

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Journal-Auszug Nr. ²⁶⁵.....
9. Mai 1942

Herrn Dr. Vogel z. Verh.

Dr. Vogel.

7325

Über die Isomerisierung von n-Butan.

7326

Über die Isomerisierung von n-Butan.

gez. G. Wiestel

Im Rahmen der Isomerisierungsversuche erhielt ich den Auftrag, die Umsetzung von n-Butan an Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten zu untersuchen. Es wurde dabei gefunden, daß das von Leuna bezogene n-Butan in hohem Grade ungesättigte K.W. enthält.

Analyse (nach Stock) eines rohen n-Butans von Leuna.

C_3H_6	0,05	%	}	4,65
C_4H_8	4,60	%		
C_5H_{10}	Spuren			
C_3H_8	1,15	%		
i. C_4H_{10}	7,65	"		
n. C_4H_{10}	86,45	"		
C_5H_{12}	0,10			

Das Gas mußte also vor einer Verwendung an mit HCl aktivierten $AlCl_3$ -Kontakten von den ungesättigten K.W. befreit werden. Dies geschah durch Waschung des Gases mit 96% H_2SO_4 in Waschgefäßen. Das Gas wurde hinter den Waschern mit fester KOH von evtl. gebildeten SO_2 befreit und dann mit CO_2 -Kühlung verflüssigt. Das so gereinigte Gas wurde nochmals durch 2 Wärme mit 96% H_2SO_4 geschickt und verführte die Säure nicht mehr. Es war also völlig frei von ungesättigten K.W.

Analyse (nach Stock) des für die beschriebenen Versuche verwendeten Gases:

C_3H_8	=	0,1	%
i. C_4H_{10}	=	5,4	"
n. C_4H_{10}	=	93,6	"
C_5H_{10}	=	0,9	"

Zur Durchführung des ersten Versuches wurde eine von Herrn Dr. Mantge übernommene Apparatur verwendet. In ihr wurde flüssiges Butan durch ein Strömungsmanometer in einen Verdampfer geführt, dort vergast, mit HCl gemischt und dann in den Kontakt-Ofen geführt. Dieser war ein 4 Ltr.-Ofen.

./.

Da gereinigtes Butan nicht in den hierfür erforderlichen Mengen beschafft werden konnte, wurde der Ofen nur mit 1 Ltr. Kontakt gefüllt.

Versuchsführung:

- 1) Kontakt: Aluminiumoxyd - $AlCl_3$
 65 Tl. Al_2O_3
 35 " $AlCl_3$ (sublimiert von Lu).

Das Aluminiumoxyd war ein aktives Gel, das uns Herr Dr. Haubach lieferte. Es wurde durch sorgfältige Waschung mit destilliertem Wasser nochmals von Salzsäure befreit und dann bei 420° etwa 24 Std. getrocknet. Es enthielt noch 3,6 % H_2O -verlust (Wasser).

Das Aluminiumoxyd-Gel wurde mit dem $AlCl_3$ gemischt und die Mischung dann zu Pillen (ϕ ca 1,3 cm) verpresst.

Angewandte Menge: 1 Ltr. Kontakt.

- 2) Durchsatz 0,5 Ltr. Butan (flüssig auf $0^\circ C$ berechnet).

Das entspricht etwa 5 Mol/Std. $kg/Ltr.$ Kontakt.

- 3) Ofentemperatur: $100^\circ C$

- 4) Zusatz an HCl : 3,6 Ltr./Std. = 3 Mol % des Butans.

- 5) Druck in Ofen ca 15 Atm.

6) Probenahme: Hinter der Spannungsanlage wurde das Gas durch Überleiten über Wasser und in einem mit KOH beschickten Turm von Salzsäure befreit. Es ging dann durch 2 Gaswäscher, von denen die eine zur Analyse und die andere zur optischen Untersuchung im Ultra-Rot-Spektrum durch Herrn Dr. Luft diente. Hinter diesem Gasbehälter wurde das Gas mittels CO_2 in einer Gasfalle ausgefroren.

Ergebnis.

Probenahme nach Std.	Ergebnis der optischen Untersuchung		Techn. Analyse			Analyse mittels						
	$n_{D, 20}^{C_4H_{10}}$	$ica_{D, 20}^{C_4H_{10}}$	C	H	N	$n_{D, 20}^{C_4H_{10}}$	C	H	N	Cl	F	
4.	15	54 F				33,2	55,3 F	6,5	15,4	0,0	0,1	1,0
44.	29	53 F	83,4 F	0,4	3,2							

Über das Verhalten des Katalysators bei der Reaktion des Butans mit $AlCl_3$ bei $100^\circ C$ wurde untersucht. Die Katalysatorprobe wurde in einem 1-litrischen Reaktionsgefäß mit einem Butanstrom von 0,5 ltr./Std. durchgeföhrt. Die Katalysatorprobe wurde nach 4 Stunden abgetrennt und analysiert.

Die Katalysatorprobe wurde in einem 1-litrischen Reaktionsgefäß mit einem Butanstrom von 0,5 ltr./Std. durchgeföhrt. Die Katalysatorprobe wurde nach 4 Stunden abgetrennt und analysiert.

Zeit (Std.)	$n_{D, 20}^{C_4H_{10}}$	$ica_{D, 20}^{C_4H_{10}}$
0,0		
0,5		
1,0		
1,5		
2,0		
2,5		
3,0		
3,5		
4,0		

Die Katalysatorprobe wurde in einem 1-litrischen Reaktionsgefäß mit einem Butanstrom von 0,5 ltr./Std. durchgeföhrt. Die Katalysatorprobe wurde nach 4 Stunden abgetrennt und analysiert.

Zeit (Std.)	$n_{D, 20}^{C_4H_{10}}$	$ica_{D, 20}^{C_4H_{10}}$
0,0		
0,5		
1,0		
1,5		
2,0		
2,5		
3,0		
3,5		
4,0		

Die Katalysatorprobe wurde in einem 1-litrischen Reaktionsgefäß mit einem Butanstrom von 0,5 ltr./Std. durchgeföhrt. Die Katalysatorprobe wurde nach 4 Stunden abgetrennt und analysiert.

Der Versuch wurde etwa 48 Std. gefahren, sodaß ca 24 Ltr. = 14 kg Butan den Kontakt passierten. Der Versuch wurde abgebrochen, weil einerseits kein reines Butan mehr vorhanden war und andererseits Mängel der Apparatur behoben werden mußten. Die Apparatur wurde unter Stickstoff gestellt und nach dem Erkalten auseinandergenommen.

Befund des Kontaktes:

Der ausgebaut Kontakt zeigte keine Verschmierung oder Verrufung. Er war nach den Versuche, abgesehen von einem gewissen Zerfall, in gleichem Zustand wie vor demselben. Auch im Ofen war keine Spur Öl oder dergl. zu finden. Der mit wässriger HCl zersetzte Kontakt ergab nur sehr geringe Mengen ausfällbarer Substanz.

Prüfung des Resultates:

Aus dem Befund ergibt sich:

- 1) die Umsetzung von n-Butan an mit HCl aktiviertem $AlCl_3$ dürfte eine echte Kontaktreaktion sein.
- 2) Neben der Umsetzung zu iso-Butan findet unter den vorliegenden Versuchsbedingungen auch eine Umwandlung in Propan und Pentan statt. Wenn die Analyse des Gemischtes auch verschiedene Molanteile dieser Substanzen anzeigt, so ist doch anzunehmen, daß äquimolare Mengen entstehen, weil eben praktisch nur Pentan und Propan als Nebenprodukte anfallen.
- 3) Eine Ölbildung am Kontakt wird nur durch ungesättigte K.W. in Ausgangsgase vorgetäuscht.

Da infolge erforderlicher Umbauten an der Apparatur die Druckversuche unterbrochen werden mußten, wurden kleine Versuche ohne Druck zur Ergänzung obigen Befundes durchgeführt. Bei ihnen diente einerseits reines $AlCl_3$ in geschmolzener und in sublimierter Form als Kontakt und andererseits unsere $Al_2O_3 - AlCl_3$ Kombination. Die Aktivierung der Kontakte erfolgte mit HCl, das dem Versuchsgas in Mengen von ca 5 Mol % zugefügt wurde. Auch bei diesen Versuchen wurde bei $100^\circ C$ mit reinem, d.h. von ungesättigten K.W. völlig befreiten Butan keine Spur Ölbildung am Kontakt beobachtet. Dagegen trat mit ungereinigtem Butan sofort eine deutliche Ölabscheidung an der untersten Partie des Kontaktes auf. Die Dicke dieser Schicht dürfte Bruchteile eines mm betragen. Hier wurden die ungesättigten K.W. also reaktionlos herausgefangen. Bei Verwendung reinen Butans trat an dieser Stelle an $AlCl_3$ nur eine ganz dünne weiße Schicht auf, die durch Zersetzung von Spuren Wasser erzeugt sein dürfte.

Merkwürdiger Weise ist die Ausbeute an iso-Butan bei den Versuchen ohne Druck sehr viel kleiner als bei Versuchen unter Druck. Dagegen scheint die Disproportionierung

./.

Analyse		Menge		Temperatur		Druck		Ergebnis	
Substanz	Wasser	g	l	$^\circ C$	mm Hg	Produkt	Wasser	g	l
n-Butan	0,1	10	10	100	10	iso-Butan	0,2	10	10
iso-Butan	0,1	10	10	100	10	Propan	0,1	10	10
Propan	0,1	10	10	100	10	Pentan	0,1	10	10
Pentan	0,1	10	10	100	10	andere	0,1	10	10

etwa in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen unter Druck zu liegen.

Tabelle der Versuche bei 1 Atm.

Art d. Kontaktes	cm ³ Kontakt	Strömungsgeschwindigkeit des Butans	Ultrarot-Analyse	
			n-Butan %	iso-Butan %
1) Geschmolzenes u. gebrochenes AlCl ₃	200	ca 145 cm ³ /Min.	64	ca 10
2) " "	200	150 "	66	10
3) " "	200	70 "	66	10
4) 100 cm ³ AlCl ₃ (sublimiert) + 100 cm ³ Glasringe	200	40 "	63	10
5) 100 cm ³ AlCl ₃ (sublimiert) 100 cm ³ Glasringe.	200	145 "	66	10
6) Al ₂ O ₃ -AlCl ₃ Kontakt des Druckversuches	200	45 "	69	9.

