

m. Koel

685

Der Einfluß von Katalysatoren auf die Dehydrierung des Butans

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Alexandru Vlădeanu
aus Bukarest (Rumänien)

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. E. Ferber
Mitberichterstatter: Prof. Dr. rer. techn. R. Suhrmann

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 1940

II 38913

Die vorliegende Arbeit stellt eine Kürzung der Originalarbeit dar. Letztere siehe Techn. Hochschule Breslau 1940.



B-ka GPG

D/G-386/57

Hiermit erlaube ich mir, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Ferber, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und auch während ihrer Ausführung mir seine wertvolle Unterstützung zuteil werden ließ, meinen besten Dank auszusprechen.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr.-Ing. A. Sonntag für seine Bemühungen um das Gelingen der vorliegenden Arbeit.

Weiteren Dank schulde ich Herrn Dr.-Ing. H. Luther für die Durchführung der Kondensationsanalysen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	5
I. Allgemeines	5
II. Problemstellung	6
B. Theorie des Crackprozesses	7
C. Ausgangsgas	9
D. Katalysatoren	10
E. Definitionen	11
F. Vorversuche	11
I. Apparatur	11
II. Experimenteller Teil. Ergebnisse	13
G. Hauptversuche	16
I. Apparatur	16
II. Experimenteller Teil. Ergebnisse	16
III. Berechnungen	27
H. Zusammenfassung	31

A. Einleitung.

I. Allgemeines. — Die in den letzten Jahren immer besser ausgearbeiteten Methoden der Benzinherstellung aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen stellen heute Verfahren von großtechnischer Bedeutung dar und eröffnen durch die Mannigfaltigkeit der Arbeitsweisen neue Wege für die Zukunft.

Die bei verschiedenen Prozessen (z. B. Crackverfahren, Hochdruckhydrierung, Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch) anfallenden, sowie aus Erdgas gewinnbaren gasförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffe bilden ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Synthese flüssiger Brennstoffe. Durch Dehydrierung der schwerreagierenden gesättigten Kohlenwasserstoffe gelangt man zu den leichter reagierenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche die Basis der hochwertigen Polymerbenzine bilden.

Bei dem Butan ist gemäß der hier gestellten Aufgabe mittels Druck-Temperatur-Verfahren in Gegenwart geeigneter Katalysatoren der Eingriff so zu leiten, daß hauptsächlich eine Dehydrierung, nicht aber ein Bruch der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung erfolgt, d. h. daß im vorliegenden Fall aus Butan eine größtmögliche Menge Butylen entsteht. Dieses Reaktionsprodukt kann dann durch eine anschließende Polymerisation zu flüssigen Produkten, vorwiegend Benzin mit hoher Oktanzahl, umgewandelt werden.

Folgende Tabelle zeigt eine Aufstellung der im Jahre 1934 in U. S. A. gewonnenen Benzinmengen¹⁾:

Benzingewinnung in U. S. A.	Menge in Mill. m ³	Güte (Oktanzahl)
1. Durch Erdöldestillation . . .	32,8	55
2. Durch Spaltung (Cracking) . .	29,0	68
3. Aus Erdgas	5,8	80
Neue Möglichkeit:		
4. Polymerisation von Gasen aus:		
a) Destillation	3,8	34 80 — 100
b) Spaltung { gasf. Olefine . . .	3,8	
" Paraffine	7,5	
c) Erdgas	18,9	

¹⁾ G. Egloff, Nat. Petrol. News 27, 25 (1935).

Wie schon aus dieser Aufstellung hervorgeht, bedeutet die Einführung der Polymerisation allein in U. S. A. eine Steigerung der jährlich gewinnbaren Benzinmengen um rund 50%. Es kommt hinzu, daß die so gewinnbaren Treibstoffe sich durch hohe Klopf-festigkeit (Oktanzen von 80 bis über 100) auszeichnen. Von größter Bedeutung ist hierbei die Umwandlung der reaktions-träger gasförmigen Paraffine durch Dehydrierung in Olefine, die hierdurch der Polymerisation zugänglich gemacht sind.

Die Pyrolyse der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe und die Polymerisation der gasförmigen Olefinkohlenwasserstoffe wurde schon früher eingehend erforscht¹⁾, aber erst in letzter Zeit insbesondere in Amerika zu technisch brauchbaren Verfahren entwickelt.

Über die thermische Zersetzung gasförmiger Paraffinkohlen-wasserstoffe liegt bereits eine ganze Reihe wissenschaftlicher Arbeiten vor. Die Gesichtspunkte der jeweiligen Forscher sind aber so unterschiedlich, daß es vorerst nicht möglich ist, durch einen Vergleich der erzielten Ergebnisse zu allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten zu gelangen.

II. Problemstellung. — Für die praktische Durchführung der vorliegenden Arbeit wurden Versuche mit reinem n-Butan, das thermisch verhältnismäßig leicht angreifbar und noch übersicht-liche Spaltprodukte zu liefern imstande ist, unternommen mit dem Ziel, eine Dehydrierung mit möglichst geringer Crackung zu er-reichen. In Gegenwart geeigneter Katalysatoren (der Metalle aus der VI. und VIII. Gruppe des periodischen Systems) war der Eingriff bei Atmosphärendruck so zu leiten, daß hauptsächlich eine Dehydrierung mit möglichst reicher Olefinbildung bei hohem Molgewicht der letzteren erfolgt. Dies ist bekanntlich für die Synthese von hochwertigen flüssigen Brennstoffen technisch wichtig. Mit anderen Worten, da n-Butan als Ausgangsgas ge-braucht wird, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit die Er-reichung einer Höchstaussbeute an n-Butylen unter Vermeidung der Crackung.

Da die höheren gasförmigen Olefine, nämlich Butylen und Propylen, sich leichter zu Benzin polymerisieren lassen²⁾ als das Äthylen, ist die Bildung des Äthylens unerwünscht.

Von Bedeutung für das vorliegende Problem sind zunächst diejenigen Angaben in der Literatur, die auf die Bildung stabiler Reaktionsprodukte hinweisen und die Wege aufzeigen, wonach durch Änderung der Arbeitsbedingungen Menge und Art der Reaktionsprodukte in erwünschter Weise beeinflußt werden.

¹⁾ Day, Amer. Chem. Journ. 8, 153 (1886).

²⁾ V. N. Ipatieff, B. B. Corson und G. Egloff, Ind. Eng. Chem. 27, 1078 (1935).

Hier liefern die Arbeiten von G. Egloff und seinen Mitarbeitern¹⁻⁵⁾ umfangreiches Material, das immerhin gestattet, Grundregeln über den Spaltprozeß aufzustellen.

Mehr theoretischer Art sind die Arbeiten von G. R. Schultze und seinen Mitarbeitern⁶⁻⁹⁾, die unter Anwendung der Thermodynamik den Reaktionsablauf festzulegen und dann auf praktischem Wege eine Übereinstimmung mit der Theorie zu erreichen suchen.

Infolge der Mannigfaltigkeit der zu erwartenden Primär- und Sekundärprozesse erscheint es zunächst nicht möglich, den Richtungsverlauf derartiger thermischer Prozesse vorauszusagen; immerhin ist es aber möglich, durch Anwendung geeigneter Katalysatoren die sekundären Reaktionen und die Crackung zurückzudämmen und dadurch das angestrebte Ziel zu erreichen. Dies stellt einen Weg dar, um maximale Ausbeuten an ungesättigten, polymerisationsfähigen Kohlenwasserstoffen zu erzielen, also eine reine Dehydrierung unter Erhaltung der Kohlenstoffkette durchführen zu können.

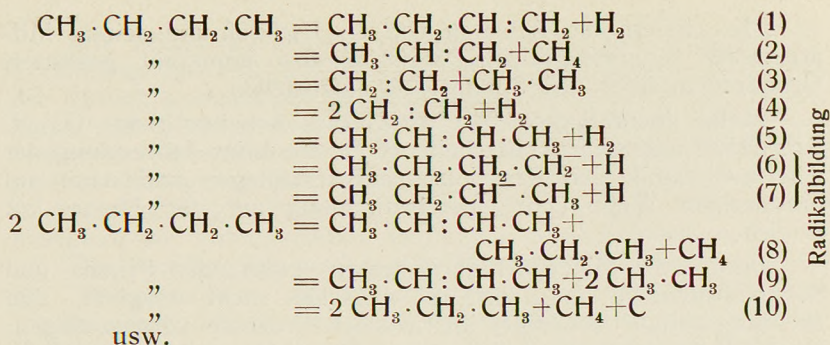
Zunächst wurden unter genau festgelegten Versuchsbedingungen Versuche ohne Katalysatoren und dann in der gleichen Apparatur Versuche in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt. Der Zweck war, hierdurch eine etwaige spezifische Wirkung der Kontaktsubstanzen aufzuzeigen.

In einer Reihe von Vorversuchen wurde deshalb unter Anwendung kleiner Reaktionsräume gearbeitet. Auf Grund der so erhaltenen Ergebnisse wurden dann mit den bestwirkenden Kontakten und unter den ermittelten besten Versuchsbedingungen die Hauptversuche im größeren Reaktionsraum durchgeführt.

