen konnte. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases betrug pro $cm^3$ Kontakt 14 Ltr. pro Stunde, die Belastung also 14 000 : 1. Zur Bestimmung der entstandenen Menge $NH_3$ wurden die Gasströme durch Waschflaschen geleitet, in denen bekannte Mengen $^n/_{10}$ Salzsäure vorgelegt waren. Methylrot als Indikator zeigte die Neutralisation an. Die gemessenen Zeiten bis zum Umschlag sind dann umgekehrt proportional der entstandenen Menge $NH_3$.

Zunächst wurde die Aktivität der folgenden 3 Kontakte miteinander verglichen:

1. Reines $Fe_3O_4$ ohne jeden Zusatz.
2. $Fe_3O_4$ geschmolzen mit Al - Oxyd.
3. $Fe_3O_4$ geschmolzen mit Al - Oxyd und Kalium-Oxyd.

Der Versuch führte zu einem völlig überraschenden Ergebnis insofern, als sich herausstellte, daß auch bei sehr langen Versuchszeiten der aus dem reinen Eisenoxyd hergestellte Kontakt in seiner Wirksamkeit praktisch nicht abfiel. Dieser Befund steht im Widerspruch zu den früheren Untersuchungen von Mittasch und Keunecke, die, wie bereits erwähnt, stets gefunden haben, daß ein aus reinem $Fe_3O_4$ durch Reduktion hergestellter Kontakt nach kurzer Zeit seine Wirksamkeit einbüßt.

Wir haben nun von den gebrauchten Kontakten Röntgenaufnahmen hergestellt, wobei sich ergab, daß die "aktivierten" Kontakte auch nach langem Gebrauch das Eisen in feinkristalliner Form enthalten, während der "nichtaktivierte" Kontakt nach längerer Wirkungsdauer gesintertes Eisen enthält. Die Kristallitgröße betrug bei den "aktivierten" Kontakten $2 \cdot 10^{-6}$ cm. Bei "nichtaktiviertem"Kontakt ist sie uneinheitlich. Man findet darin Kristalle mit $1 \cdot 10^{-4}$ cm Kantenlänge und darüber, sowie auch kleinere Kristallite mit einer Durchschnittsgröße von $3 \cdot 10^{-6}$ cm. Die in Figur I reproduzierten Röntgenaufnahmen lassen den Sinterungseffekt deutlich erkennen. Wir haben den Versuch sehr oft reproduziert, so daß der Befund gesichert ist. Erhitzt man die Kontakte während mehrerer Stunden auf 750°, so haben nach dieser

Erhitzung FeAl und FeAlK ihre volle Aktivität behalten, während FeK 25% und Fe 50% ihrer Aktivität eingebüßt haben. Nach dem Erhitzen auf 950° haben FeAl und FeAlK 30% ihrer Aktivität verloren. FeK ist etwa um 90% und Fe um 95% geschädigt. Es zeigt sich also, daß die alte Anschauung von der Sinterung-hemmenden Wirkung des $Al_2O_3$ zu Recht besteht. Darüber hinaus ergibt sich aber, daß eine teilweise und schwache Sinterung, so wie sie bei reinem aus $Fe_3O_4$ reduzierten Eisen durch wochenlanges Erhitzen auf 450° hervorgerufen wird, keinen nachteiligen Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit ausübt. Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß die feinsten Poren des Kontaktes keine Rolle bei der Katalyse spielen.