Die Versuche ohne Druck wurden aufgrund dieser Befunde nur als orientierende Handversuche durchgeführt.

Das Resultat der ersten Versuche wird heute schon vorgelegt, da die Beschaffung einer neuen Druckapparatur noch längere Zeit erfordert und das vorliegende Resultat immerhin überraschend ist.

gez. Vogel

" Jannok

7330

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A.RHEIN
Patentabteilung. 28. Juni 1943

Herrn
..... Dr. Friedrich Vogel, Op

Ihre uns mitgeteilte, inzwischen unter Aktenzeichen I 74.938.
IVd/129 am ... 5.5.43 beim Reichspatentamt angemeldete Erfindung
betreffend Verf. z. Isomerisieren v. n-Butan. (O.Z. 14.150.)
nehmen wir auf Grund der Durchführungsverordnung vom 20. März 1943
zur Verordnung über die Behandlung von Erfindungen von Gefolgschafts-
mitgliedern vom 12. Juli 1942 in Anspruch. Ein Abdruck der Anmeldung
ist für Sie beigefügt; er ist von Ihnen ~~vertraulich~~
als geheim zu behandeln.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage.

Beigefügtes Doppel bitten wir zu unterzeichnen und an Patentabtei-
lung zurückzusenden. H. W. W.

7331

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14150.

Ludwigshafen/Rh., den 4. Mai 1943. Rh/K.

Verfahren zum Isomerisieren von n-Butan.

Es ist bekannt, dass man geradkettige Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Butan, durch Behandlung mit Aluminiumhalogenid, z.B. Aluminiumchlorid, gegebenenfalls unter Zusatz von trockenem Chlorwasserstoff, in verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffe umwandeln kann. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass das Aluminiumhalogenid bei Verwendung von technischen geradkettigen Kohlenwasserstoffen, die in der Regel geringe Mengen Olefine und andere Kohlenwasserstoffe, die mit Aluminiumhalogenid flüssige Produkte bilden, enthalten, so stark verschmiert wird, dass es oft ausgewechselt werden muss. Die Abtrennung dieser unerwünschten Beimischungen ist aber schwierig.

Es wurde nun gefunden, dass bei der Herstellung von Isobutan aus technischem n-Butan die katalytische Wirksamkeit des Aluminiumhalogenids lange aufrecht erhalten werden kann, wenn man dem eigentlichen Reaktionsraum eine Aluminiumhalogenidschicht vorschaltet. Dadurch wird erreicht, dass aus dem gasförmig zugeführten n-Butan Spuren von Olefinen, die zur Bildung flüssiger Produkte mit Aluminiumhalogenid befähigt sind, sowie von anderen störenden Verunreinigungen entfernt werden, so dass der Kata-

lysator im Reaktionsraum durch das so gereinigte Butan nicht mehr verschmutzt werden kann.

Die vorzuschaltende Aluminiumhalogenidschicht kann man z.B. bei einem Reaktionsraum, in dem das Butan unten gasförmig eintritt, unterhalb der Katalysatorschicht anordnen. Besonders vorteilhaft ist es, das zur Reinigung dienende Aluminiumhalogenid in einem oder mehreren besonderen Gefäßen, die dem Reaktionsraum vorgeschaltet sind, unterzubringen. Die sich während des Betriebs bildende Flüssigkeit kann dabei aus den Gefäßen unten abgezogen werden. Ist das Aluminiumhalogenid in dem Vorreiniger verbraucht, so schaltet man auf einen mit frischem Aluminiumhalogenid beschickten Reiniger oder auf ein schon zur Isomerisierung benutztes Aluminiumhalogenid um.

Die Temperaturen bei der Vorbehandlung des n-Butans mit Aluminiumhalogenid liegen in der Regel etwas unter der des Reaktionsraumes. Der Druck wird so eingestellt, dass bei der gewählten Temperatur, die vorteilhaft zwischen etwa 80 und 100° liegt, keine Verflüssigung des n-Butans stattfindet. Als Halogenid verwendet man vor allem das Chlorid und Bromid des Aluminiums, vorteilhaft zusammen mit Trägern, z.B. aktiver Tonerde; gegebenenfalls kann man auch noch andere die Isomerisierung fördernde Katalysatoren zusetzen.

Neben der erwähnten Reinigung des n-Butans, die dem Katalysator im Reaktionsraum eine lange Lebensdauer sichert, hat das Verfahren noch den Vorteil, dass jeweils nur soviel Halogenid aus dem Reaktionsraum verdampft, als der Temperatursteigerung in diesem Raum entspricht, da das n-Butan schon mit Aluminiumhalogenid gesättigt in den Reaktionsraum eintritt. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass die Temperatur im Reaktions-

7333

14150

- 3 -

raum sich leichter regeln lässt, da ein erheblicher Teil der Reaktionswärme schon in den vorgeschalteten Gefässen aufgenommen wird. Dies ist von besonderer Bedeutung, da der Katalysator schon gegen geringe Temperaturschwankungen sehr empfindlich ist, insbesondere dann, wenn er mit anderen Stoffen, z.B. aktiver Tonerde, verdünnt angewandt wird.

Wie bei der bekannten Isomerisierung kann man auch bei dem vorliegenden Verfahren während der Umsetzung noch trockenen Halogenwasserstoff zusetzen. Man erzielt dabei schon mit geringen Mengen Halogenwasserstoff eine starke und gleichbleibende Aktivierung, ohne dass es wie bei der bekannten Arbeitsweise wegen Nachlassens der Wirksamkeit des Katalysators notwendig wäre, den Halogenwasserstoffzusatz während der Umsetzung zu steigern.

Beispiel.

In ein Druckgefäss von 300 ccm Inhalt, in dem sich 200 ccm eines Gemisches aus 35 Gewichtsteilen reinem sublimiertem Aluminiumchlorid und 65 Gewichtsteilenaktivierter Tonerde befinden und dem ein Reiniger vorgeschaltet ist, der auf eisernen Raschigringen 60 ccm stückiges Aluminiumchlorid enthält, leitet man stündlich unter einem Druck von 12 bis 13 at 100 ccm (flüssig gemessen) n-Butan gasförmig und 2 Vol.-% (bezogen auf Butan) Chlorwasserstoff ein. Das Gas verlässt den Reiniger mit etwa 90° und tritt mit dieser Temperatur in das Reaktionsgefäss ein, in dem es sich auf 95° bis 96° erwärmt.

Bezogen auf eingebrachtes n-Butan erhält man 65 % Isobutan. Nach zehntägiger Benutzung des Katalysators wird noch die gleiche Ausbeute erzielt; der Katalysator ist äusserlich unverändert.

Arbeitet man dagegen unter sonst gleichen Bedingungen ohne Vorreinigung, so beträgt die Ausbeute an Isobutan, bezogen auf

7334

14150

4
eingebrachtes n-Butan, am ersten Tag nur 60 % und ist nach 10 Tagen auf etwa 43 % gesunken. Der Katalysator ist nach dieser Zeit stark verschmiert und das Aluminiumchlorid weitgehend verbraucht.

Patentanspruch.

Verfahren zur Umwandlung von technischem n-Butan in Isobutan durch Einwirkung von Aluminiumhalogenid unter Druck und in der Wärme, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Katalysator eine auswechselbare Schicht von Aluminiumhalogenid vorschaltet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Kontaktumrisse Butan + AlCl₃

- 2 -

7335

Apparatur.

Siehe Zeichnung.

Als Kontaktofen diente ein in einem elektrisch beheizten Ölbad befindliches Druckrohr von etwa 300 cm³ Fassungsvermögen.

Als Vorheizer diente ein ebensolches Rohr mit etwas geringerem Fassungsvermögen. Zusätzlich wurde das Zuleitungsrohr zum Vorwärmer elektrisch beheizt.

Da schon die ersten Versuche ergaben, daß von allen Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten bei den Versuchsverhältnissen viel Aluminiumchlorid abdestilliert und sich dann an den Entspannungsventilen absetzt, so daß diese nach kurzer Zeit verstopft werden, wurde vor das Entspannungsventil ein mit aktiver Tonerde beschickter und mit Dampf beheizter Abscheider eingelegt. Dieser Abscheider wurde mit γ -Al₂O₃, das nur bei 100 - 200° getrocknet war und daher noch Wasser enthielt, zur Abscheidung und Zersetzung des AlCl₃ beschickt.

Vorversuche.

Vorversuche ergaben, daß zur Durchführung der Versuche sehr weitgehend von ungesättigten Verbindungen gereinigtes Butan erforderlich ist. Schon sehr geringe Mengen Olefine verschmieren die Kontakte rasch und verwischen die Ergebnisse.

Es wurde daher das Butan durch Wäsche mit 96 % Schwefelsäure und anschließende Entfernung der hierbei gebildeten schwefligen Säure in Kalitürmen gereinigt.

Eine weitere Frage war die sichere Feststellung geringster Mengen Olefine. Hier half eine von Dr. Klein ausgearbeitete Methode. Die Proben wurden mit Kohlensäure ausgefroren und bei - 50 bis - 60° mit $\frac{1}{2}$ Brom in Tetrachlorkohlenstoff titriert. Mit dieser Methode konnten noch etwa 0,01 % Olefine im Versuchsgas bestimmt werden.

Vorversuche mit gereinigtem Gas ergaben weiterhin, daß bei 100° Kontakttemperatur erhebliche Umwandlung von n-Butan in Propen und Pentan stattfindet. (Journal-Auszug 265 vom 9.5.42.)

7336

- 4 -

Ergebnis:

Nach Tag.	Ultrarot Analyse d. Produktes % i-C ₄ H ₁₀ i. 100 Tln. n-Butan
1.	49
2.	53
6.	51
10.	50
20.	50
25.	50
30.	40

Gasanalysen des Versuchsgases und des Produktes nach ca. 6 Tagen.

Es wurden je 2 Muster von ca. 3 und 8 Ltr. durch Destillation an der Leunakolonne analysiert. (Analyt. Labor.)

	I. Versuchsgas		II. Produkt	
	Muster A	Muster B	Muster A	Muster B
C ₃ KW	1,8 %	1,8 %	2,2 %	2,0
C ₄ "	96,7 "	96,7 "	95,7 "	95,8
C ₅ "	1,5 "	1,5 "	2,1 "	2,2

Das Versuchsgas enthielt ca. 5 % i-Butan.