B. Theorie des Crackprozesses.

Egloff und Mitarbeiter ziehen für das n-Butan folgende Zerfallsreaktionen in Erwägung.

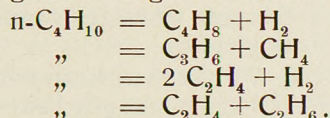
- 1) G. Egloff, Ch. L. Thomas und K. B. Linn, Ind. Eng. Chem. **28**, 1283 (1936).
- 2) G. Egloff und E. Wilson, Ind. Eng. Chem. **27**, 917 (1935).
- 3) G. Egloff, R. E. Schaad und C. D. Lowry jr., J. phys. Chem. **34**, II, 1617 (1930).
- 4) H. Tropsch, Ch. L. Thomas und G. Egloff, Ind. Eng. Chem. **28**, 324 (1936).
- 5) H. Tropsch und G. Egloff, Ind. Eng. Chem. **27**, 1063 (1935).
- 6) G. R. Schultze, Z. f. angew. Chem. **49**, 268 (1936).
- 7) G. R. Schultze und K. L. Müller, Öl und Kohle, 922, (1936).
- 8) G. R. Schultze, Öl und Kohle, 267 (1936).
- 9) G. R. Schultze, Z. f. Elektrochemie, **42**, 674 (1936).



Als erwünschte Umsetzungen sind die nach den Gleichungen (1), (2) und (5) anzusehen. Jedoch soll der Umsatz durch geeignete Einwirkungen womöglich ausschließlich nach den Gleichungen (1) oder (5) zum Ablauf gebracht werden.

Zu denselben Ergebnissen hinsichtlich der Hauptzerfallsreaktionen gelangten auch M. Neuhaus¹⁾, A. E. Dunstan²⁾, R. N. Peace³⁻⁵⁾ und C. D. Hurd⁶⁻⁸⁾.

G. R. Schultze und H. Weller⁹⁾ gelangten auf Grund neuer Untersuchungen zu folgenden Primärreaktionen:



Ein wesentlicher Anteil wird von ihnen der Ausbildung von Radikalen beim Zerfall des Butans zugeschrieben.

Diese bei der primären Spaltung zunächst auftretende Radikalbildung konnte schon früher von verschiedenen Forschern festgestellt werden und war für F. O. Rice¹⁰⁻¹²⁾ der Ausgangspunkt zur Aufstellung einer Kettentheorie.

¹⁾ M. Neuhaus und L. F. Marek, Ind. Eng. Chem. **24**, 400 (1932).

²⁾ A. E. Dunstan, E. N. Hague und R. Wheeler, Ind. Eng. Chem. **26**, 307 (1934).

³⁾ R. N. Peace, J. Am. chem. Soc. **50**, 1779 (1928).

⁴⁾ L. S. Echols und R. N. Peace, J. Am. chem. Soc. **59**, 766 (1937).

⁵⁾ L. S. Echols und R. N. Peace, J. Am. chem. Soc. **58**, 1317 (1936).

⁶⁾ Ch. D. Hurd und L. U. Spence, J. Am. chem. Soc. **51**, 3353 (1929).

⁷⁾ Ch. D. Hurd und F. D. Pilgrim, J. Am. chem. Soc. **55**, 4902 (1933).

⁸⁾ Ch. D. Hurd, K. J. Parrish und F. D. Pilgrim, J. Am. chem. Soc. **55**, 5016 (1933).

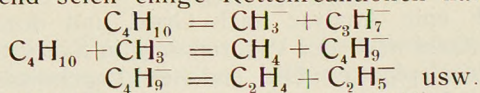
⁹⁾ G. R. Schultze und H. Weller, Öl und Kohle, **14**, 998 (1938).

¹⁰⁾ F. O. Rice, J. Am. chem. Soc. **53**, II, 1959 (1931).

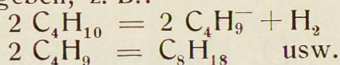
¹¹⁾ F. O. Rice, J. Am. chem. Soc. **55**, 3035 (1933).

¹²⁾ F. O. Rice, und Dooley, J. Am. chem. Soc. **55**, 4245 (1933).

Nachstehend seien einige Kettenreaktionen näher angeführt:



Diese Radikalbildung dürfte auch eine Erklärung für das Auftreten der durch Sekundärreaktionen gebildeten flüssigen Polymerisationsprodukte geben, z. B.:



Aus dem Obengesagten folgt, daß die Butanspaltung einen äußerst verwickelten Vorgang darstellt, und daß sich eine Reaktionslenkung im gewünschten Sinne nur erreichen läßt, wenn man durch ständiges Variieren der Versuchsbedingungen sich ein Bild über deren Einfluß auf das Ergebnis verschafft.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag hierzu liefern.

C. Ausgangsgas.

Das für die Versuche als Ausgangsgas dienende n-Butan wurde uns durch das Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. (Leuna-Werke) dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Die Analyse dieses Gases ergab Verunreinigungen von nur 3 Vol.%; davon waren 2,1% Propylen + Butylen und der Rest, unter 1%, bestand aus Äthylen.

Für die Durchführung der Versuche ergab sich daher noch die Notwendigkeit einer Entfernung dieser Olefinbestandteile.

Durch ein Reinigungssystem, bestehend aus Gefäßen, die mit Oleum, konz. Schwefelsäure, 30proz. Kalilauge und Calciumchlorid gefüllt waren, werden die genannten Fremdstoffe ausgewaschen. Nach dem Ausfrieren in einer Gasfalle unter Anwendung von Acetonkohlen säureschnee wird das n-Butan dann rein erhalten und in einem besonderen Gasometer über Wasser gesammelt.

In Fig. 1 ist die angewendete Reinigungsapparatur wiedergegeben.

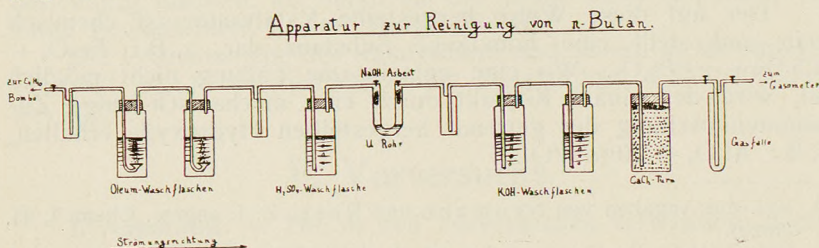


Fig. 1.

Die Feststellung des Reinheitsgrades des behandelten Butans erfolgte durch eine Analyse nach Orsat und durch Ermittlung der Kohlenstoffzahl nach der Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre in der Explosionspipette. Die erzielten Ergebnisse zeigten nur geringe Abweichungen vom theoretischen Wert und kennzeichneten somit das erhaltene Produkt als genügend rein.

D. Katalysatoren.

Die Durchführung der Vor- und Hauptversuche erfolgte für eine Reihe von Katalysatoren in dem Temperaturgebiet von 400° bis 700° . Als Katalysatoren gelangten Oxyde der Metalle der VI. und VIII. Gruppe des periodischen Systems zur Anwendung. Ihre Wirksamkeit konnte mitunter durch Zusätze von Oxyden anderer Metalle erhöht werden¹⁾.

Die Versuche mit einem rein metallischen Katalysator (Eisendrahtnetz) zeigten nicht den gewünschten Erfolg und wurden bald aufgegeben. Desgleichen zeigten auch sulfidische Kontakte, wie Molybdänsulfid und Wolframsulfid, keinen ausgesprochenen Dehydrierungseffekt.

In besonderen Versuchen galt es weiterhin, den Einfluß keramischen Materials festzulegen und seine Brauchbarkeit für die technische Inanspruchnahme zu erweisen.

Die Herstellung eines oxydischen Ein- oder Zweistoffkatalysators wurde auf folgendem Wege durchgeführt:

Die verdünnte Lösung der Nitrats wird in der Wärme unter dauerndem Rühren mit Ammoniak oder Alkali tropfenweise versetzt²⁾. Der aus den Metallhydroxyden bestehende Niederschlag wird so oft in der Wärme ausgewaschen und dekantiert, bis das Filtrat keine Nitratspuren mehr enthält. Nach dem Filtrieren wird der noch feuchte Niederschlag zu einem Strang gepreßt, in Teilchen von ca. 3 bis 5 mm geschnitten und zunächst bei 110° getrocknet, später bei Dunkelrotglut geglüht.

Der auf diese Weise hergestellte Katalysator ist chemisch rein und stellt eine homogene Substanz dar, z. B.: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3,5 \text{ Gew.-% Bi}_2\text{O}_3$. Wo eine gemeinsame Fällung nicht möglich ist, wird der binäre Kontakt durch eine mechanisch-innige Zusammenmischung der getrennt hergestellten Hydroxyde erhalten, z. B.: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ WO}_3$.

¹⁾ Vgl. die Angaben von Neumann und Rose, Z. f. angew. Chem. I, 41 (1920).

²⁾ Vgl. Treadwell „Kurzes Lehrbuch der quantitativen Analyse“ 1923.

E. Definitionen.

Die folgenden Darlegungen der Versuchsergebnisse enthalten einige Bezeichnungen, die einer Erklärung bedürfen.

Das „Reaktionsvolumen R_v “ entspricht dem freien Volumen im cm^3 des Reaktionsrohres in der Ofenzone mit konstanter Temperatur.