Da der wesentliche Unterschied zwischen unseren Versuchen und denen von Mittasch und Keunecke darin lag, daß wir ein extrem reines Gas verwendeten, vermuteten wir, daß der schnelle Abfall des aus reinem Eisen bestehenden Kontaktes bei Mittasch und Keunecke durch geringfügige Giftmengen hervorgerufen wurde. Um diese Ansicht nachzuprüfen, haben wir unser Gas nunmehr mit geringen Mengen Schwefelwasserstoff verunreinigt. Dabei ergab sich sogleich der erwartete Effekt: Der aus reinem Eisen bestehende Vergleichskontakt verlor seine Aktivität sofort, vergleiche „Figur 4", während der „aktivierte" Kontakt viel größere Giftmenge vertragen kann, ehe er abfällt. Rein phänomenologisch bedeutet der Befund also, daß das $Al_2O_3$ den Kontakt weder nur aktiviert oder nur stabilisiert, sondern auch giftfester macht. In erhöhtem Maß gilt dies vom Zuschlag $Al_2O_3 + K_2O$; jedoch ist dem $K_2O$ von jeher eine entgiftende Wirkung zugeschrieben worden. Damit zwingen die Versuchsergebnisse zumindest zu einer Erweiterung unserer bisherigen Ansichten über die Rolle der Kontakt-Zuschläge. Ohne jedoch zunächst diese neuen Erkenntnisse in theoretischer Hinsicht auszuwerten, seien nachstehend eine größere Reihe von Versuchen beschrieben, die sich lediglich mit der Einwirkung von bekannten oder mutmaßlichen Kontakt-Giften auf Katalysatoren befassen, die auf der Basis $Fe-Al_2O_3-K_2O$ hergestellt wurden und deren Zusammensetzung in geeigneter Weise variiert wurde, um den Einfluß der einzelnen Komponenten auf die Giftbeständigkeit zu untersuchen.

Die zur Kontaktvergiftung benutzten Gase wurden chemisch rein dargestellt und in einem gekühlten Vorratsgefäß kondensiert. Von dort wurden sie in den gewünschten Mengen in eine geeichte Bürette eingefüllt und in gleichmäßiger Strömungsgeschwindigkeit, die in ziemlich weiten Grenzen variabel war, dem Reaktionsgas zugegeben. Die Geschwindigkeit der Zugabe wurde geregelt durch Eintropfenlassen von Quecksilber in ein mit der Bürette verbundenes Niveaugefäß.

Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse sind in den anliegenden Diagrammen dargestellt. Als Abszisse dient die Zeit des Versuches unterteilt in Stunden. Viele Versuche wurden ununterbrochen durchgeführt. Später wurden aus Gründen des Personalmangels die Versuche zwischen $22^{00}$ und $6^{00}$, sowie sonntags unterbrochen. In den Diagrammen ist dieses kenntlich gemacht. Die Temperatur des Reaktionsofens wurde dabei nur um etwa $10^{0}$ gesenkt. Es zeigte sich, daß alle Kontakte vor und nach der Unterbrechung gleiche Aktivität aufweisen.

Als Ordinate sind die Ammoniakgehalte im Reaktionsgas aufgetragen und zwar als reziproke Werte der Zeit, die erforderlich ist, um 1 $cm^3$ n/10 HCl durch das $NH_3$ des Reaktionsgases zu neutralisieren. Dem $^1/_t$-Wert = 0,1 entspricht 0,084% $NH_3$. Das Gleichgewicht $2\ N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3$ liegt bei Atmosphärendruck und der Versuchstemperatur von $450^{0}$ bei 0,23% $NH_3$.

Die schraffierten Gebiete bedeuten die Dauer der Giftgaszugabe.

Für die Versuche wurden Kontakte mit folgender Zusammensetzung verwendet:

| Nr. | Fe | $Al_2O_3$ | $K_2O$ säure-lösl. | $K_2O$ wasser-lösl. | S |
|---|---|---|---|---|---|
| 557 | 69,58 % | 2,54 % | 0,98 % | 0,73 | 0,024 % |
| 558 | 70,18 " | 2,67 " | - | - | 0,019 " |
| 559 | 71,80 " | - | 1,01 " | 0,65 | 0,026 " |
| 560 | 72,45 " | - | - | - | 0,020 " |

In allen Diagrammen stellt die erste Phase des Versuches die Reduktion der Kontakte im Reaktionsgas dar.