In den ersten 30 Tagen des Versuches wurden also durchschnittlich 40 - 45 % i-Butan aus n-Butan erzeugt.

Beschaffenheit des ausgebrachten Kontaktes.

Der Versuch wurde nach 32 Tagen abgebrochen. Die Kristallstücke des Kontaktes waren außen von einer dünnen Schmierschicht überzogen, innen aber völlig fest und wohl erhalten. Ausgebracht wurden ca. 96 g. Der Verlust beträgt also etwa 50 %. Im Ofen befand sich außerdem etwas Schmiere. (Schmelze von AlCl₃ mit Öl.)

Zusammenfassung des Versuchsergebnisses.

In 32 Tagen wurden ca. 79 Ltr. = 47,5 kg Butan durchgesetzt. Erzeugt wurden ca. 40 % i-Butan = 19 kg. Verbraucht wurden ca. 100 g AlCl_3 = ca. 0,6 %, gerechnet auf erzeugtes i-Butan. Nach der Gasanalyse beträgt der Verlust durch Nebenproduktbildung (C_3 und C_5 KW) bei einem Durchsatz etwa 1 %. Das heißt, der Verlust durch Nebenprodukterzeugung dürfte etwa 2 - 2,5 % betragen.

Zu erwähnen ist noch, daß ein solches Resultat nur mit sehr reinem n-Butan, das insbesondere nur höchstens winzigste Spuren Olefine enthält, zu erreichen ist. Olefinhaltige Gase erzeugen bald Schmierer, die mit dem Chlorid bei Ofentemperatur Schmelzen bilden. Hierdurch wird der Kontakt bald verbraucht. Ganz reines Butan reagiert bei der Versuchstemperatur mit reinem (subl.) Aluminiumchlorid ohne Bildung von Schmierer, wie weitere Versuche mit vorgeschalteter Vorreinigung des Gases durch AlCl_3 zeigten. (Siehe Versuch 5.)

Ferner ist es erforderlich, reines (subl.) AlCl_3 zu verwenden. Mit rohem Aluminiumchlorid (Marke K von Lu.) unternommene Versuche ergaben bei sonst gleichen Bedingungen wie Vers. 1 nicht nur schnelles Weichwerden des Kontaktes, sondern auch viel stärkere Bildung von C_3 und C_5 Kohlenwasserstoffen. Die Aktivität dieser Kontakte sank verhältnismäßig schnell ab.

Nach unseren Versuchen steigen die Verluste durch Nebenprodukterzeugung rapide, wenn die Temperaturen im Kontakt 95 - 96° erheblich übersteigen. Bei 100° sind Verluste von etwa 4 - 5 % zu erwarten.

Das Ergebnis des Versuches 1) wurde durch einen halbertechnischen Versuch ergänzt. Es wurden bei ca. 40 Ltr. Kontakt (AlCl_3 subl. Spezialkörnung Lu = ca. 50 kg AlCl_3) ca. 20 Ltr. = 12 kg Butan i.d. Std. durchgesetzt. Leider war es nicht möglich, ein völlig olefinfreies Butan zu verwenden. Das Versuchsgas enthielt ca. 0,1 - 0,2 % Olefine. Trotzdem konnte während 800 Std. mit etwa 40 % Umsatz gefahren werden. Der nach 800 Std. ausgebrachte Kontakt war zum erheblichen Teil weich und geschmolzen. Auch dieser Versuch zeigte eindringlich die Notwendigkeit einer sorgfältigen Vorreinigung des Butans.

Zur Klärung der Frage, wie sich gesteigerter Zusatz an Salzsäure auswirkt, wurde eine weitere Versuchsreihe mit wechselndem HCl-Zusatz durchgeführt.

7338

- 8 -

Ein bei ca. $77 - 80^{\circ}\text{C}$ und 10 kg/cm^2 mit gleichem Kontakt (Marke k) bei ebenfalls 2 - 3 Vol.-% HCl gefahrener Versuch ergab folgendes Resultat:

Versuch 4.

Nach Stunden	% i-Butan auf 100 Tl. Ges. Butan
18	44
42	30
66	39
90	29
114	31
138	31
162	30
186	30
210	25
234	29

Die Gasanalyse eines Produktmusters nach etwa 150 Stunden Versuchszeit ergab

C₃ K.W. 0,2 %
C₄ " " 99,8 "

Der nach ca. 250 Stunden Versuchsdauer ausgebrachte Kontakt war zwar etwas verschmiert, aber sonst fest und gut erhalten.

Zur Prüfung der Frage, wie sich völlig von ungesättigten Verbindungen befreites Butan an AlCl_3 verhält, wurden Versuche durchgeführt, bei denen stückiges AlCl_3 schon in den Vorwärmer gefüllt wurde. Da bei diesen Versuchen der Vorwärmer bei niedrigerer Temperatur gefahren wurde als der Hauptofen, mußte mit niedrigerem Druck gearbeitet werden. Dabei wurden die Zuführrohre so beheizt, daß das Butan schon in den Vorwärmer als Gas eintrat. Da die Vorreinigung des Butans in der H_2SO_4 -Apparatur bei diesem Versuch nicht mehr ganz so gut war, wie bei den ersten beschriebenen Versuchen, wurde das AlCl_3 im Vorwärmer schon relativ schnell weich. Die Kontakte im Hauptofen blieben aber praktisch so wie sie eingebracht waren.

Versuch 5.

Kontakt: Im Vorofen 65 g AlCl_3 Marke TH
Im Hauptofen 200 cm^3 = 217 g Marke TH

Versuchstemperaturen:

Im Vorofen ca. 80°
" Hauptofen 85 - 90° .

Druck: 10 kg/cm^2 .

HCl-Zusatz: 2 - 3 %.

Nach Stunden	Vol.% HCl	% i-Butan i. 100 Tl. Ges. Butan
16	1,8	26
38	ca. 2	28
71	"	27
121	2,3	31
147	2,2	36
171	3	31
196	4	46
225	4	42
244	2	37
273	2	38
292	4,5	47
316	4	40

Der Kontakt im Vorofen war weitgehend verschmiert und geschmolzen.
Der Kontakt im Hauptofen vollkommen unverschmiert und wie einge-
bracht. Oberflächen stark aufgerauht. Die Gewichtsabnahme des
Kontaktes im Hauptofen war gering.

Der Versuch zeigt einerseits, daß vollkommen gereinigtes Butan keine
Verschmierung des Kontaktes bewirkt und daß die Herabminderung
der Aktivität durch niederen Druck und niedere Temperatur durch
erhöhte Zugabe an HCl ausgeglichen werden kann.

Die Versuche zeigen, daß bei sorgfältiger Vorreinigung des
Versuchsgases von Olefinen eine Gewinnung von Isobutan aus n-Butan
bei geringem Zusatz an HCl möglich ist.

Versuche an Aluminiumchlorid-haltigen Mischkontakten.Versuch 1.

Kontakt: 200 cm³ Preßkontakt (35 Tl. AlCl₃ subl. + 65 Tl. Al₂O₃)
= ca. 150 g Kontakt = ca. 55 g AlCl₃. Das Al₂O₃ stammte aus Oppauer
Produktion (geliefert von Herrn Dr. Haubach). Es wurde nochmals
sorgfältig gewaschen und dann bei 400 - 500° getrocknet. Glüh-
verlust ca. 2 %.

Durchsatz Butan: 0,5 (100 cm³ fl. Butan 0°C).

HCl-Zusatz: 1 - 5 Mol % (siehe Tabelle).

Versuchstemperatur: im Kontakt 95°

Versuchsdruck: 14 kg/cm²

Versuchsgas: 98,3 % C₄H₁₀. Olefine unter 0,05 %.

Ergebnis:

Probe nach Std.	Mol % HCl	% i-Butan
13	1	71
48	2	65
70	2	59
100	2	47
120	2	40
180	2 1/2	52
250	"	42
280	3	55
300	"	45
372	3	40
396	4	43
444	4	44
500	4	34
600	4,5	29
620	5	30
644	5	26
662	6-7	25

Angewandt ca. 40 kg
n-Butan mit ca. 5 %
i-Butan.

Ø Umsatz ca. 40 %
Erzeugt wurden etwa
16 kg i-Butan, d.h.
je kg AlCl₃ ca. 300 kg
i-Butan

Gasanalysen dieses Versuches liegen leider nicht vor.

Der ausgebaute Kontakt enthielt kein unter dem Mikroskop erkenn-
bares AlCl₃. Anstelle der Aluminiumchloridkörner waren nur Löcher
in den Kontaktpillen. Durch Sublimation im Glührohr war auch kaum
noch Aluminiumchlorid nachweisbar. Aufgrund der Aktivitätsabnahme

und dieses Befundes wurde daher geschlossen, daß der Kontakt praktisch völlig verbraucht war und nicht mehr mit HCl regenerierbar.

Bezüglich der äußeren Beschaffenheit ist zu sagen, daß die Kontaktpillen im allgemeinen sehr gut erhalten waren. Die aus den untersten Schichten im Ofen (am Gasëingang) waren außen etwas verschmiert. Die Pillen aus der obersten Kontaktschicht (am Gasaustritt) waren leicht gelbbraun, aber völlig unverschmiert.

Aufgrund dieses Befundes wurde ein Versuch mit Aluminiumchlorid im Vorofen durchgeführt. Da offensichtlich das Aluminiumchlorid aus dem Kontakt absublimiert war, war anzunehmen, daß mit AlCl_3 -Dampf beladenes, in den Kontaktöfen eintretendes Gas bessere und gleichmäßigere Resultate geben würde.

Versuch 2.

Kontakt:

Im Vorofen (Verdampfer) 85 g AlCl_3 Marke TH, darunter 20 cm³ Füllkörper 80 (Maschendrahringe).

Im Hauptofen 200 cm³ Pillen. Preßkontakt aus AlCl_3 subl. und AlCl_3 (35 - 65).

(Ähnlich dem Kontakt von Versuch 1, aber bei höherem Druck gepreßt.)

Temperatur: Im Vorofen 90 - 95°
" Hauptofen 95 - 96°

Versuchsdruck: 12 - 12,5 kg/cm².