Das „Kontaktvolumen K_v “ entspricht dem freien Volumen in cm^3 des Katalysators in der Ofenzone mit konstanter Temperatur.

Unter „Kontaktzeit K_t “ ist diejenige Zeit in Sekunden zu verstehen, während der 1 cm^3 des Gases im Kontaktraum der Versuchstemperatur ausgesetzt ist. Sie ist proportional dem Kontaktvolumen in cm^3 und der Reaktionsdauer t in Sekunden und umgekehrt proportional der absoluten Temperatur T des Kontaktraumes und dem arithmetischen Mittel von Ausgangsgas v_1 und Endgas v_2 (in cm^3), umgerechnet auf Normalbedingungen. Danach ist:

$$K_t = \frac{2 \cdot 273 \cdot K_v \cdot t \cdot P}{T (v_1 + v_2)}$$

Hierin bedeutet P den Atmosphärendruck in kg/cm^2 .

Die „Expansion Exp. “ ist das Verhältnis von Endgasvolumen zu Ausgangsgasvolumen unter Normalbedingungen, also gleich:

$$\text{Exp.} = \frac{\text{Endgasvolumen bei } 0^\circ/760 \text{ mm.}}{\text{Ausgangsgasvolumen bei } 0^\circ/760 \text{ mm.}}$$

Die „Ausbeuten“ der Gasbestandteile sind die Volumenprozent derselben im Endgas.

Als „Strömungsgeschwindigkeit“ wird die Durchsatzgeschwindigkeit des Ausgangsgases durch die Versuchsapparatur in Litern pro Stunde bezeichnet.

Als „Kontraktion“ bezeichnet man die Differenz der beiden Gasvolumina vor und nach der Explosion.

Die „Produktionsmenge“ ist die Größe des Volumens eines Produktes, das in der Volumeneinheit des Kontaktraumes in einer Stunde gebildet wird. Dieser Faktor hat eine praktische Bedeutung insofern, als durch ihn die Größe einer Apparatur für einen gewünschten Umsatz festgelegt ist.

Die Prozentanteile des Katalysators sind, sofern nichts anderes vermerkt ist, in Gewichtsprozenten ausgedrückt, z. B.: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

F. Vorversuche.

I. Apparatur. — Die zu den Vorversuchen verwendete Apparatur ist in Fig. 2 dargestellt.

Ein mit einer Niveauflasche versehener Gasometer dient zur Aufnahme des n-Butans. An den Gasometer waren zur Trocknung des feuchten Gases ein Calciumchloridturm und ein U-Rohr mit Silikagelfüllung angeschlossen. Hierauf folgt ein Strömungsmesser mit auswechselbarer Kapillare.

Der kleine zylindrische, aus Pyrexglas gefertigte Ofen hatte einen Durchmesser von 2 cm und eine Höhe von 3 cm. Durch ein im unteren Drittel eingelegtes Sieb (Porzellansiebplatte) war der Raum in eine untere Vorwärmzone und eine obere Kontaktzone geteilt. Zum Zwecke einer gleichmäßigen Durchwärmung wurde der Ofen in einen mit Asbest ausgekleideten Eisenzylinder eingesetzt. Zur Temperaturmessung diente ein Ni/Ni, Cr-Thermoelement, die Beheizung erfolgte mit Gas (Fig. 2 unten).

An den Ofen schließt sich eine Kühlvorlage zur Aufnahme etwaiger flüssiger Produkte an. Um zu verhindern, daß dampfförmige Kohlenwasserstoffe oder Nebel in das Endgas gelangen, wird ein mit Watte gefülltes Rohr weiter angeschlossen. Ein darauf folgendes offenes Manometer mit Glycerin oder flüssigem

Apparatur zur thermischen Spaltung von n-Butan

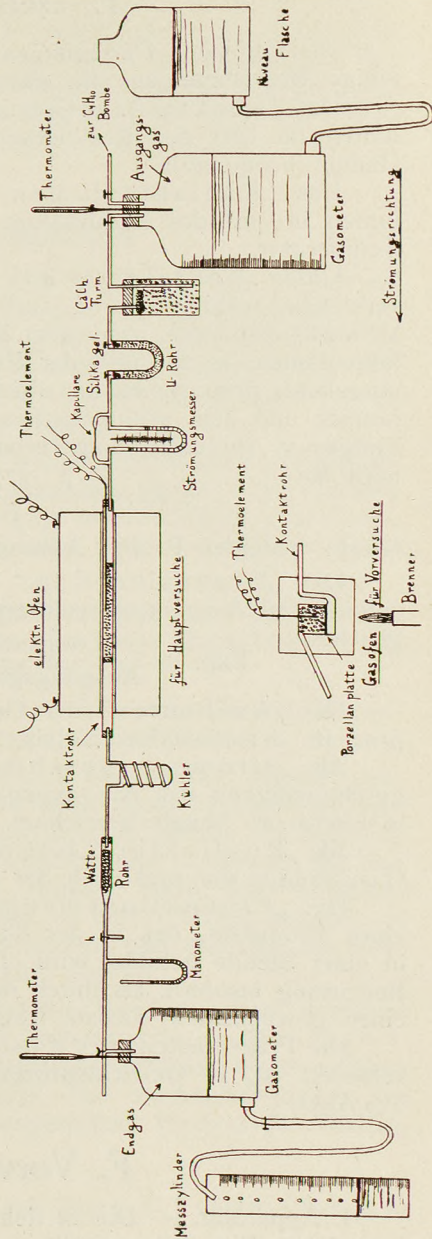


Fig. 2.

Paraffin gefüllt diente zur Beobachtung der Druckverhältnisse in dem Rohrsystem. Das in einer kalibrierten Gassammelflasche aufgefangene Spaltglas konnte durch eine einfache Vorrichtung stets auf Atmosphärendruck gehalten werden. Die aus dem unteren Tubus der Gasvorlage austretende gesättigte Kochsalzsperrflüssigkeit gelangte durch einen Überlauf in einen Meßzylinder, der durch Heben oder Senken stets annähernd auf Niveaugleichheit gebracht werden konnte und so automatisch die Druckregulierung bewirkte.

II. Experimenteller Teil. Die Versuche wurden unter Atmosphärendruck und in einem Temperaturgebiet zwischen 400° und 700° durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde von $\frac{1}{4}$ Liter bis auf 3 Liter pro Stunde variiert.

Die Durchführung der Analyse des Spaltgases erfolgte in einem Orsatapparat.

Nach jedem Versuch wurde der oxydische Katalysator mit Sauerstoff ausgeglüht und damit regeneriert.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung des Propylens mit dem Butylen und außerdem auf Äthylen sowie auf die Feststellung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur (s. Tabelle 1).

Im folgenden seien kurz die Ergebnisse der Versuche mit dem Ofen ohne Katalysatorfüllung, sowie bei Anwendung oxydischer Kontakte (Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3,5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) und der Einfluß eines Sauerstoffzusatzes zum Ausgangsgas herausgestellt.

Leerer Ofen. — Das Maximum der Olefinausbeute liegt mit 36,5% Gesamtolefin (Propylen + Butylen 18,1%; Äthylen 18,4%) bei 700°C .

Fe_2O_3 . — Hierbei handelt es sich um einen Oxydationskatalysator, der unter Eigenreduktion eine teilweise Verbrennung der Paraffine bewirkt.

Reproduzierbare Ergebnisse werden daher nur nach wiederholter Regeneration im Luft- und Sauerstoffstrom erhalten. Das Maximum der Olefinausbeute liegt mit 34,4% Gesamtolefin (Propylen + Butylen 17,9%; Äthylen 16,5%) bei 675° .

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3,5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$. — Ähnliche Kontakteigenschaften wie Fe_2O_3 . Das Maximum der Olefinausbeute liegt mit 40,5% Gesamtolefin (Propylen + Butylen 19%; Äthylen 21,5%) bei 700° .

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{Cr}_2\text{O}_3$. — Die Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakte sind als gute Dehydrierungskatalysatoren anzusprechen, die sich auch bei höheren Temperaturen als beständig erwiesen. Mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysator wurde bei 600° eine Höchstausbeute an 20% Propylen + Butylen, bei nur 22% Gesamtolefinen gefunden.

Einfluß des Sauerstoffzusatzes. — Schließlich wurden noch einige Versuche in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt¹⁾. Beabsichtigt war, gebildeten Kohlenstoff und Wasserstoff aufzuoxydieren, bzw. die Abspaltung des Wasserstoffs zu begünstigen. Mit Steigerung der Sauerstoffzufuhr steigt aber auch die Kohlen säure- und Kohlenoxydbildung, während gleichzeitig die Olefinausbeute sinkt.

Im folgenden ist eine zusammenfassende Wiedergabe der Versuchsergebnisse und deren graphische Darstellung (Fig. 3 bis 7) enthalten.

Tabelle 1. (Vorversuche.)