Vergiftung mit $O_2$. (Figur 2)

Es wurde Bombensauerstoff ohne weitere Reinigung benutzt. Sauerstoff wirkt nämlich schon in geringer Konzentration stark schädigend. Deshalb werden etwa vorhandene Verunreinigungen, die auch als Gifte wirken könnten, nicht in wirksamer Menge eingeführt.

Der Sauerstoff wurde in die Vergiftungsbürette eingeleitet und in gewünschter Konzentration dem Reaktionsgas beigegeben.

Angewandte Kontakte: 557 Fe Al K
558 Fe Al
560 Fe.

Der Kontakt Fe Al K beginnt schon geschädigt zu werden, wenn man 0,004 % $O_2$ während zweier Stunden dem Synthesegas zumischt. Der Kontakt "reines Eisen ohne Aktivator" beginnt in seiner Wirksamkeit nachzulassen, sobald die Giftkonzentration von 0,006 % während zwei Stunden zugegeben wird. Fe Al ist am widerstandsfähigsten und wird erst bei 0,016 % geschädigt.

Sobald die Sauerstoffzufuhr zum Reaktionsgas eingestellt wird, geht die Reduktion der geschädigten Kontakte in sehr kurzer Zeit vor sich, denn die Kontakte arbeiten sogleich wieder mit ihrer ursprünglichen Aktivität.
Bei einer Dauervergiftung über mehrere Tage mit 0,017 % werden alle drei Kontakte stark geschädigt. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bis zu dem die Aktivitäten absinken. Auch hier ist Fe Al der giftfesteste Kontakt.

Figur 2a zeigt eine Sauerstoffvergiftung der gleichen Kontakte, jedoch unter Einbeziehung des nur mit Kalium aktivierten Kontaktes 559. Dieser zeigt sich als sehr empfindlich gegen $O_2$. Schon bei einem Sauerstoffgehalt des Synthesegases von 0,002% während zweier Stunden wird der Kontakt beträchtlich geschädigt und zwar mehr als der zuschlagfreie Kontakt. Die übrigen Kontakte verhalten sich wie bei dem in Figur 2 dargestellten Versuch.

Damit ist gezeigt, daß die Sauerstoffempfindlichkeit des Kontaktes FeAlK von dessen Gehalt an Kalium herrührt. Gleichzeitig ergibt sich, daß zum mindesten ein Teil des Kaliums im Kontakt FeAlK in derselben Form verliegt wie bei FeK. Im FeAlK dürfte alsonicht oder mindestens nicht ausschließlich ein Kaliumaluminat oder dergleichen vorliegen. Dagegen spricht ja auch schon die bekannte Tatsache, daß man aus einem reduzierten Kontakt, der Kalium und Aluminium als Zuschlag enthält, metallisches Kalium herausdestillieren kann.

Kalium als Kontaktzuschlag ist also auch in Verbindung mit Al bei geringer Sauerstoffbeimengung im Reaktionsgas für die $NH_3$-Ausbeute ungünstig.

Vergiftung mit $CO_2$. (Figur 3)

Das Gas wurde einer Bombe entnommen und durch Sublimation gereinigt. Folgende Kontakte wurden untersucht:

557 Fe Al K
558 Fe Al
560 Fe

Der Kontakt FeAlK zeigt bereits bei 0,006 % $CO_2$ einen schwachen Vergiftungseffekt. Bei 0,01% $CO_2$ werden auch FeAl und Fe merklich geschädigt. Bei stärkeren Vergiftungen bis zu 0,05% ist auch hier FeAl der widerstandsfähigste Kontakt. Sobald kein $CO_2$ mehr zugesetzt wird, ist bei allen Kontakten die $NH_3$-Ausbeute wieder wie vor der Vergiftung. Das Verhalten der Kontakte gegen Vergiftung mit $CO_2$ entspricht völlig der mit $O_2$. Offenbar greift lediglich der Sauerstoff des $CO_2$-Moleküls den Katalysator an.
Es gilt also über die Kontaktzuschläge hier das gleiche, was über die Vefgiftung mit Sauerstoff gesagt wurde.
Vergiftungsversuche mit CO zeigen das gleiche Bild wie die Vergiftung mit $CO_2$ .