Durchsatz: 0,5 (100 cm³/Std. (0° fl.) Butan).

Olefingehalt: 0,01 - 0,002 %.

Isobutan i. Versuchsgas: ca. 7 %.

HCl-Zusatz: ca. 2 Mol %.

7342

- 12 -

Probe nach Std.	Mol % HCl	% i-Butan 100 Tl. Butan
15	1,5	70 - 71
33	1,8	69 - 70
73	2,1	69 - 70
210	2	62
300	2,5	58 - 59
334	1,6	58 - 59
450	2	53
474	3,1	53
499	3,4	60 - 61
520	3,5	57 - 58

Gasanalysen nach ca. 6 Tagen Versuchsdauer:

Versuchsgas	Produkt	Verlust daher
$C_3H_8 = 0,3 \%$	2,0 %	
$C_4H_{10} = 99,4$	95,0 "	ca. 4 - 5 %
$C_5H_{12} = 0,3$	3,0 "	

Nach Beendigung des Versuches ergab die Kontaktuntersuchung folgendes:

Vorofen. Das $AlCl_3$ ist verschmiert und daher nicht mehr zurückzuwägen.

Hauptofen. Pillen im untersten Teile des Ofens durch eindestilliertes $AlCl_3$ etwas verbacken. Der Kontakt ist im übrigen völlig weiß und unverändert. Die mikroskopische Untersuchung zeigt aber doch, daß z.T. Aluminiumchlorid aus dem Kontakt abdestilliert ist. (Die erwähnten Löcher im Innern des Kontaktes.)

Die hohen Umsätze zu iso-Butan und die zu hohe Produktion an Propan und Pentan veranlaßten einen neuen Versuch bei niedrigerer Temperatur und niederem Druck.

Versuch 3.

Kontakt: Im Vorofen Füllung von Versuch 2. Nach 53 Std. Versuchsdauer erneuert.

Im Hauptofen 200 cm³ Preßkontakt 40 Tl. AlCl₃
60 " γ -Al₂O₃
entsprechend etwa 50 g AlCl₃.

Temperatur: Im Vorofen ca. 85°
" Hauptofen 90°

Versuchsdruck: 11 kg/cm²

HCl-Zusatz: 2 Mol %.

Nach Versuchsstd.	Mol % HCl	% Isobutan in 100 Tl. Butan
10	2	69
69	2	68 - 69
86	2	64 - 65
159	2	54
277	1,8	61 - 62
352	2	51
378	2	47 - 48
400	2,5	52 - 53
406	3,4	54 - 55
425	2	45 - 46

Gasanalysen

Versuchsgas	Produkt nach 110 Std.	Produkt nach x) 350 Std.
C ₃ H ₈ 0,1 %	1,3 %	0,3 %
C ₄ H ₁₀ 98,1 "	95,7 "	97,2
C ₅ H ₁₂ 1,5 "	2,6 "	2,5
Verlust	ca. 4 %	?

x) + Versuchsgas aus neuer Flasche aufgefüllt.

7344

- 14 -

Beschaffenheit des Kontaktes:

Im Vorofen kein krist. AlCl_3 mehr vorhanden, nur noch Schmiere.
 Hauptofen: Kontakte völlig trocken und unverfärbt. Die mikroskopische Untersuchung ergibt nur noch im obersten Teile des Kontaktes Aluminiumchloridkörner in den Pillen. Die Kontaktpillen am Gaseingang reagieren auch mit Wasser nur schwach.

Versuch 4.

Kontakt: Im Hauptofen $200 \text{ cm}^3 = 135 \text{ g}$ Preßkontakt (40 Tl. AlCl_3 , 60 Tl. Al_2O_3).

Im Vorofen ca. 80 g AlCl_3 (Marke TH), darunter 70 cm^3
 Füllkörper 80 (Ringe aus Maschendraht. Eisen)

Temperatur:

Im Vorofen ca. 80°
 " Hauptofen ca. 80°

Druck: 10 kg/cm^2 .

Durchsatz: ca. 0,5

HCl-Zusatz: ca. 2 Mol %.

Nach Versuchstd.	% iso-Butan in 100 Tl. Butan
14	61
62	51
91	55 - 56
156	46
200	45 - 46
270	46
300	53
360	43
378	42

Gasanalysen. (Nach 130 Std.)

	Versuchsgas	Produkt
C_3H_8	0,1 %	0,7 %
C_3H_8 (iso)	6,1 "	47,6 "
C_4H_{10} (n)	91,8 "	50,1 "
C_5H_{12}	2,0 "	1,5 "

Ausgebauter Kontakt.

Vorofen. Aluminiumchlorid stark verschmiert.
Hauptofen. Kontakt völlig unverfärbt und äußerlich wie ungebraucht.

Mikroskopische Untersuchung. Auch in diesem Kontakt sind kaum noch Aluminiumchlorid-Stücke zu finden. Statt ihrer die erwähnten "Löcher".

Aus den Versuchen 2, 3 und 4 geht hervor, daß das Gas sich im Vorofen nicht ganz so weit mit AlCl_3 beladen hat, daß die Verdampfung im Hauptofen völlig unterbrochen wurde.

Weitere Versuche mit an stückigem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Silicagel und ähnlichen Stoffen adsorbiertem AlCl_3 ergaben bislang keine besseren Resultate. Diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen. Im allgemeinen ergaben sie ein schnelleres Abklingen der Aktivität als die Preßkontakte. Die Fähigkeit der erwähnten Träger zur Adsorption von Aluminiumchlorid ist nicht sehr groß. So adsorbiert $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ etwa 17 %, unser Silicagel etwa 10 - 12 %.

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

- 1) Bei Verwendung von Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten ist es erforderlich, Butan zu verwenden, das praktisch oder völlig frei von Olefinen ist, da Olefine mit Aluminiumchlorid bei den Versuchstemperaturen leichtflüssige Schmelzen bilden und daher der Kontakt aus dem Reaktionsraum herausgewaschen wird. Außerdem dürften wohl neben der Polymerisation von Olefinen auch noch Alkylierungen am Kontakt eintreten, so daß bei Gegenwart von Olefinen mit überflüssigen Verlusten an Butan zu rechnen ist. Völlig reines Butan reagiert an AlCl_3 unter den Versuchsbedingungen ohne Bildung von Schmierem.
- 2) Auch bei Verwendung von Aluminiumchlorid ohne Träger empfiehlt es sich, das Gas vor Eintritt in den eigentlichen Kontaktofen durch Aluminiumchlorid von letzten Spuren von Olefin u. dergl. zu befreien. Dies kann zweckmäßig in einem vorgeschalteten Vorofen geschehen. (Vorschlag zur Anordnung eines solchen Vorofens siehe Anhang.)
- 3) Durch Aufbringen von Aluminiumchlorid auf Trägern läßt sich die Aktivität dieses Kontaktes sehr steigern. Diese Trägerkontakte lassen aber in ihrer Wirksamkeit rascher nach als reines AlCl_3 .
- 4) Durch Steigerung des HCl-Zusatzes lassen sich die Verluste an Wirksamkeit der Kontakte, die durch Absublimieren von AlCl_3 und andere Umstände eintreten, bis zu einem gewissen Grade ausgleichen. Eine völlige Regenerierung weitgehend verbrauchten Trägerkontaktes durch HCl war bislang nicht möglich.
- 5) Es empfiehlt sich, als Kontakt reines sublimiertes Aluminiumchlorid zu verwenden, da technische nicht sublimierte Ware in erheblicherem Grade Nebenreaktionen auslöst, als solche durch reines AlCl_3 erzeugt werden.
- 6) Auch bei Verwendung von reinem AlCl_3 als Kontakt, sei es unvermischt oder auf Trägern, empfiehlt es sich, die Ofentemperatur unter 100° zu halten.

- 7) Durch erhöhte Zugabe an HCl läßt sich der Umsatz von n-Butan zu iso-Butan erheblich steigern.
- 8) Bei den bislang untersuchten Trägerkontakten ist die Spaltwirkung etwas größer als bei reinem Aluminiumchlorid.

H. Vogel

Die Versuche wurden in der Brennstoff-Abteilung des Ammoniaklabo-
ratoriums Op. in der Zeit von März 1942 bis April 1943 durchge-
führt. Die Versuche werden noch fortgesetzt.

WAMTSAE

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Wolff, K. P. Müller, Oppau
Ammoniaklaboratorium Oppau
Patentabteilung Lu. Müller-Cannell

7348

Dr. Jgl/Gg. - 1. 4. 43

Neuanmeldung / Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen.

In der Anlage übersenden wir Ihnen den Entwurf einer Neuanmeldung
mit der Bitte um weitere Bearbeitung.

gez. Vogel

Müller

Opp. G. V. 10/43

Anlage.

1229-311-413
P 0267

Durchschlag

7349

Neuanmeldung

Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen.

Bei der Umwandlung geradkettiger Kohlenwasserstoffe, insbesondere n-Butan, in verzweigte verwendet man Aluminiumhalogenid (z.B. Aluminiumchlorid) oder Aluminiumhalogenid-haltige Mischungen als Kontakt. Diese Kontakte werden in Verbindung mit Aktivatoren (z.B. wasserfreiem Chlorwasserstoff) angewandt. Beim kontinuierlichen Arbeiten in der Gasphase unter Druck haben sich Mischkontakte als besonders wirksam erwiesen.

Beim kontinuierlichen Arbeiten in der Gasphase mit Aluminiumhalogenid (z.B. $AlCl_3$) als Kontakt wie auch Aluminiumhalogenid-haltigen Mischkontakten ist es aber erforderlich, sehr weitgehend von ungesättigten Verbindungen gereinigte Kohlenwasserstoffe zu verwenden, da schon Spuren hiervon die Kontakte bald in ihrer Wirksamkeit schädigen. Solche völlig olefinfreien Kohlenwasserstoffe sind aber technisch sehr schwierig und völlig unwirtschaftlich herzustellen.