Vers.-Nr.	Katalysator	Temp. °C	Ltr./Std.	Kt	Exp.	Analyse des Endgases in %				C-Ab- scheidung	flüssige Produkte
						C ₃ H ₆ + C ₄ H ₈	C ₂ H ₄	Ges.- Olef. ²⁾	H ₂		
1	Eisenoxyd (teilweise reduziert)	250	0,5	5,44	1,0	—	—	—	—	—	—
2		300	0,5	5,64	1,0	1,0	0,17	1,07	0,4	—	—
3		350	0,5	5,94	1,1	1,82	0,39	2,12	2,09	+	—
4		400	0,5	4,84	1,14	2,63	0,55	3,32	6,73	++	—
5		450	0,5	3,15	2,12	—	—	—	41,2	+++	—
6	Eisendraht- netz	700	1	4,41	2,35	7,45	9,15	16,6		+++	—
7	Eisenoxyd (rein)	600	1	1,74	1,37	12,3	7,9	20,17		—	—
8		625	1	1,79	1,42	14,07	9,75	23,8		+	—
9		650	1	1,66	1,57	15,92	12,72	28,7		+	—
10		675	1	1,52	1,64	17,93	16,54	34,47		++	—
11		700	1	1,44	1,99	15,92	17,62	33,54		+++	—
12	Fe ₂ O ₃ + 3,5% Bi ₂ O ₃	600	1	1,82	1,32	10,95	6,3	17,25		—	—
13		625	1	1,61	1,38	13,06	8,5	21,7		+	—
14		650	1	1,56	1,60	15,6	11,22	26,82		+	—
15		675	1	1,46	1,68	17,83	16,34	34,11		++	—
16		700	1	1,40	1,82	18,85	21,45	40,23		++	—
17	725	1	1,24	1,96	16,0	23,55	39,6		+++	—	
18	Al ₂ O ₃ + 20% Cr ₂ O ₃	550	1	2,23	1,46	19,9	1,19	21,07		—	—
19		600	1	1,81	1,66	20,0	1,9	21,9		+	+
20		650	1	1,53	1,93	16,92	5,38	22,25		++	+
21		700	1	1,24	2,43	11,22	7,85	19,33		+++	+
22	ohne Kontakt	600	1	6,41	1,25	11,1	7,25	18,35		—	—
23		625	1	6,19	1,31	11,78	8,97	20,75		—	—
24		650	1	5,86	1,49	14,62	11,52	27,14		—	—
25		675	1	5,82	1,70	16,95	16,48	33,56		+	—
26		700	1	5,15	1,96	18,11	18,44	36,45		+	—

¹⁾ Näheres siehe die ungekürzte Dissertation (T. H. Breslau 1940).

²⁾ Die eingetragenen Werte für Gesamtolefine sind in allen Tabellen auf Grund einer zweiten Gasanalyse direkt ermittelt worden.

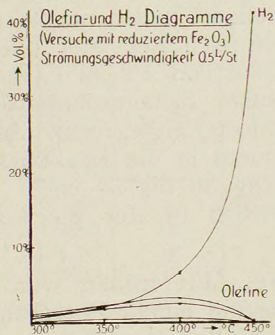


Fig. 3.

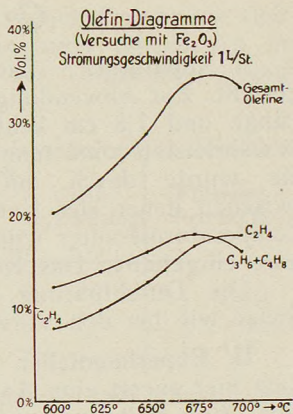


Fig. 4.

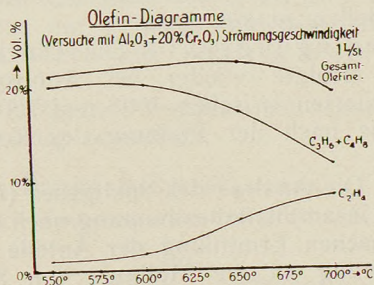


Fig. 5.

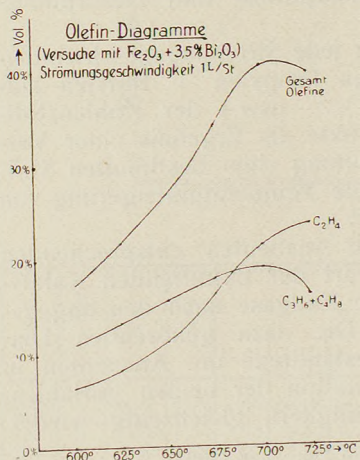


Fig. 6.

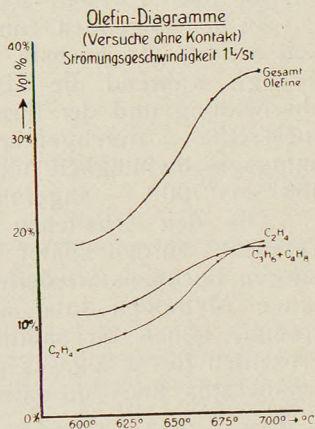


Fig. 7.

G. Hauptversuche.

I. Apparatur. — Die Apparatur ist in Fig. 2 auf Seite 12 dargestellt. Zur Anwendung gelangte ein Porzellanrohr von ca. 60 cm Länge und 1,8 cm lichter Weite. Ein elektrisch geheizter Ofen gewährleistete eine temperaturkonstante Zone von 15 cm Länge. Sie wurde durch mit Kerben versehenen Schamotteplatten, zwischen denen der Katalysator zu liegen kam, abgegrenzt. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement in die Reaktionszone eingeführt. Das Kontaktvolumen betrug 30 bis 34 cm³.

Die Durchführung der Versuche geschah in der gleichen Weise wie bei den Vorversuchen.

II. Experimenteller Teil. Ergebnisse. Wie früher, wurde auch hier zuerst eine Anzahl von Versuchen mit einem Porzellanrohr ohne Füllung durchgeführt, um den Einfluß der Wandung sicherzustellen und für die Diskussion der Kontaktwirkung ein Bezugssystem aufstellen zu können.

Versuchsbedingungen. — Die Durchführung der einzelnen Versuche erfolgte wieder bei Atmosphärendruck. Die Temperaturen variierten zwischen 400⁰ und 700⁰, die Strömungsgeschwindigkeit, je nach der Eignung des Kontaktes, zwischen 1 und 32 Ltr./Std.

Analyse. — Die Analyse des Spaltgases (Endgases) bestand zunächst in einer Gesamtolefinbestimmung nach der Orsatmethode und einer rechnerischen Ermittlung der Anteile an Propylen und Butylen in Anlehnung an die Methode von Szakmin¹⁾. Die genaue Ermittlung der Zusammensetzung der gesättigten Kohlenwasserstoffe erfolgte durch die Adsorptions- und Desorptionsanalyse nach Ferber-Luther²⁾.

In den folgenden Tabellen ist für jede Strömungsgeschwindigkeit jeweils die höchste Ausbeute an Propylen + Butylen aufgezeigt, während die Stärke (+, ++ usw.) der Kohlenstoffabscheidung und der flüssigen Produkte als Ergebnis einer Versuchsreihe — durchgeführt bei Einhaltung einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit und fortlaufende Temperatursteigerung von 400⁰ bis 700⁰ — angeführt ist.

Die den erhaltenen maximalen Ausbeuten entsprechenden Versuche wurden später in Gegenwart der betreffenden Katalysatoren nochmals wiederholt und die Endgase nach den angegebenen Methoden total analysiert. Die dazu gehörenden Diagramme geben für sämtliche Gasbestandteile die Ausbeuten in Prozenten des Endgases und als Funktion der beiden Variablen, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit, gleichzeitig wieder.

¹⁾ P. K. Szakmin, Zeitschrift analyt. Chem. **98**, 409 (1934).

²⁾ E. Ferber und H. Luther, Z. f. angew. Chem. **53**, 31 (1940).

Versuche im Leerlauf. — Die erhaltenen Ergebnisse sind graphisch in Fig. 8 und für die Maxima auch tabellarisch in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Totalanalysen sind in Tabelle 3 und Fig. 9 enthalten.

Tabelle 2.

Vers.-Nr.	Temp.	Ltr./Std.	Dauer der Versuchsreihe	Analyse des Endgases in %	C-Ab-scheidung	Flüssige Produkte
				$C_3H_6 + C_4H_8$		
1	625°	1	3 St., 12 Min.	19,5	+	Nebel u. etwas Öl
2	650°	2	1 " 22 "	20,6	+	
3	675°	4	1 " 11 "	20,3	+	
4	700°	8	1 " 50 "	19,6	+	

Die Propylen + Butylen-Ausbeuten sind als sehr günstig anzusprechen und weisen ein Maximum von 20,6% bei 650° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 Ltr./Std. auf. Die für die langen Versuchszeiten nur geringe Kohlenstoffabscheidung sowie die nur spurenweise Nebel- und Ölbildung lassen auf einen guten Umsatz schließen.

Es muß somit festgestellt werden, daß schon Porzellan allein den Spaltprozeß günstig beeinflusst.

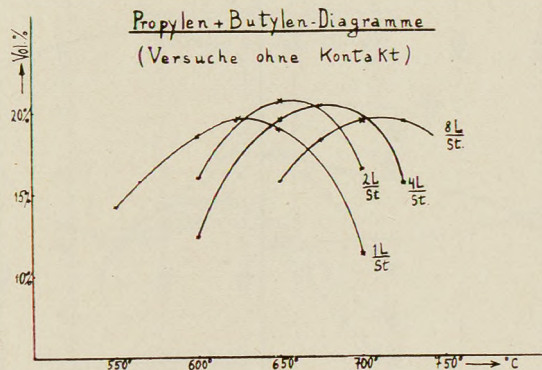


Fig. 8.