Vergiftung mit $H_2S$. (Figur 4)

$H_2S$ wurde dargestellt aus FeS und HCl. Das Gas wurde durch Ammensulfid-Lösung geleitet, um einen von der Darstellung her beigemischten Anteil von gasförmiger Salzsäure zurückzuhalten. Die weitere Reinigung erfolgte durch Fraktionieren.

Angewandte Kontakte: 557 Fe Al K
558 Fe Al
560 Fe.

Schon die geringe Menge von 0,005 % $H_2S$, während zweier Stunden zugesetzt, vergiftet das reine Eisen völlig. Andere Versuche ergaben, daß 0,001 % $H_2S$, über zwei Stunden zugegeben, die Aktivität des reinen Eisens etwa um die Hälfte herabsetzt. Die aktivierten Kontakte Fe Al K und Fe Al sind viel resistenter. Bei Steigerung der Giftmengen gehen auch sie in ihrer Aktivität auf einen Bruchteil zurück.(Siehe Figur 4).

Gibt man eine bestimmte Giftgasmenge über zwei Stunden verteilt in gleichmäßiger Konzentration dem Reaktionsgas zu, so ist die Wirkung erheblich größer, als wenn die gleiche Menge Giftgas in kurzer Zeit - etwa 0,5 - 1,0 Minute - zugegeben wird. Diese Beobachtung wurde mehrfach bestätigt. In der Figur 4a ist ferner das Verhalten der Kontakte bei einer Dauervergiftung mit 0,002 % $H_2S$ zu erkennen[x]. Fe ohne Aktivator hat seine katalytische Fähigkeit nach 7 Stunden verloren. Fe K ist schon merklich giftfester als Fe; seine Aktivität erlischt erst nach 36 Stunden; Fe Al hat erst nach 66 Stunden seine Aktivität verloren, während Fe Al K nach 70-stündiger Vergiftung noch etwa ein Zehntel seiner Anfangsaktivität behalten hat.

Der Vergleich zwischen Versuch 4 und 4a zeigt ferner, daß bei der kontinuierlichen Vergiftung (4a) der Kontakt Fe Al resistenter gegen das Giftgas ist als Fe Al K, während bei Vergiftungsintervallen von je zwei Stunden mit steigenden $H_2S$-Konzentrationen (4) die Kombination von Al und Kalium den Kontakt am giftfestesten macht.

Das beschriebene Verhalten der Kontakte wurde mehrfach reproduziert. Zusammenfassend ergibt sich: Reines Eisen ist sehr empfindlich gegen $H_2S$; Kaliumzuschlag macht den Kontakt etwas giftfester. Al und die Kombination Al und K machen den Kontakt merklich resistent und zwar wirkt Al bei kontinuierlicher Dauervergiftung am günstigsten, während bei Vergiftung in Intervallen über zwei Stunden sich die Kombination Al-K als überlegen zeigt. Die vergiftende Wirkung von $H_2S$ ist keineswegs dem Produkt aus Konzentration und Zeit proportional.

Das Frischgas des Betriebes enthält etwa 0,0001 % $H_2S$.

Die Analyse der vergifteten Kontakte auf aufgenommenen Schwefel ergibt:

| | Fe Al K | Fe Al | Fe |
|---|---|---|---|
| Versuch | | | |
| P 1 | 0,063 % S | | 0,058 % S |
| P 8 | 0,002 +) | 0,18 | 0,093 |
| P 12 | 0,21 | 0,082 | 0,014 |
| P 13 | 0,71 | 0,51 | 0,09 |
| P 14 | 0,93 | 0,77 | 0,15 |
| P 21 | 1,37 | 0,78 | 0,07 |
| Vergiftung mit COS | | | |
| P 7 | 1,08 | 0,79 | 0,40 |

Die Analysen besagen, daß - jeder Versuch für sich betrachtet - die schwefelfestesten Kontakte auch die größte Schwefelmenge aufnehmen. Die Zuschläge wirken hier also auch als Giftfänger.