Aluminiumchlorid z.B. reagiert sehr schnell mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen besonders bei Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Bildung von Oelen. Diese Oele fließen bei geeigneten Apparaturen ab vom Kontakt ab. Dies abfließende Oel reißt jeweils Aluminiumchlorid mit sich, wobei es als Lösungsmittel zu dienen scheint. Andererseits bleibt aber auch Oel an Aluminiumchlorid haften und löst sich z.T. in Chlorid. Dieses wird hierdurch allmäh-

7350

- 2 -

CACT

lich weich und plastisch. Bei Verwendung von z.B. n-Butan mit nur Spuren ungesättigter Verunreinigungen bleibt dieser Vorgang sehr lange nur auf die untersten Schichten des Kontaktes beschränkt. Allmählich zieht sich aber das Öl, wohl durch Kapillarkräfte, am Kontakt in die Höhe, so daß auch in den oberen Partien die Oberfläche des Kontaktes von dünnen Schichten Schmiere bedeckt wird. Enthält das Butan größere Mengen ungesättigter Verunreinigungen (z.B. O,1 % und mehr) so können die geschilderten Erscheinungen die Kontaktwirkung schnell herabsetzen oder auch Verstopfungen der Apparate durch weich und plastisch gewordenes Chlorid bewirken. Mischkontakte werden durch das adsorbierte und das abfließende Öl naturgemäß noch rascher geschädigt als reines Chlorid. Mit ihnen kann man praktisch überhaupt nur bei Verwendung sehr weit gereinigter Kohlenwasserstoffe arbeiten.

Bei der Arbeit in der Gasphase und unter Druck zeigen die erwähnten Kontakte aber noch eine durch Absublimieren von Aluminiumhalogenid, insbesondere Aluminiumchlorid, bedingte Schädigung. Nach unseren Versuchen steigt die Menge des in der Zeiteinheit von Kontakt absublimierenden Halogenids sehr erheblich mit steigendem Kohlenwasserstoffdruck über das auf Vakuum resp. Atmosphärendruck berechnete Maß.

Naturgemäß werden hierdurch die Mischkontakte, die nur wenig Halogenid enthalten, am meisten geschädigt. Nach unseren Befunden werden solche Mischkontakte verhältnismäßig schnell ausgespült. Auch die Verwendung adsorbierender Träger, wie aktives Al_2O_3 , konnte keine wesentliche Verbesserung schaffen. Aber auch unvermishtes Aluminiumchlorid zeigte bei längerer Versuchsdauer eine über das zu erwartende Maß hinausgehende Minderung des Umsatzes. Es ergab sich,

./.

daß sich in dem im Kontakt eingefüllten Aluminiumchlorid bei längerer Versuchsdauer kanalartige Hohlräume bildeten, so daß die Kontaktberührung vermindert wurde. Dieser Umstand wurde besonders durch die erwähnte leichte Verschmierung der Oberflächen der Kontaktstücke befördert. Durch diese Verschmierung backen die Kontaktstücke bis zu einem gewissen Grade zusammen und hierdurch wird ein selbsttätiges Zusammenfallen der Kandle verhindert.

Diese Nachteile vermeidet man weitgehend dadurch, daß man vor den eigentlichen Kontakt, sei es im Kontaktofen selber oder in einem vorzuschaltenden Ofen, eine abgetrennte Schicht Aluminiumhalogenid einschaltet. Zweckmäßig ordnet man dies Halogenid im Vorofen über Raschig-Ringen oder dergl. an, so daß das evtl. durch Polymerisation und Alkylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe entstandene Öl abfließen kann und mitgerissenes Aluminiumhalogenid voll ausgenützt wird.

Die Temperatur des Vorofens wird im allgemeinen unter der des Hauptofens liegen, da in letzterem die Reaktionswärme des hauptsächlichsten Umsatzes eine Temperatursteigerung hervorruft und daher das Gas kälter in den Kontaktofen hineingeht als es ihn verläßt. Der

Arbeits-Druck in der Apparatur ist aber zweckmäßig so zu wählen, daß keine Verflüssigung des Gases am Aluminiumhalogenid eintritt. Andernfalls besteht die Gefahr einer Lösung des Kohlenwasserstoffs im Halogenid und damit einer Erweichung und Abschwemmung desselben. Die Anordnung des zur Vorreinigung dienenden Halogenids in einem Vorofen hat den Vorteil, daß nach Verbrauch des Halogenids evtl. auf einen parallel geschalteten zweiten Vorofen umgeschaltet und der erste neu beschickt werden kann. Neben der erforderlichen Reinigung des Gases erreicht man durch die Vorschaltung des Aluminiumhalogenids vor den

1287

- 4 -

7352

eigentlichen Kontaktofen, daß in diesem jeweils nur soviel Halogenid verdampfen kann, wie der Temperaturspanne zwischen dem Eingangs- und Ausgangsgas entspricht, da ja das Gas für die Eingangstemperatur mit Halogenid gesättigt in den Kontaktraum eintritt. Daneben tritt selbstverständlich schon im Vorofen eine gewisse Umsetzung des geradkettigen Kohlenwasserstoffs zu verzweigt-kettigen ein. Auch dieser Umstand bewirkt eine Milderung der Wärmetönung im Kontaktofen und damit eine gewisse Verlängerung der Lebensdauer der Füllung des Hauptofens. Diese Umstände machen sich besonders bei Mischkontakten mit geringem Gehalt an Aluminiumhalogenid vorteilhaft bemerkbar.

Ein besonderer Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist es, daß man bei ihm die Menge des zugesetzten Aktivators (z.B. Chlorwasserstoff) gering und praktisch während der ganzen Arbeitszeit der Kontakte konstant halten kann, während man ohne die Reinigung im Vorofen den Verlust an Aktivität des Kontaktes schnell durch Verstärkung der zugefügten Menge Aktivator ausgleichen mußte, um überhaupt im technisch ausnutzbaren Gebiet des Umsatzes zu bleiben.

Beispiel.

In einen Druckofen von ca 300 cm³ Inhalt, der mit einem zugleich als Vorwärmer dienenden Vorofen in Verbindung stand, wurden jeweils 200 cm³ eines aus 35 Tl. reinem subl. Aluminiumchlorid und 65 Tl. Al₂O₃ bestehenden Kontaktes eingefüllt. Beim ersten Versuche wurden in den oberen Teil des Vorofens ca 60 cm³ stückiges Aluminiumchlorid gefüllt. Der untere Teil war mit Raschigringen aus Eisen angefüllt. Beim zweiten Versuche blieb der Vorofen leer.

7353

4207

- 5 -

Als Versuchs-gas diente ein techn. n-Butan mit unter 0,1 % ungesättigten Verbindungen, ca 8 % iso-Butan und 90 % n-Butan. Der Rest bestand aus geringen Mengen Propan und Pentan.

Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Temperatur im Kontaktofen:

Gaseingang: ca 90°.

Heißeste Zone (Gasaustritt): 95 - 96°

Temperatur im oberen Teil des Vorofens: ca 90°

Durchsatz: 100 cm³/Std. n-Butan (berechnet bei 0°C) = ca 1 Mol/Std.

Zusatz an Aktivator: 2 Vol.% HCl, bezogen auf Butan.

Arbeitsdruck: 12 - 13 Atm.

Ergebnis.

Versuch 1 (mit Vorreinigung)

nach 1-Butan

-Tage, bezogen auf 100 Tl. Butan

1.	67
2.	70
3.	68
11.	64
18	53

Der nach 22 Tagen ausgebaute Kontakt war nur in den heißesten (oberen) Teilen verbraucht, im übrigen aber völlig trocken. Das Aluminiumchlorid im Vorofen war nur in der untersten Schicht verschmiert. Die Hauptmenge war völlig rein.

./.

8287

- 6 -

7354

Versuch 2 (ohne Vorreinigung)

Nach Tagen % n-Butan bezogen auf 100 Tl. Butan

1.	60
2.	55
3.	55
10.	43
18.	40

Dann fiel der Umsatz schnell, da der Kontakt verbraucht war. Der nach 24 Tagen ausgebaute Kontakt enthielt nur noch Spuren $AlCl_3$ und war zur Hälfte verschmiert.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung verzweigt-kettiger Kohlenwasserstoffe aus techn., nicht völlig olefinfreien, geradkettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere n-Butan, unter Druck und bei erhöhten Temperaturen an Aluminiumhalogenid-haltigen Kontakten, dadurch gekennzeichnet, daß man vor den eigentlichen Kontakt eine abgetrennte Schicht Aluminiumhalogenid schaltet, zweckmäßig in einem gesonderten und auswechselbaren Vorofen.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß man vor Aluminiumhalogenid-haltige Mischkontakte eine abgetrennte Schicht Aluminiumhalogenid schaltet.

PH. L. Hochdruckversuche 7355

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. *16.4.9*
vom 7. April 1941

Hochdruckversuche

Lit.

z. beibeh.

Dr. Schlenk.

7355

Die Bestimmung von Olefinen und Aromaten in Kohlenwasser-
stoffgemischen.

15.3.41

1834-117-4/2

Frank

Die Bestimmung von Olefinen und Aromaten in Kohlenwasserstoff-
gemischen.

Inhaltsverzeichnis.

I.	Übersicht.	Seite 2 - 3
II.	Die Bestimmung von Olefinen in KW-Gemischen.	" 4 - 9
	1.) Tabelle der Jodzahlen von 10 Olefinen nach 9 Methoden.	" 4
	2.) Der Platinkontakt aus Platinoxid und seine Wirkungsweise.	" 4 - 5
	3.) Bestimmung von Olefinen in Gegenwart von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen.	" 5 -
	4.) Versuch zur colorimetrischen Bestimmung der Olefine mittels Tetranitromethan (Dr. Fischer).	" 6
	5.) Beschreibung der Hydrierapparatur.	" 6 - 7
	6.) Ausführung der Hydrierzahlbestimmung!	7 - 9
III.	Die Bestimmung von Aromaten neben Olefinen.	" 10 - 14
	1.) Versuch zur Trennung durch Olefinabsorption mit Schwefelsäure erfolglos.	" 10
	2.) Physikalische Methode, Kombination von spez. Dispersion und Hydrierjodzahl.	" 10 - 13
	3.) Bestimmung der spez. Dispersion.	" 13
	4.) Beispielmäßige Überprüfung der physikalischen Methode.	" 13 - 14
IV.	Zusammenfassung.	" 15

Spez. G. Wiezel

I. Übersicht.

Wie bekannt, ergeben die verschiedenen üblichen Brom- und Jodzählbestimmungsmethoden Werte, die je nach der Art der untersuchten Kohlenwasserstoffe mehr oder minder von einander abweichen. Die Unsicherheit, welche der Methoden und ob überhaupt eine derselben in allen Fällen zuverlässig ist, rührt daher, daß systematische Untersuchungen anhand von definierten Olefinen verschiedenartiger Konstitution bisher fehlen.¹⁾

Im Rahmen von Treibstoffentwicklungsarbeiten stellten wir präparativ eine größere Anzahl von Paraffinkohlenwasserstoffen auf den Weg Alkohol \rightarrow Olefin \rightarrow Paraffin dar und hatten daher eine Reihe verschieden konstituierter reiner Olefine zur Verfügung. Wir benutzten die Gelegenheit, anhand derselben eine Prüfung der gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung der Olefine vorzunehmen. Die Analysen wurden z.T. vom Analytischen Labor. Op., zum Teil von uns ausgeführt. Ferner prüfte anhand unserer Substanzen Herr Dr. Klein, Op., eine von ihm selbst ausgearbeitete²⁾ Bromzahlbestimmungsmethode.