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Temp.	Ltr./Std.	Kt	Exp.	Analyse des Endgases in %									
					C_4H_8	C_3H_6	C_2H_4	Ges. Olef.	H_2	Luftl)	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
1	625°	1	30,9	1,74	3,55	16,95	15,67	36,47	4,39	2,17	26,17	7,49	4,08	19,64
2	650°	2	13,85	1,84	5,65	15,45	17,95	39,05	5,67	2,17	27,93	7,6	2,32	15,27
4	700°	8	2,8	1,78	4,87	14,9	20,3	40,0	6,73	1,49	25,83	6,48	—	19,8

1) Inertes Gas.

Der Umsatz an Butan beträgt bei:

625°: 65,8%

650°: 72,0%,

700°: 64,9%.

Trotz dieser hohen Umsätze ist aber der reine Dehydrierungseffekt nur gering, da nur wenig Butylen und Wasserstoff vorhanden sind. So liegt zwar das Maximum der Gesamtolefine bei 40%, der Anteil an Propylen + Butylen aber nur bei 19,8%, wobei auf das in erster Linie erwünschte Butylen nur ein Bruchteil trifft. Die Spaltung verläuft mehr nach der Gleichung

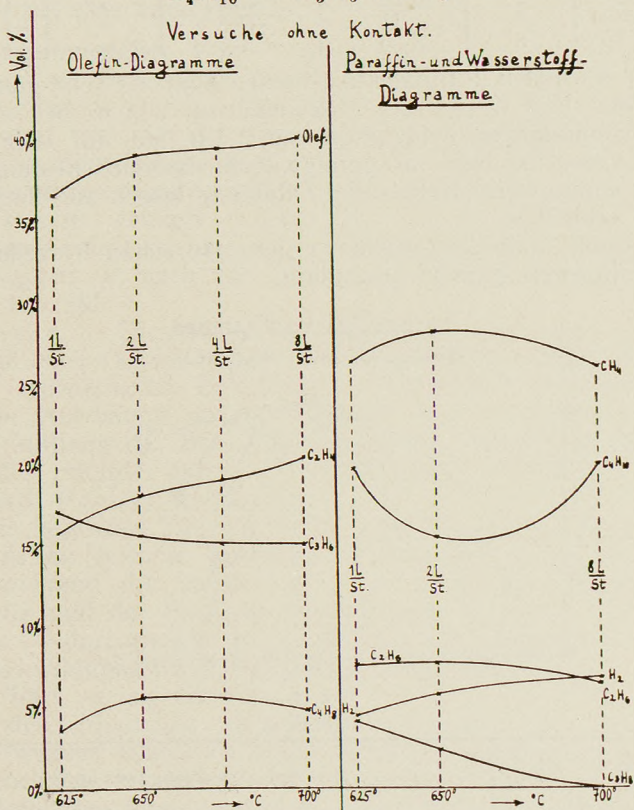
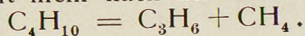


Fig. 9.

Versuche mit $Al_2O_3 + 20\% Cr_2O_3$. — Die nachfolgende Tabelle 4 und Fig. 10 bringen eine Wiedergabe der erhaltenen Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Totalanalysen sind in Tabelle 5 und Fig. 11 enthalten.

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	Temp.	Ltr./Std.	Dauer der Versuchsreihe	Analyse des Endgases in %		C-Ab-scheidung	Flüssige Produkte
				C ₃ H ₆ + C ₄ H ₈			
5	450°	1	3 Std., 23 Min.	11,5		++	} Öl Nebel u. etwas Öl
6	475°	2	2 " , 42 "	12,9		++	
7	500°	4	1 " , 20 "	16,6		+++	
8	525°	8	48 "	18,47		+++	
9	550°	16	42 "	20,17		+++	
10	575°	32	29 "	19,7		+++	

Das Maximum der Propylen + Butylen-Ausbeuten beträgt 20,2% bei 550° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 16 Ltr./Std. Die reiche Bildung kondensierbarer Anteile weist gleichzeitig auf Polymerisationseigenschaften des Katalysators hin.

Das Maximum der Ausbeuten erreicht hier zwar nur die gleiche Höhe wie im Leerlauf, liegt aber bereits bei einer Temperatur von 550° und einer wesentlich höheren Strömungsgeschwindigkeit.

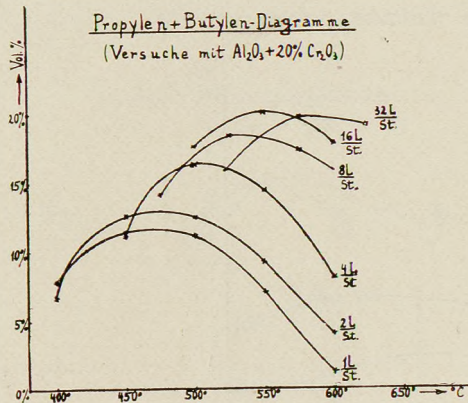


Fig. 10.

Tabelle 5.

Vers.-Nr.	Temp.	Ltr./Std.	K _t	Exp.	Analyse des Endgases in %									
					C ₄ H ₈	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	Ges. Olef.	H ₂	Luft	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
7	500°	4	8,8	1,45	12,3	3,27	0,55	16,1	30,0	2,26	6,6	3,8	3,68	36,61
9	550°	16	2,0	1,66	11,96	4,06	0,74	16,75	37,95	1,37	5,13	2,97	3,08	33,13
10	575°	32	1,0	1,61	11,43	2,57	1,2	15,1	29,86	3,4	4,09	2,7	3,12	43,58

Der auf Ausgangsgas bezogene Umsetzungsgrad beträgt bei
 500°: 44,3%,
 550°: 45,1%¹⁾,
 575°: 30,0%.

Im Gegensatz zu den Angaben in Tab. 4 zeigen die Totalanalysen der Tab. 5 bei den einzelnen Temperaturen niedrigere Olefinausbeuten. Eine Erklärung hierfür wird später auf Seite 25 angegeben.

In jedem Falle ist aber eine bevorzugte Dehydrierung unter fast völliger Ausschaltung der Äthylenbildung festzustellen.

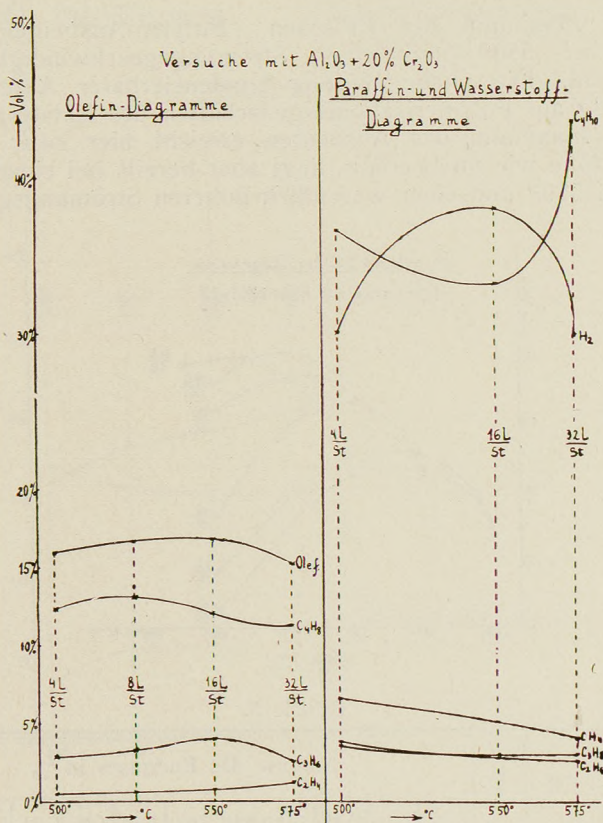


Fig. 11.

¹⁾ Vgl. Tabelle 11 auf Seite 29.

Versuche mit neuen Kontaktsubstanzen. — Nach dem amerikanischen Patent Nr. 1944419 (1934) zeigt ein Kontakt von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 30 \text{ Mol.}\% \text{ ZnO}$, entsprechend $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 18,6 \text{ Gew.}\% \text{ ZnO}$ schon bei tiefen Temperaturen ausgesprochen dehydrierende Eigenschaften. Die Herstellung dieses Kontaktes erfolgte durch getrennte Fällung der beiden Hydroxyde.

Die nachfolgende Tabelle 6 und Fig. 12 enthalten eine Zusammenstellung der erzielten Ergebnisse. Die Ausbeutewerte der Totalanalysen sind in Tabelle 7 und Fig. 13 enthalten.

Tabelle 6.

Vers.-Nr.	Temp.	Ltr./Std.	Dauer der Versuchsreihe	Analyse des Endgases in %	C-Abscheidung	Flüssige Produkte
				$\text{C}_3 \text{H}_6 + \text{C}_4 \text{H}_8$		
11	475°	2	1 Std., 50 Min.	13,0	+	—
12	550°	4	1 " , 11 "	14,78	++	—
13	575°	8	50 "	15,15	++	—

Die Werte für die Propylen + Butylen-Ausbeuten zeigen ein Maximum von über 15% bei 575° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 Ltr./Std. Die Kohlenstoffabscheidung ist trotz der verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ziemlich stark.