Durch die röntgenographische Untersuchung der vergifteten Kontakte läßt sich keine Verbindungsbildung von Fe und S nachweisen. Allerdings wären etwa gebildete Eisensulfide nur in sehr geringer Menge anwesend, könnten sich also dem röntgenographischen Nachweis entziehen (Vgl. hierzu aber die Ergebnisse bei der Vergiftung mit $PH_3$).

Vergiftung mit COS (Figur 5)

COS wurde dargestellt durch Zersetzen einer wässerigen $NH_4CNS$-Lösung mit $H_2SO_4$ unter geeigneten Bedingungen.++) Durch Fraktionieren wurde das Gas von den Nebenprodukten $CS_2$, $CO_2$, HCN gereinigt.

+) Bei P 8, Fe Al K dürfte wohl ein Analysenfehler vorliegen, zumal Fe Al K als ursprüngliche Verunreinigung an Schwefel vor dem Versuch bereits 0,02 % enthält.

++) L. Vanino Hdb. d. präp. Chemie I, 282.

Es wurden die Kontakte: 557 Fe Al K
558 Fe Al
560 Fe

untersucht.

Zu Beginn des Versuches hatte der Reaktionsofen noch nicht die Versuchstemperatur von 450° erreicht; deshalb hier die höheren $NH_3$-Gehalte. Die Vergiftung zeigt den gleichen Charakter wie eine $H_2S$-Vergiftung. Reines Fe ist nach Zugabe von 0,001% COS während zweier Stunden erheblich geschädigt. Bei weiterer Vergiftung mit der gleichen Konzentration verliert es seine katalytische Fähigkeit fast völlig. Die Kontakte Fe Al K und Fe Al benötigen größere Mengen COS um geschädigt zu werden. Nach jeder Vergiftung ist eine leichte Erholung der Kontakte zu beobachten. Darin drückt sich offenbar der Anteil des Sauerstoffs im COS-Molekül aus, denn die Sauerstoffvergiftung ist, wie Figur 2 zeigte, reversibel.

Die anfängliche Vergiftung mit kleinen Mengen COS ist bei den aktivierten Kontakten offenbar nur Sauerstoffvergiftung. Wie bei der $H_2S$-Vergiftung ist auch hier, wenn das Gift in Zeiträumen von etwa einer Stunde zugeführt wird, Fe Al K dem Fe Al in den giftfreien Pausen überlegen. Während der Zugabe des Giftgases drückt der Sauerstoffanteil im COS Fe Al K unter Fe Al.

Auch bei der COS-Vergiftung gilt, wie bei der $H_2S$-Vergiftung, daß die gleiche Menge Giftgas stoßartig- etwa in einer Minute - dem Kontakt zugeführt bei weitem nicht so stark vergiftend wirkt, wie wenn sie langsam in Stunden zugeführt wird.

## Vergiftung mit $SiH_4$ . (Figur 6)

Siliziumwasserstoff wurde dargestellt aus $Mg_2Si$ und $HCl.Mg_2Si$ wurde seinerseits aus Mg-Pulver und $SiO_2$ durch Thermoreaktion gewonnen. Das getrocknete Gas wurde durch Destillation von höheren Homologen gereinigt.

Folgende Kontakte wurden angewandt: 557 Fe Al K
558 Fe Al
560 Fe

Bei $SiH_4$-Gehalten von 0,001 % bis 0,01 % werden die Kontakte Fe Al K und Fe Al garnicht geschädigt. Reines Eisen wird erst bei der Konzentration von 0,01 % merklich beeinflußt.

$SiH_4$ ist also zwar ein Kontaktgift, jedoch ein sehr schwaches. Die Gegenwart der Aktivatoren macht es in den hier geprüften geringen Mengen völlig wirkungslos. Vergiftungsversuche mit größeren $SiH_4$-Mengen wurden nicht ausgeführt, da in größerer Konzentration das Gas betriebsmäßig nicht auftreten kann.