Es ergab sich bei den mit 10 verschiedenen Olefinen ausgeführten Versuchen, daß keine der geprüften üblichen Methoden bei allen Olefintypen richtige Resultate liefert. Im weiteren Verlauf der Arbeit fanden wir dann in der Hydrierung mittels Platin aus Platinoxid einen Weg zur quantitativen Bestimmung von Doppelbindungen, der in keinem der untersuchten Fälle versagt hat. Aromaten werden von Platin aus Platinoxid ebenso glatt und vollständig hydriert wie Olefine. Liegen also Gemische von Kohlenwasserstoffen, die sowohl Olefine als auch Aromaten enthalten, vor, so liefert die ermittelte Hydrierzahl ein

1) Kürzlich wurde von H. Koch und F. Hilberath (Brennst.Chem.21, 105 (1940) bei drei der üblichen Jodzählbestimmungsmethoden Abhängigkeit der Substitutionsneigung von der Struktur der Olefine festgestellt und eine Abgrenzung der Brauchbarkeit dieser Methoden vorgenommen.

2) Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen.

Maß für die Summe der aliphatischen und aromatischen Doppelbindungen. Wir fanden, daß in diesem Fall durch Kombination der Hydrierzahl mit dem Wert der spezifischen Dispersion des Gemisches der Gehalt an Aromaten in Gewichtsprozent ermittelt werden kann. Durch Berücksichtigung dieses Wertes läßt sich dann der auf die Olefine entfallende Anteil der Hydrierzahl des Gemisches errechnen.

II. Die Bestimmung von Olefinen in Kohlenwasserstoffgemischen.

1.) Tabelle der Jodzahlen von 10 Olefinen nach 9 Methoden.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die für 10 verschiedene Olefine nach insgesamt 9 Methoden erhaltenen Jodzahlwerte. In der ersten senkrechten Spalte sind die theoretischen Werte angeführt. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die richtigen Resultate mit Sternchen, die zu hohen Werte mit '+', die zu niedrigen mit '-' versehen.¹⁾

Tabelle 1

Jodzahlen, nach verschiedenen Verfahren ermittelt.

	1 Theor. Jodzahl	2 (Cl-J) Wijs	3 (Br-J) Haus	4 (Br) D.F.B.6	5 (Br) Rosen- mund	6 (Br) Kauf- mann	7 (Br) Dr. Klein Op.	8 (H) Platin-Kieselgel- Nr. 7 kont.	9 (H) Nr. 17	10 (H) Pt aus PtO ₂
n-Hexen	302	300 x	299 x	+ 329				- 274	- 268	205 x
n-Hepten	226	220 x	224 x	+ 238	224 x	219 x	+ 262	230 x	231 x	228 x
n-Octen	113	108 x	- 103	119 x	110 x	114 x	120 x	- 92	113 x	119 x
n-Nonaden	100	101 x	101 x	105 x	99 x	100 x	110 x		94 x	104 x
2-Methylbuten-2	362	356 x	354 x	367 x	+ 408	+ 420	356 x	- 274	- 268	367 x
2-Methylhexen-1	269	+ 315	+ 290	+ 343	+ 349	- 230	+ 300	261 x	256 x	260 x
2,2,3-Trimethyl- buten-3	289	+ 273	+ 287	+ 294	+ 326		+ 285	257 x	- 244	252 x
2-Methylhexen-3	226	+ 292	+ 259	+ 251	+ 280	- 197	+ 251	233 x	232 x	232 x
Diisobutylen	226	+ 258	+ 248	+ 283	+ 298		229 x	- 217	221 x	228 x
Triisobutylen	151	+ 173	+ 168	+ 243	+ 257	+ 196	- 139	- 98	- 91	154 x

2.) Der Platinkontakt aus Platinoxid und seine Wirkungsweise.

Wie man sieht, werden bei den geradkettigen Olefinen nach den meisten Methoden einigermaßen richtige Werte erhalten, bei den verzweigten dagegen nur ausnahmsweise. Das einzige Verfahren, das in allen Fällen zum richtigen Resultat führt, ist die Hydrierung mittels Platin aus Platinoxid (Spalte 10). Wir sind zur Anwendung dieses in der präpara-

1) Die Versuche der Spalten 2,3,4,8,9 wurden vom Analyt. Lab. Op., die der Spalte 5,6,10 von uns, die der Spalte 7 von Herrn Dr. Klein, Op., ausgeführt. Die Bestimmungen von Herrn Dr. Klein wurden als Schnellmethode mit roher Eichwaage durchgeführt. Das Analyt. Labor fand nach dieser Methode in der Mehrzahl der Fälle genauere Werte. Bei Di- und Triisobutylen muß man mit Fehlern bis zu etwa 5% rechnen.

tiven Chemie wohlbekannt¹⁾, aber für analytische Zwecke überraschenderweise bisher nicht eingeführten Kontaktes gekommen, als wir die Unzulänglichkeit der Brom- und Jodadditionsmethoden erkannt und durch die Ergebnisse der Hydrierung mit den Platin-Kieselgel-Kontakten der Membranfiltergesellschaft Göttingen (Spalte 8 und 9) den Hinweis erhalten hatten, daß zur verlässlichen Hydrierung aller Olefine ein besonders wirksamer Katalysator erforderlich ist. Aromaten werden, wie wir anhand von Benzol, Toluol, o- und m-Xylol feststellten, mittels Platin aus Platinoxyd ebenso rasch und vollständig hydriert wie Olefine. Liegen also Kohlenwasserstoffgemische vor, die gleichzeitig Aromaten und Olefine enthalten, so ergibt die mittels des genannten Kontaktes ermittelte Hydrierzahl ein Maß für die Summe der ungesättigten Komponenten. Zur Ermittlung der auf die Aliphaten bezüglichen Hydrierzahl muß in diesem Fall der Aromatengehalt gesondert ermittelt und in Abrechnung gebracht werden (s.S. 9).

Als Lösungsmittel für die Hydrierung mittels des Platinkontaktes erwies sich Eisessig als geeignet; in Methanol und Äthanol verläuft die Wasserstoffaufnahme sehr viel langsamer.

3.) Bestimmung von Olefinen in Gegenwart von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen.

Ob die Hydriermethode für den besonderen Fall der Gegenwart von Aldehyden und Ketonen analytisch brauchbar ist, müßte in Bedarfsfall näher untersucht werden. Wir haben lediglich einen Versuch mit Aceton ausgeführt und dabei festgestellt, daß ziemlich genau $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Aceton verschwinden, also mehr, als der bloßen Reduktion zu Isopropylalkohol entspricht. Isopropylalkohol selbst, wie auch Methanol und Äthanol, verhält sich gegen Pt-H₂ inert.

1) R. Adams, Am. Soc. 44, 1397 (1922); 45, 2171 (1923).

4.) Versuch zur colorimetrischen Bestimmung der Olefine mittels
Tetranitromethan (Dr. Fischer).

Es sei noch erwähnt, daß Herr Dr. Fischer, Op., anhand der obengenannten Olefine untersucht hat, ob sich die bekannte Farbreaktion mit Tetranitromethan colorimetrisch auswerten läßt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Intensität der auftretenden Gelbfärbung kein allgemein brauchbares Maß für die Konzentration von Doppelbindungen in Kohlenwasserstoffgemischen ist.

Da die Ergebnisse der üblichen Brom- und Jodadditionsmethoden, wie oben gezeigt, unzulänglich, diese Methoden hinsichtlich ihrer Ausführung im übrigen aber auch hinlänglich bekannt sind, wird auf sie hier nicht näher eingegangen. Im folgenden soll nur die Ausführung der Hydrierung mit Platin aus Platinoxid so, wie wir sie für unsere Versuche zweckmäßig fanden, näher beschrieben werden.

5.) Beschreibung der Hydrierapparatur.

Als Apparatur diente die in Anlehnung an Kaufmann und Baltes¹⁾ von Dr. Wurzschnitt, Lu, entwickelte und im Anal. Lab. Op. eingeführte Hydriervorrichtung. Eine Schüttelente gebräuchlicher Form von etwa 100 ccm Inhalt (Länge ~11 cm, Durchmesser ~4 cm) ist auf der Oberseite am einen Ende mit einem kugelförmigen Einfülltrichter von etwa 40 ccm Inhalt, der gegen die Ente durch gut sitzenden Hahn mit Schrägbohrung²⁾ abschließbar ist, versehen, trägt am anderen Ende einen kurzen, durch Normschliffstopfen (11/10) verschließbaren Stutzen zum Einfüllen des Platinoxides, und ist durch ein oben in der Mitte angesetztes, kurzes, zweimal rechtwinklig abgeregtes Rohr (Durchmesser ~10 mm), das in einem bei aufrechter Stellung des Schüttelgefäßes nach unten gerichteten Mantelschliff (9/10) endet, mit einer graduierten Bürette gebräuchlicher Art von etwa 100 ccm

1) B. 69, 2679, (1936) und B. 70, 2537 (1937) .