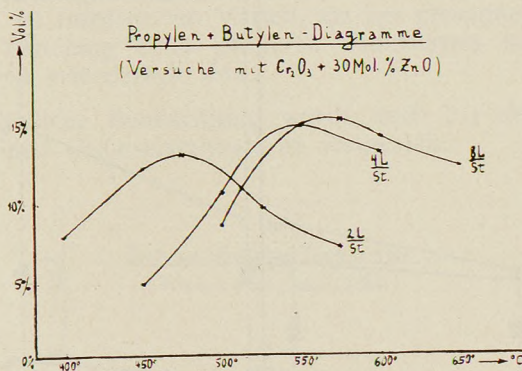


Fig. 12.

Tabelle 7.

Vers.-Nr.	Temp.	Ltr./Std.	Kt	Exp.	Analyse des Endgases in %									
					$\text{C}_4 \text{H}_8$	$\text{C}_3 \text{H}_6$	$\text{C}_2 \text{H}_4$	Ges. Olef.	H_2	Luft	CH_4	$\text{C}_2 \text{H}_6$	$\text{C}_3 \text{H}_8$	$\text{C}_4 \text{H}_{10}$
11	475°	2	21,4	1,2	10,55	—	0,95	11,25	15,81	1,46	2,49	1,24	1,37	65,9
13	575°	8	3,9	1,39	12,4	0,4	2,64	15,3	24,1	2,12	4,25	2,67	1,04	50,14

Die auf Ausgangsgas bezogenen Umsetzungen betragen bei
 475°: 20,9%,
 575°: 30,7%¹⁾).

Das Maximum der Olefinausbeute liegt bei 575° mit nur 15,3%, davon 12,4% Butylen und 2,64% Äthylen. Propylenbildung ist nur in geringem Umfange festzustellen. Der Umsatz ist verhältnismäßig niedrig und damit bleibt die Wirkung des Kontaktes hinter der des $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ zurück.

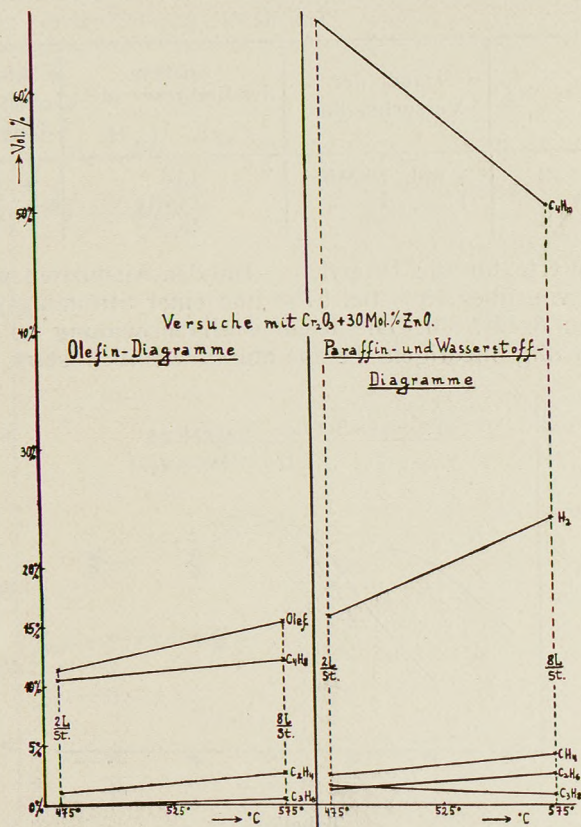


Fig. 13.

Versuche mit $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$. — In der folgenden Tabelle 8 und Fig. 14 sind die Versuchsergebnisse angegeben.

¹⁾ Vgl. Tabelle 12 auf Seite 31.

Die Ergebnisse der Totalanalysen sind in Tabelle 9 und Fig. 15 enthalten.

Tabelle 8.

Vers.-Nr.	Temp.	Ltr./Std.	Dauer der Versuchsreihe	Analyse des Endgases in %	C-Ab-scheidung	Flüssige Produkte
				$C_3H_6 + C_4H_8$		
14	550°	2	1 St., 50 Min.	18,8	+ +	+ } wenig
15	550°	4	1 " 5 "	20,2	+ +	+ } Nebel
16	550°	8	1 " 45 "	16,1	+ +	+ }

Das Maximum der Ausbeute an Propylen + Butylen beträgt 20,2% bei 550° und 4 Ltr./Std. Strömungsgeschwindigkeit. Die guten Ausbeuten, sowie die geringe Kohlenstoffabscheidung und Nebelbildung weisen auf einen günstigen Umsatz hin.

Ebenfalls wie bei dem $Al_2O_3 + 20\% Cr_2O_3$ -Katalysator ist auch hier eine deutliche Kontaktwirkung bei niedrigen Temperaturen und höherer Strömungsgeschwindigkeit gegenüber dem Leerlauf zu verzeichnen. Außerdem zeigt sich beim $Cr_2O_3 + 5\% Al_2O_3$ -Kontakt eine merkwürdige Erscheinung: die maximalen Propylen + Butylen-Ausbeuten liegen für die untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten sämtlich bei der Temperatur von rund 550°. Dies ist insofern ein Vorteil, als bei gleichbleibender Ausbeute zur Erzielung eines größeren Durchsatzes keine höheren Temperaturen erforderlich sind.

Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei den Versuchen mit den reinen Cr_2O_3 -Katalysatoren festgestellt.

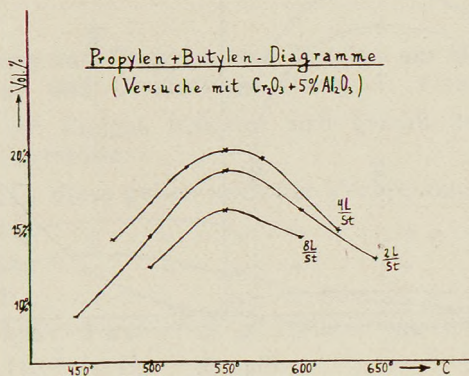


Fig. 14.

Tabelle 9.

Vers.-Nr.	Temp.	Ltr./Std.	Kt	Exp.	Analyse des Endgases in %									
					C ₄ H ₈	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	Ges. Olef.	H ₂	Luft	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
14	550°	2	15,0	1,52	15,5	—	1,1	16,68	27,87	2,65	5,7	2,47	—	44,47
15	550°	4	8,5	1,55	18,55	0,7	1,5	20,8	30,0	3,2	6,17	3,94	2,54	33,47
16	550°	8	3,8	1,29	10,6	2,3	1,0	14,0	22,39	—	4,54	2,18	11,32	45,3

Der größte Umsatz wird bei der Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr./Std. erreicht, wobei fast 50% des zugeführten Butans sich umsetzen¹⁾. Die Olefinausbeuten steigen über 20%, der Anteil des Butylens bis 18,6%. Die Wasserstoffwerte erreichen

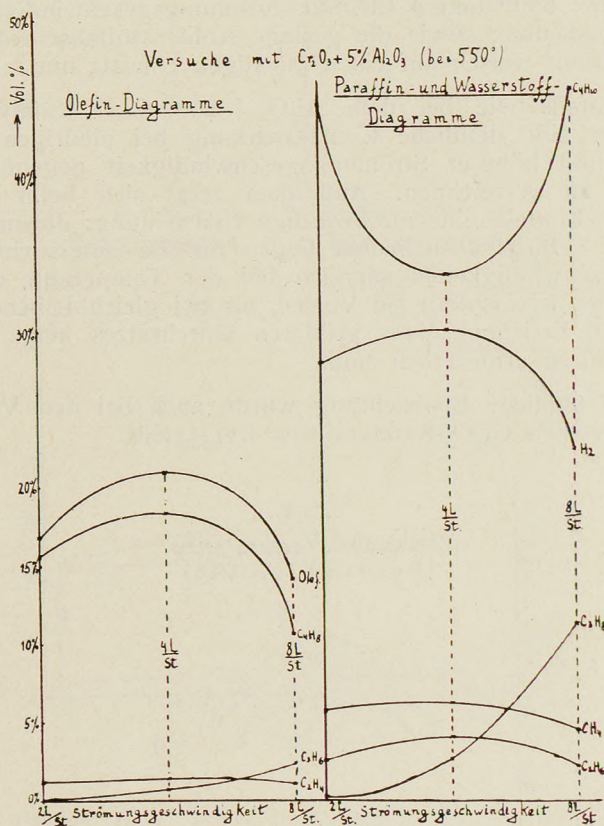


Fig. 15.

¹⁾ Vgl. die Auswertung dieses Versuches (Tabelle 10 auf Seite 29).

30%, während die Propylen- bzw. Äthylenwerte, sowie auch die gebildeten Paraffinkohlenwasserstoffe verhältnismäßig niedrig liegen.