Vergiftung mit $PH_3$. (Figur 7)

$PH_3$ wurde dargestellt aus $Ca_3P_2$ und HCl. Vom beigemischten gasförmigen HCl wurde das Gas befreit, indem es durch verdünnte KOH geleitet wurde. Die weitere Reinigung bestand in fraktionierter Destillation. Folgende Kontakte wurden angewandt:

557 Fe Al K
558 Fe Al
560 Fe.

Kleine Konzentrationen bis 0,01 % beeinflussen keinen der Kontakte. Größere Giftmengen wirken auf Fe Al bedeutend mehr ein als auf Fe Al K, ja sogar mehr als auf das reine Eisen, so daß es gelingt, die Wirksamkeit des mit Al aktivierten Kontaktes unter die des reinen Eisens zu drücken. Die Gegenwart von Kalium macht also den Kontakt giftfest gegen $PH_3$. Al allein macht den Kontakt giftunfest, wirkt also ähnlich wie K in Gegenwart von Sauerstoff.

In Figur 7a wurde der gleiche Versuch durchgeführt unter Einbeziehung des Kontaktes Fe K. Der Befund für die Kontakte Fe, Fe Al und Fe Al K wird bestätigt. Fe K läuft während der ganzen Versuche parallel dem reinen Eisen. Kalium allein als Aktivator verhält sich somit gegen $PH_3$ indifferent.

Es ergibt sich somit aus diesen Versuchen, daß, obwohl Al allein den Kontakt giftunfest macht und Kalium allein indifferent ist, Kalium in Kombination mit Aluminium die schädigende Wirkung des Aluminiums aufhebt. Letzteres könnte für eine Verbindungsbildung zwischen Kalium und Al sprechen im Widerspruch zum Befund

bei der Vergiftung mit $O_2$.

Wenn kein $PH_3$ mehr zugegeben wird, erholt sich der Kontakt Fe Al. Nach lang dauernder Vergiftung geht die Erholung aber nur langsam vor sich.

Das Ergebnis wurde in mehreren Versuchen reproduziert.

Analysenergebnis der vergifteten Kontakte:

| | Fe Al K | Fe Al | Fe K | Fe |
|---|---|---|---|---|
| Versuch | | | | |
| P 17 | 0,68 % P | 0,47 % P | | 0,63 % P |
| P 19 | 1,78 | 2,09 | | 2,24 |
| P 20 | 4,03 | 2,53 | | 2,25 |
| P 25 | 4,16 | 2,58 | 3,00 | 3,43 |

Aus Versuchen P 17 und P 19 ergibt sich, daß - jeder für sich betrachtet - die Phosphorgehalte bei allen Kontakten von etwa gleicher Größe sind. Die Versuche P 20 und P 25 deuten jedoch mehr daraufhin, daß der Kalium-Aluminium-haltige Kontakt doch wohl den meisten Phosphor aufnimmt, in gleicher Weise wie es beim Schwefel beobachtet wurde. Der röntgenographische Befund zeigt, daß eine Verbindungsbildung stattfindet zwischen Fe und P. Eine einwandfreie Identifizierung der entstehenden Verbindungen war jedoch bisher nicht möglich.

Von dem größten Teil unserer vergifteten Kontakte haben wir auch Schliffe angefertigt und diese mikroskopisch untersucht. Dabei fanden wir Besonderheiten bei der Phosphorwasserstoff-Vergiftung. An den Schliffen solcher Kontakte beobachtet man nämlich, daß längs der äußeren Oberfläche und längs größerer Poren sich eine Zone hinzieht, die deutlich eine etwas andere Färbung aufweist als andere Stellen des Kontaktes. Besonders augenfällig wird der Effekt, wenn man die Kontakte mit Pikrinsäure anätzt. Figur II zeigt die Abbildungen einiger so behandelter Schliffe. Die erwähnte Struktur ist dort deutlich zu erkennen. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß sie im geätzten Zustand heller gefärbt ist als die Umgebung; ein Zeichen