2) Als besonders dicht sind hier, wie überhaupt vielerorts, die sog. "Saughähne" (Heinz. Stützorbach) zu empfehlen. Sie gleichen äußerlich gewöhnlichen Hähnen mit Schrägbohrung, deren Hülse unten geschlossen ist. Außer der Schrägbohrung trägt das Kücken noch eine zweite Bohrung, die zu dem unterhalb des Kückens befindlichen Hohlraum der Hülse führt. Vor Gebrauch der Ente zur Hydrierung wird bei geeigneter Hahnstellung der kleine Hohlraum evakuiert und dann durch Drehung des Hähnes abgeschlossen. Durch den Unterdruck wird nun das Kücken dauernd fest in seinen Sitz gepreßt.

Inhalt verbunden. Die Bürette ist am oberen Ende mit einem Schliffkegel (9/10), auf den die Ente aufgesetzt wird, am unteren mit einem 120°-Dreiweghahn versehen. Der eine Schenkel des Dreiweghahnes ist durch Gummischlauch mit einem Quecksilber-Niveauröhr, der andere über Gummischlauch und T-Stück einerseits mit einer Wasserstoffdruckflasche, andererseits mit einer Stickstoffdruckflasche verbunden, wobei zwischen dem T-Stück und den beiden Druckflaschen je eine mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsflasche und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche liegt.

6. Ausführung der Hydrierzahlbestimmung.

Die Ausführung einer Hydrierzahlbestimmung wird zweckmäßig folgendermaßen vorgenommen: Zunächst werden durch den Stutzen etwa 0,1 bis 0,2 g Platinoxyd nach R. Adams¹⁾ und 10 ccm Eisessig pro anal. in die Ente eingebracht. Der Stutzen wird verschlossen, der Hahn zum Einfülltrichter geöffnet und durch die Bürette Stickstoff zur Verdrängung der Luft durchgeleitet, nachdem man das Quecksilber durch Senken des Niveaugefäßes genau bis zum 120°-Dreiweghahn aus der Bürette zurückgenommen hat. Nach Verdrängung der Luft wird Wasserstoff durch Bürette und Ente geleitet, wobei man zweckmäßig durch entsprechende Hahnstellung am Einfülltrichter der Ente die Apparatur unter schwachen Überdruck setzt (Sicherheitsflasche), sodaß Eindiffundieren von Luft ausgeschlossen ist. Nach Verdrängung des Stickstoffs durch Wasserstoff wird der 120°-Dreiweghahn so gedreht, daß Bürette und Niveauröhr kommunizieren und Quecksilber in die Bürette einströmt. Durch den halbgeöffneten Hahn des Einfülltrichters läßt man nun noch so viel Wasserstoff entweichen (stets unter Überdruck), daß nach Schließen des Hahnes der Quecksilberspiegel bei Niveaugleichheit im unteren Teil der Bürette liegt. Nun wird mittels irgend einer geeigneten Schüttelvorrichtung die Bürette mitsamt der Ente mäßig hin und her bewegt. Für befestigten Bürette und

¹⁾ Am. Soc. 44, 1397 (1922); 45, 2171 (1923). Ausführliche Beschreibung der Darstellung des Kontakts; ferner z. B. in Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst, Lpzg. 1936, S. 152; Gattermann-Wieland, Die Praxis des organ. Chemikers, Bln/Lpzg. 1937, S. 375.

7363

Ente mit Muffe und Klammer an einer kleinen, waagrecht hin und her schwingenden Schüttelmaschine. Innerhalb kurzer Zeit, längstens nach 10 bis 20 Minuten, ist das Platinoxid restlos zu Platin reduziert, was man am Stillstand der Wasserstoffaufnahme feststellt. Nur wird der Stand des Quecksilbers bei Niveaugleichheit notiert, durch Senken des Niveaugefäßes Unterdruck in der Ente erzeugt und durch den Einfülltrichter eine geeignete Menge der zu untersuchenden Substanz, gelöst in Eisessig, (z.B. 10 ccm) vorsichtig eingesaugt. Man hat hierbei natürlich darauf zu achten, daß einerseits am Schluß nicht Luft mit eingesaugt wird und andererseits die zu untersuchende Lösung doch vollständig in die Ente gelangt. Eventuell kann man mit 2 ccm Eisessig nachspülen. Stellt man nun wieder auf Niveaugleichheit des Quecksilbers in der Bürette ein, so entspricht bei sorgfältiger Einfüllung die abzulesende Volumzunahme natürlich genau der Menge der eingefüllten Flüssigkeit. Nun wird durch Heben des Niveaugefäßes etwas Überdruck in der Ente erzeugt und so lange geschüttelt, bis das Wasserstoffvolumen nicht weiter abnimmt. Dies war in allen von uns untersuchten Fällen nach längstens einer halben Stunde erreicht. Zweckmäßig richtet man die Einwaage der Substanzprobe so ein, daß bei der Hydrierung etwa 10 bis 30 ccm Wasserstoff verbraucht werden. Das ist z.B. für Octylen der Fall, wenn 0,5 g des Olofins und Eisessig im Meßkölbchen ad 50 ccm aufgefüllt werden und von dieser Mischung 10 ccm zur Anwendung kommen. Eine Abnahme der Aktivität des Kontaktes nach Ausführung einer Hydrierung haben wir bei unseren Versuchen nie festgestellt. Wir konnten also nach Beendigung der Wasserstoffabsorption erneut eine Substanzprobe (gleicher oder anderer Art) zu dem alten Gemisch in die Ente einbringen, wiederum hydrieren und dieses Verfahren mehrmals wiederholen. Auf diese Weise läßt sich natürlich bei Reihenuntersuchungen eine erhebliche Zeitersparnis erzielen. Vor Entleerung der Ente muß der Wasserstoff durch H_2 verdrängt werden, um der Möglichkeit von Knallgasexplosionen vorzubeugen. Den Kontakt sammeln wir durch Filtrieren des Gemisches auf einer Fritte G 4. Über Regenerierung des Kontaktes siehe Weygand l.c.

U.E. ließe sich die Genauigkeit der Bestimmung gewünschtenfalls zweifelslos noch über die aus der Tabelle 1 zu entnehmenden Fehlergrenzen steigern, wenn Ente und Bürette zur Konstanthaltung der Temperatur mit einem von temperierter Flüssigkeit durchströmten Mantel umgeben würden.

7.) Berechnung der Brom- und Jodzahl.

Nach Reduktion der verbrauchten Wasserstoffmenge auf Normalbedingungen gemäß der Formel $V_t \cdot p_t \cdot 273$ rechnet man den Be-

$$V_{O^0} \text{ , } 760 \text{ mm} = \frac{760 \cdot (273+t)}{22414}$$

trag auf 1 g Untersuchungssubstanz um und kann aus diesem Wert gewünschtenfalls durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{160}{22414}$ bzw. $\frac{254}{22414}$ die Brom- bzw. Jodzahl errechnen.

Sind Aromaten in dem Gemisch enthalten (z.B. a % Benzol; Bestimmung s.S. 10 ff.), so hat man, um den auf die Olefine entfallenden Anteil des Wasserstoffverbrauchs zu erhalten, von der auf 1 g Substanz bezogenen Gesamtmenge verbrauchten Wasserstoffs (z.B. A ccm) den auf die Aromaten entfallenden Anteil $\left(\frac{a \cdot 3 \cdot 22414}{100} \right)$ abzuziehen. Die hierbei sich ergebende Menge verbrauchten Wasserstoffs bezieht sich auf 1 g Gesamtgemisch (Aromaten + Olefin + Paraffin). Will man sie auf den aromatenfreien Anteil des Gemisches umrechnen, so hat man den erhaltenen Wert mit dem Faktor $\frac{100}{100-a}$ zu multiplizieren.

III. Die Bestimmung von Aromaten neben Olefinen.

1.) Versuch zur Trennung durch Olefinabsorption mittels Schwefelsäure.

Da bei Gemischen, die Olefine und Aromaten enthalten, durch die Hydrierung mittels Platin aus Platinoxyd die Summe der Doppelbindungen dieser beiden Stoffgruppen bestimmt wird, ist zur Ermittlung der Einzelanteile der beiden Verbindungsklassen noch die gesonderte Bestimmung oder Abtrennung einer derselben erforderlich. Mit einer systematischen Prüfung der hier in Betracht kommenden Verfahren¹⁾ haben wir uns nicht befaßt. Nur nebenbei sei bemerkt, daß eine der in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zur Abtrennung von Olefinen aus aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffen, nämlich die von Egloff und Morrell²⁾ vorgeschlagene und von Berl und Lind³⁾ empfohlene Behandlung der Gemische mit 00%iger Schwefelsäure, nach unserer Erfahrung bestimmt nicht zum Ziele führt. Anhand von Testgemischen, die n-Oktylen, Triisobutylen und Ceten enthalten, stellen wir fest, daß nicht nur innerhalb der vorgeschriebenen 15 Minuten, sondern auch bei vielstündigem Schütteln von der Schwefelsäure praktisch überhaupt kein Olefin absorbiert wird.

2.) Physikalische Methode, Kombination von spezifischer Dispersion und Hydrierzahl.

Um zum Ziel zu kommen, haben wir zur Bestimmung der Aromaten unter Vermeidung eines Trennverfahrens eine physikalische Methode herangezogen.

Wie bekannt, zeigen alle gesättigten Kohlenwasserstoffe die gleiche spezifische Dispersion ($D = \frac{\text{Dispersion}}{\text{Dichte}}$), und zwar beträgt der Wert für die rote und blaue Linie des Wasserstoffs H_{α} (6563 Å) und H_{β} (4861 Å) $99 \cdot 10^{-4}$. Die Dispersion von Aromaten ist erheblich größer; sie beträgt für die gleichen Linien bei Benzol $190 \cdot 10^{-4}$, Toluol $135 \cdot 10^{-4}$ u.s.f. Für Olefine sowie darüber hinaus in gleicher Weise auch für Olefin/Paraffingemische⁶⁾ haben Grosse und Wackher⁵⁾ gezeigt, daß der Mehrbetrag der spezifischen Dispersion über den der Paraffin hinaus proportional zur

1) vgl. z.B. Engler-Höfler, Das Erdöl, 2. Aufl. 1930, Bd. IV, S. 170 ff.

2) Egloff u. Morrell, Ind. Engn. Chem. 18, 354 (1926).

3) Berl u. Lind, Petrol. 26, 1057 (1930).

4) Zur Vereinfachung wird bei den folgenden Rechnungen der Faktor 10^{-4} , der in das Resultat nicht eingeht, weggelassen.