Infolgedessen ist dieser Kontakt als ein guter Dehydrierungskatalysator zu bezeichnen, der noch den Vorteil bietet, daß die maximale Ausbeute von der Strömungsgeschwindigkeit fast unabhängig ist und bei einer nicht allzu hohen Temperatur von 550° erfolgt.

Die Veränderung des Kontaktmaterials bei längerer Verwendung. — Wenn man die Ergebnisse der in den ersten Versuchsreihen nach der Orsatmethode ermittelten Olefinwerte mit den später bei der Totalanalyse festgestellten vergleicht, so ergibt sich, daß insbesondere bei den $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 30 \text{ Mol.}\% \text{ ZnO}$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ -Kontakten eine Reproduzierbarkeit ausbleibt und die Werte absinken. Eine Erklärung hierfür bietet die Feststellung, daß der Kontakt bei längerem Gebrauch eine Formveränderung erfährt. So ist der Kontakt z. B. unmittelbar nach der Herstellung grobkörnig und gewährleistet eine intensive Zerteilung des Durchgangsgases. Bei längerem Gebrauch zerfällt der Kontakt aber zu Pulver und bietet dem Gas eine geringere Oberfläche.

Diese Beobachtung wurde wiederholt bei verschiedenen chromoxydhaltigen Katalysatoren festgestellt.

Im Gegensatz hierzu zeigten die früher erwähnten Kontakte, wie $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3,5\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ auch nach längerem Gebrauch gute Reproduzierbarkeit. Wegen der Formbeständigkeit dieser Körper blieben auch die Versuchsbedingungen unverändert und die Kontaktwirkung stets die gleiche.

Die Berechnung von Propylen und Butylen aus den Ergebnissen der Total- und Orsatanalyse (Beispiel: Versuch 10)¹⁾.

In 100 cm³ Endgas befinden sich gemäß der Totalanalyse die Kohlenwasserstoffe:

1,2 cm ³	C ₂ H ₄ ,	diese geben nach der Verbrennung	2,4 cm ³ CO ₂ .
4,09 "	CH ₄ ,	" " " "	" 4,09 " "
2,7 "	C ₂ H ₆ ,	" " " "	" 5,4 " "
3,12 "	C ₃ H ₈ ,	" " " "	" 9,36 " "
43,58 "	C ₄ H ₁₀ ,	" " " "	" 174,32 " "
14,0 "	C ₃ H ₆ + C ₄ H ₈ .		

¹⁾ Vgl. Seite 19.

Die Summe der Kohlenwasserstoffe ohne Propylen + Butylen ergibt nach der Verbrennung gemäß der Totalanalyse 195,57 cm³ Kohlensäure.

Die Summe der Kohlenwasserstoffe mit Propylen + Butylen ergibt nach der Verbrennung 249 cm³ Kohlensäure.

14 cm³ Propylen + Butylen ergeben somit nach der Verbrennung $249 - 195,57 = 53,43$ cm³ Kohlensäure.

Wenn das Propylen-Butylen-Gemisch von 14,0 cm³ nur aus Propylen bestände, dann müßten $195,57 + 42,0 = 237,57$ cm³ Gesamtkohlensäure vorhanden sein; wenn die 14,0 cm³ nur Butylen wären, dann müßten es $195,57 + 56,0 = 251,57$ cm³ Gesamtkohlensäure sein.

Daraus ergibt sich der Gehalt an:

Propylen zu $251,57 - 249 = 2,57$ %,

Butylen zu $249 - 237,57 = 11,43$ %.

Beispiel der Auswertung des Versuchs 15¹⁾.

Das Experiment ergab für die Versuchstemperatur von 550° eine Expansion von 1,55 bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Ltr./Std.

Aus der Totalanalyse und der gefundenen Expansion errechnet sich die Zusammensetzung des Endgases in Kubikzentimetern wie folgt:

Endgas- zusammensetzung	{	30,0 % H ₂	entsprechen	46,5	cm ³
		1,5 % C ₂ H ₄	"	2,33	"
		10,7 % C ₃ H ₆	"	1,09	"
		18,55 % C ₄ H ₈	"	28,75	"
		6,17 % C ₄ H ₄	"	9,56	"
		3,94 % C ₂ H ₆	"	6,11	"
		2,54 % C ₃ H ₈	"	3,94	"
		33,47 % C ₄ H ₁₀	"	51,9	"
3,2 % inertes Gas	"	4,96	"		
					100,07 % Endgas entsprechen 155,14 cm ³

Auf Grund der Endgaszusammensetzung läßt sich eine Wasserstoffbilanz aufstellen, die zur genauen Ermittlung des durchgeschickten Butanvolumens und damit des Gesamtumsatzes herangezogen werden kann²⁾.

Aufstellung der Wasserstoffbilanz. 100 cm³ Butan vermögen bei völliger Crackung 500 cm³ Wasserstoff zu liefern.

Die durch die Endgasanalyse ermittelten Reaktionsprodukte vermögen folgende Wasserstoffwerte zu liefern:

¹⁾ Vgl. Seite 24.

²⁾ Wegen der geringen Nebelbildung ist nur ein kleiner Butanverlust anzunehmen.

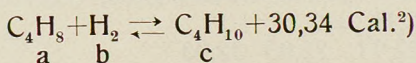
Zusammensetzung des Endgases in cm ³	Entsprechende H ₂ -Werte	Entsprechende C ₄ H ₁₀ -Werte
H ₂ entsprechen 46,5 cm ³	46,5 cm ³ H ₂	9,3 cm ³ C ₄ H ₁₀
C ₂ H ₄ " 2,33 "	4,66 " "	0,94 " "
C ₃ H ₆ " 1,09 "	3,27 " "	0,66 " "
C ₄ H ₈ " 28,75 "	115,0 " "	23,0 " "
CH ₄ " 9,56 "	19,12 " "	3,83 " "
C ₂ H ₆ " 6,11 "	18,33 " "	3,67 " "
C ₃ H ₈ " 3,94 "	15,76 " "	3,15 " "
C ₄ H ₁₀ " 51,9 "	259,5 " "	51,9 " "
insgesamt 150,18 cm ³	482,14 cm ³ H ₂	96,45 cm ³ C ₄ H ₁₀

Der Gesamtumsatz beträgt:

$$\frac{(96,45 - 51,9) \cdot 100}{96,45} = 46,25 \% \text{ Butan}^1).$$

III. Berechnungen.

1. Berechnung des Dehydrierungsumsatzes nach der Theorie unter der Annahme eines wahren Gleichgewichts.



$$\log K_p = - \frac{30340}{4,57 (550 + 273)} + 1,75 \cdot \log (550 + 273) + 1,96$$

$$= - 8,06 + 5,1 + 1,96$$

$$\log K_p = - 1 \quad K_p = 0,1^3)$$

$$\frac{(0,5 - x)^2}{(1 - x) x} = 0,1 \text{ oder } 1,1 x^2 - 1,1 x + 0,25 = 0.$$

$$x = 0,349$$

$$a = b = \frac{0,5 - 0,349}{1 - 0,349} = 0,232; \quad c = \frac{0,349}{1 - 0,349} = 0,536.$$

$$\left. \begin{aligned} a &= \text{C}_4\text{H}_8 = 23,2 \text{ }^0/0 \\ b &= \text{H}_2 = 23,2 \text{ }^0/0 \\ c &= \text{C}_4\text{H}_{10} = 53,6 \text{ }^0/0 \end{aligned} \right\}^4)$$

$$\underline{\underline{100,0 \text{ }^0/0}}$$

¹⁾ Vgl. auch Tabelle 10 auf Seite 29.

²⁾ Nach Kistianowski, Ruhoff, Smith und Vaughan, J. Am. chem. Soc. **57**, 876 (1935).

³⁾ Frey und Huppke, Ind. Eng. Chem. **25**, 54 (1933), bekamen bei 550⁰ den praktisch ermittelten Wert von $K_p = 0,09$.

⁴⁾ Dieselben Ergebnisse werden schneller nach der Gleichung

$$\frac{x^2}{1 - 2x} = K_p \text{ erreicht, wenn man die Partialdrucke der Anteile des Endgases berücksichtigt.}$$

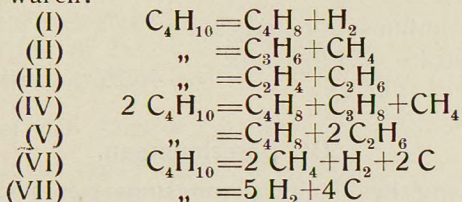
Nach der Theorie beträgt somit der Umsatz:

$$\frac{23,2 \cdot 100}{23,2 + 53,6} = 30,2 \% \text{ Butan.}$$

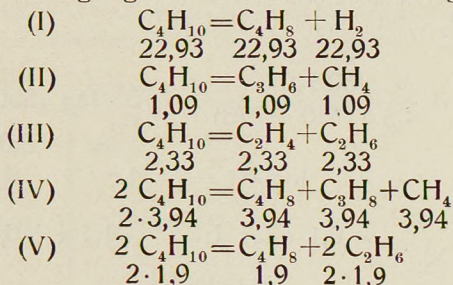
Die Expansion beträgt $\frac{100 + 30,2}{100} = 1,30$.

2. Berechnung des im Versuch 15 erreichten Dehydrierungs- umsatzes mit Hilfe des Butanzerfalls.

Mit Hilfe der durch die Analyse ermittelten Reaktionsprodukte können die Reaktionen¹⁾ angegeben werden, die am Gesamtumsatz beteiligt waren:



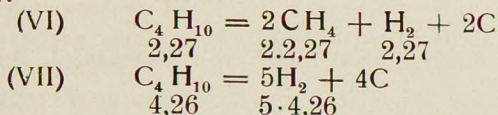
Unter Berücksichtigung der Gaszusammensetzung ergibt sich:



Nach der Unterbringung dieser Werte bleibt noch ein Rest von

$$\begin{array}{l} 46,5 - 22,93 = 23,57 \text{ cm}^3 \text{ Wasserstoff,} \\ 9,56 - 5,023 = 4,537 \text{ ,, Methan und} \\ (96,45 - 51,9) - 38,03 = 6,53 \text{ ,, Butan} \end{array}$$

übrig, welcher auf die Gleichungen (VI) und (VII) verteilt werden kann:



An Butan wurden angewandt 96,45 cm³, davon wurden 96,45 - 51,9 = 44,55 cm³ umgesetzt.

¹⁾ Seite 8.

Der Anteil der einzelnen Reaktionen an dem Gesamtablauf wird in der folgenden Tabelle 10 wiedergegeben:

Tabelle 10.

Umsetzungsgleichung	Umsatz bezogen auf eingesetztes Butan	Umsatz bezogen auf in Reaktion getretenes Butan
I	23,8 %	51,5 %
II	1,13 %	2,44 %
III	2,41 %	5,21 %
IV	8,17 %	17,68 %
V	3,94 %	8,52 %
VI	2,36 %	5,09 %
VII	4,41 %	9,45 %
insgesamt	46,22 %	99,89 %

Gemäß Gleichung (I) sollten sich theoretisch (s. Seite 28) 30,2 % Butan umsetzen. Der erreichte Umsatz war 23,8 %, d. h. der Dehydrierungsumsatz beträgt $\frac{23,8 \cdot 100}{30,2} = 78,8$ % des theoretischen.

In Fig. 16 ist eine graphische Darstellung der Lage der Dehydrierungskurven nach der Theorie und auf Grund der Versuche innerhalb des Temperaturbereichs 400° bis 700° wiedergegeben.

In den nachstehenden Tabellen 11 und 12 ist der Anteil der einzelnen Reaktionen am Gesamtablauf für verschiedene untersuchte Katalysatoren angegeben.

Tabelle 11¹⁾.

Umsetzungsgleichung	Umsatz bezogen auf eingesetztes Butan	Umsatz bezogen auf in Reaktion getretenes Butan
I	16,4 %	36,9 %
II	6,8 %	15,3 %
III	1,25 %	2,8 %
IV	3,6 %	8,1 %
V	3,74 %	8,42 %
$C_4H_{10} = C_3H_8 + H_2 + C$	3,36 %	7,57 %
VII	8,78 %	19,75 %
insgesamt	43,93 %	98,84 %

¹⁾ Siehe Versuch 9 auf Seite 19.

Dehydrierung des Butans.

Theoretische und praktische

Dehydrierungskurven.

(Auf Ausgangsgas bezogen)

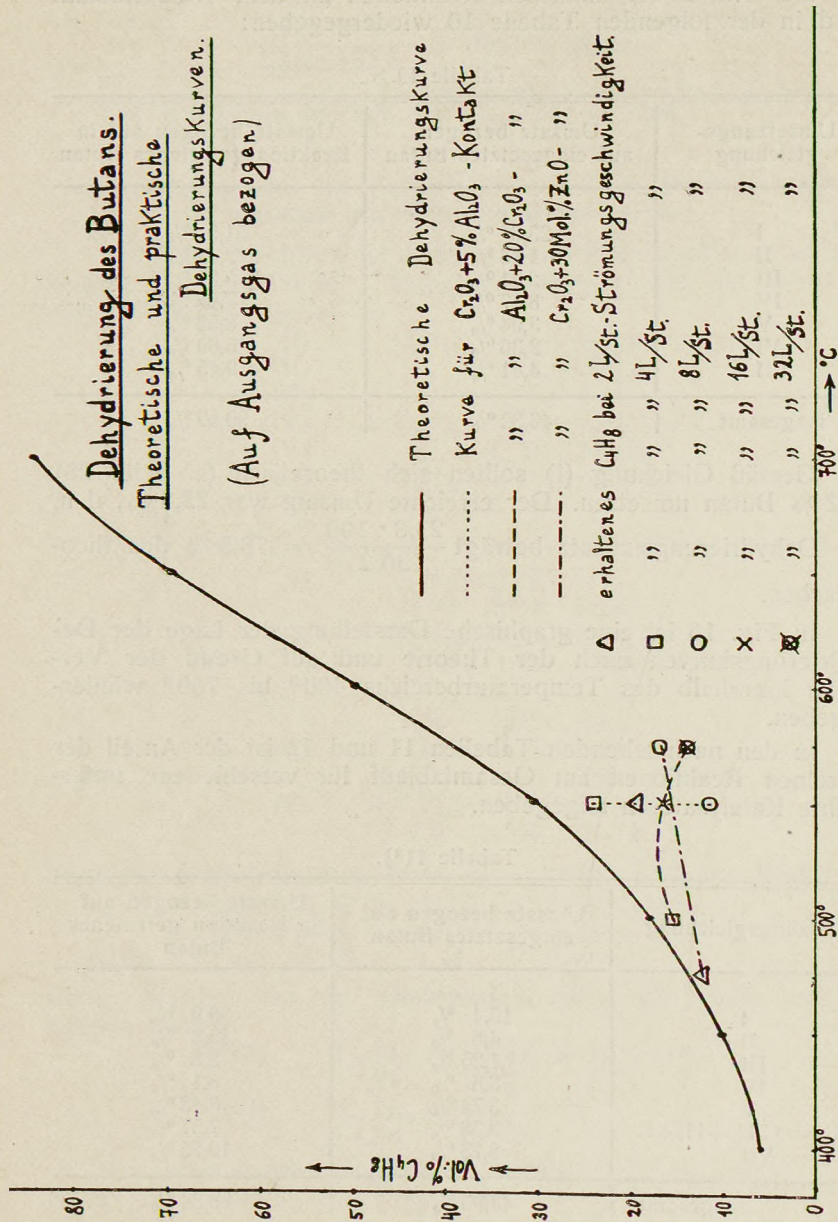


Fig. 16.

Gemäß Gleichung (I) mußte ein Umsatz von 30,2 % Butan erwartet werden. Der erreichte Umsatz war 16,4 %, d. h. der Dehydrierungsumsatz beträgt $\frac{16,4 \cdot 100}{30,2} = 54,3$ % des theoretischen.

Tabelle 12¹⁾.

Umsetzungsgleichung	Umsatz bezogen auf eingesetztes Butan	Umsatz bezogen auf in Reaktion getretenes Butan
I	16,67 %	57,7 %
II	0,57 %	1,97 %
III	3,74 %	12,94 %
IV	2,95 %	10,2 %
VI	1,99 %	6,89 %
VII	3,0 %	10,38 %
insgesamt	28,92 %	100,08 %

Gemäß Gleichung (I) sollten sich theoretisch 30,2 % Butan umsetzen. Der erreichte Umsatz war 16,67 %, d. h. der Dehydrierungsumsatz beträgt $\frac{16,67 \cdot 100}{30,2} = 55,2$ % des theoretischen.

H. Zusammenfassung.

Es wurden zwei Versuchsanordnungen beschrieben, mit denen in einem Temperaturbereich von 400⁰ bis 700⁰ bei Atmosphärendruck und unter Anwendung verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten der Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Dehydrierung von Butan untersucht wurde.

Es wurde festgestellt, daß die Dehydrierung an Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakten und bei einer mittleren Temperatur von 550⁰ am günstigsten verläuft, während bei höheren Temperaturen und in Anwesenheit anderer Katalysatoren der Einfluß der Crackung stärker hervortritt.



¹⁾ Siehe Versuch 13 auf Seite 21.

Lebenslauf.

Am 23. Dezember 1906 wurde ich als Sohn des Hauptmanns Matei Vlădeanu in Bukarest (Rumänien) geboren. Nach Beendigung der Volksschulzeit und des Gymnasiums hatte ich im Jahre 1925 das Reallyzeum in Bukarest absolviert. Nach Ablegung des Bakkalaureats begann ich an der Universität Bukarest mit dem Studium der Mathematik- und Chemiewissenschaften. Später mußte ich das Studium unterbrechen, um die Leitung und Verwaltung meiner Güter zu übernehmen.

Nach Ableistung meiner Militärdienstpflicht im Jahre 1930 kam ich 1931 nach Deutschland, um technische Chemie zu studieren. Seit dem Wintersemester 1931/32 befinde ich mich an der Technischen Hochschule Breslau, wo ich 1935 die Diplom-Vorprüfung und 1938 die Diplom-Hauptprüfung ablegte.

Seit November 1938 beschäftigte ich mich unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Erwin Ferber im Institut für Chemische Technologie mit der Durchführung meiner Doktor-Arbeit, die experimentell Anfang März 1940 abgeschlossen werden konnte.