5) Grosse und Wackher, Ind. Engn. Chem. Anal. Ed. 11 616 (1939).

6) In folgenden sind in dem Ausdruck "Paraffin" stets auch Cycloparaffine inbegriffen.

Konzentration der Doppelbindungen in dem Gemisch, also proportional z.B. zur Bromzahl, ist: $\delta_{\text{Olef}} - \delta_{\text{Paraff.}} = K \cdot \text{Bromzahl}$. Für K wurde von Grosse aus Versuchen mit 2-Äthylhexen-1 der Wert 0,16 errechnet. Da sich die spezifische Dispersion eines Kohlenwasserstoffgemisches additiv aus den Beträgen der spezifischen Dispersion der Einzelbestandteile zusammensetzt, gilt, wie Grosse und Wackher gezeigt haben, die Beziehung

$$\delta_{\text{Gem.}} = \delta_{\text{Paraff.}} + \left(\delta_{\text{Arom.}} - \delta_{\text{Paraff.}} \right) \frac{\text{Gew.}\% \text{ d. Aromaten}}{100} + \left(\delta_{\text{Olef.}} - \delta_{\text{Paraff.}} \right) \frac{\text{Gew.}\% \text{ d. Olefine}}{100}$$

Mit Hilfe dieser Formel errechneten die genannten Autoren aus der experimentell ermittelten spezifischen Dispersion von Gemischen deren Aromatengehalt, wobei als Betrag der Dispersion des Olefinanteiles der aus der Bromzahl des jeweiligen Gemisches errechnete Wert,

$$\Delta \delta_{\text{Olef}} = 0,16 \cdot \text{Bromzahl eingesetzt wurde.}$$

Da die Bestimmung der Bromzahl, wie gezeigt, sehr unzuverlässig ist, halten wir das Verfahren von Grosse und Wackher nicht für empfehlenswert, denn Abweichungen der Bromzahl vom wahren Wert machen sich, wie die Autoren auch selbst hervorheben, im Endergebnis stark bemerkbar.

So würden z.B. unter Umständen bei aromatenhaltigen Gemischen, welche als Olefinkomponenten 2-Methylhexen, 2,2,3-Trimethylbuten oder Diisobutylen enthalten, bei Einsetzung der Zahlen aus den untersuchten Bromadditionsmethoden Werte von ganz falscher Größenordnung für den Aromatengehalt resultieren.

Der nach unserer Methode ermittelte Wert der Hydrierzahl ist für die oben wiedergegebene Formel nicht brauchbar, weil die bei der Hydrierung mittels Platin erhaltene Maßzahl nicht den Anteil der Olefine, sondern die Summe der Doppelbindungen von Olefinen und Aromaten wiedergibt. Für Dispersion und Hydrierzahl läßt sich jedoch die folgende Beziehung ableiten.

$$\Delta \delta_{\text{Arom.}} \cdot x = \Delta \delta_{\text{Gemisch}} - k \left(H_{y_{\text{Gem.}}} - x \cdot H_{y_{\text{Arom.}}} \right)$$

Hierin ist $\Delta \delta$ jeweils das Inkrement der spez. Dispersion, d.h. der Betrag, um den der betreffende Dispersionwert die Dispersion von Paraffin (99) übertrifft. x ist der Bruchteil an Aromaten im Gemisch. Der Klammerausdruck auf der rechten Seite der Gleichung ist die auf den Olefinanteil entfallende Hydrierzahl, nämlich die Dif-

ferenz zwischen der Gesamthydrierzahl des Gemisches und dem auf die Aromaten entfallenden Anteil derselben. Der Ausdruck $k(Hy_{\text{Gem.}} - x \cdot Hy_{\text{Arom.}})$ stellt das Inkrement der Dispersion des Olefinanteils im Gemisch dar. Für die Größe k , den Proportionalitätsfaktor der Gleichung $\Delta d_{\text{Olef.}} = k \cdot Hy_{\text{Olef.}}$, ermittelten wir anhand von 2,2,3-Trimethylbuten-3; 2-Äthylhexen-1; n-Oktylen; Diisobutylen; n-Decylen den Wert 0,0787.

Für den Aromatengehalt x eines Gemisches in Gew.-% ergibt sich aus der obenstehenden Gleichung

$$x = \frac{\Delta d_{\text{Gem.}} - k \cdot Hy_{\text{Gem.}}}{\Delta d_{\text{Arom.}} - k \cdot Hy_{\text{Arom.}}} \cdot 100 .$$

Zur Ausrechnung ist erforderlich, daß man weiß, welche Art Aromaten (Benzol, Toluol oder Xylol) vorliegt. Aufschluß hierüber liefert gegebenenfalls fraktionierte Destillation einer Probe des Gemisches und Ermittlung der Brechungsponenten der in der Gegend der betreffenden Siedepunkte (90°; 111°; 136 - 141°) übergelenden Anteile. Die Brechungsponenten der Aromaten liegen so viel höher als die der Aliphaten, daß sich Vorhandensein der ersteren bei dieser qualitativen Probe sofort verrät.

Die in die Gleichung einzusetzenden Werte für das Inkrement der spezifischen Dispersion Δd und die Hydrierjodzahl sind für die einzelnen Aromaten die folgenden:

	$\Delta d_{\text{Arom.}}$	$Hy_{\text{Arom.}}$
Benzol	90	976
Toluol	85	828
Xylol	79	716

Liegen gleichzeitig mehrere verschiedene Aromaten, z.B. Benzol und Toluol, im Gemisch vor, so hat man für Δd und $Hy_{\text{Arom.}}$ Mittelwerte einzusetzen.

Es sei beispielsweise für ein benzolhaltiges Gemisch experimentell die spezifische Dispersion 137,4, d.h. das Dispersionsinkrement $\Delta d = 38,4$, und die Hydrierjodzahl 435 gefunden. Dann ist der Benzolgehalt x des Gemisches in Gewichtsprozent

$$x = \frac{38,4 - 0,0787 \cdot 435}{90 - 0,0787 \cdot 976} \cdot 100 = 32 .$$

Zieht man von der Gesamthydrierjodzahl des Gemisches (435) den auf die 32% Benzolentfallenden Anteil ($0,32 \cdot 976$) ab, $435 - 312 = 123$, so verbleibt der auf $1,00 - 0,32 = 0,68$ g Substanz entfallende aliphatische Teilbetrag der Jodzahl (123); das heißt, der olefinisch-paraffinische Teil des Kohlenwasserstoffgemisches besitzt die Jodzahl 181.

3.) Bestimmung der spezifischen Dispersion.

Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Dispersion

($\frac{\text{Dispersion}}{\text{Dichte}}$) ist einfach und wenig zeitraubend. Die Dispersion ermittelten wir mittels eines Zeiß'schen Pulfrich -Refraktometers; als Lichtquelle diente ein mit Wasserstoff gefülltes Geißlerrohr, das durch einen kleinen Funkeninduktor betrieben wurde. Die Bestimmung der Dichte nahmen wir mit einem einfachen, mit Strichmarke versehenen Pyknometer von 10 ccm Inhalt vor. Das Pyknometer wurde etwas über die Strichmarke hinaus mit dem betreffenden Kohlenwasserstoffgemisch gefüllt und in einen auf 20° gehaltenen Wasserthermostaten eingehängt. Nach vollzugenem Temperatureausgleich wurde die über der Strichmarke befindliche Flüssigkeit mit einem Streifen Filtrierpapiers abgesaugt. Das genaue Volumen des Pyknometers war durch Eichung mit Wasser bekannt.

4.) Beispielmäßige Überprüfung der physikalischen Methode.

Wir prüften die Brauchbarkeit der Methode an einer Anzahl künstlich hergestellter Lösungen. Theoretische und gefundene Werte für Aromatengehalt und Hydrierjodzahl des aliphatischen Anteils sind in der folgenden Tabelle einander gegenübergestellt:

	Berechnet	Gefunden
Oktan	39,6%	
Benzol	40,5%	30%
n-Oktylen	19,9%	
Hydrierjodz. aliph.	75,5	85
Oktan	49,4%	
Benzol	10,6%	8%
n-Oktylen	40,0%	
Hydrierjodz. aliph.	101,0%	114

Man sieht, daß die Übereinstimmung der Werte befriedigend, wenn auch nicht absolut genau ist. Eine gewisse Fehlerbreite muß in Kauf genommen werden, weil das Ergebnis der Aromatenbestimmung formelmäßig durch eine verhältnismäßig kleine Differenz zwischen zwei relativ großen, von experimentellen Fehlern naturgemäß nicht absolut freien Worten dargestellt wird und weil weiterhin jede Abweichung des gefundenen Benzolwertes von dem wahren sich bei der Berechnung des aliphatischen Anteils der Hydrierjodzahl stark auswirkt. Jedoch glauben wir, daß die vorgeschlagene Methode vor den auf chemischer Trennung von Olefinen und Aromaten beruhenden Bestimmungsverfahren den Vorrang verdient, solange nicht für letztere die Zuverlässigkeit durch Versuche mit genau bekannten, verschiedenartige Olefine enthaltenden Gemischen einwandfrei bewiesen ist.

7370

IV. Zusammenfassung

Anhand von 10 verschiedenen gesättigten und verschiedenartig verzweigten reinen Olefinen wurde eine Prüfung der gebräuchlichsten Brom- und Jodzählbestimmungsmethoden vorgenommen. Keines der Verfahren lieferte bei allen Olefintypen richtige Werte.

Ein Weg zur analytischen Bestimmung von Doppelbindungen, der in keinem der untersuchten Fälle versagt hat, wurde in der Hydrierung mittels Platin aus Platinoxyd gefunden.

Aromaten werden von Platin aus Platinoxyd ebenso glatt und vollständig hydriert wie Olefine.

Liegen Gemische von Olefinen und Aromaten vor, so kann mit Hilfe einer hierfür abgeleiteten, auf Kombination der Werte von Hydrierzahl und spezifischer Dispersion beruhenden Formel der Aromatengehalt gesondert errechnet und hiernach auch die Hydrierjodzahl des olefinischen Gemischanteils rechnerisch ermittelt werden. Testversuche erwiesen die Brauchbarkeit dieses Verfahrens.

gez. Schlenk

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1940 bis Februar 1941 in der Gruppe Dr. Jannak ausgeführt.