

## Die Wirkung des Schwefels bei der katalytischen Hochdruckhydrierung

Von Prof. Dr.-Ing. O. FUCHS und Dipl.-Ing. H. BRENDLEIN

Chem.-Techn. Institut der T. H. Darmstadt

Eingeg. 26. November 1938

### Einleitung.

Als Forscher, die zum ersten Male mit Erfolg bei der destruktiven Hydrierung Katalysatoren anwandten, sind *Bergius* (1) und weiterhin *Klever* (2) zu nennen. Während *Bergius* mit *H. S. Taylor* (3) der Meinung war, daß das bei seinen Versuchen zugesetzte Eisenoxyd lediglich den im Ausgangsprodukt vorhandenen Schwefel binden und unschädlich machen sollte, im übrigen aber keinerlei katalytische Wirkung entfalte, wandte *Klever* bei seinen Versuchen zur Herstellung von Schmierölen wohl als erster bewußt Katalysatoren zur Förderung der Hydrierung an. Erst später wurde durch Arbeiten von *J. Varga* (4) bewiesen, daß dem Eisenoxyd insofern sicher eine katalytische Wirkung zuzuschreiben ist, als seine Gegenwart die Wasserstoffaufnahme schon bei Temperaturen von 405—410° bewirkt, während dies ohne Eisenoxyd erst bei höheren Temperaturen der Fall ist. Zum anderen wird bei der Reaktion in Gegenwart von Eisenoxyd mehr Wasserstoff zur Bildung von flüssigen und gasförmigen Produkten verbraucht, so daß die Ölausbeute erheblich zunimmt.

Im Verlauf der weiteren Entwicklung wurde auf Grund von I. G.-Patenten (5) der Begriff des „schwefelfesten Katalysators“ geprägt. Da Spuren von Schwefel oder dessen Verbindungen bekannte Hydrierungskatalysatoren, z. B. das Nickel, schon nach kurzer Zeit vollständig unwirksam machen, sollten unter dem Begriff „schwefelfeste Katalysatoren“ solche Stoffe verstanden werden, die auch in Gegenwart von Schwefel ihre katalytische Wirksamkeit beibehalten.

*Varga* (6) zeigte nun an Hand von Hydrierungsversuchen mit schwefelarmen Holzteerölen im Autoklaven unter Benutzung von Molybdän- und Wolfram-Katalysatoren, daß diese weit schlechter hydriert werden als schwefelreiche Braunkohlenteere. Vordem war man geneigt, diesen Unterschied auf die verschiedene Zusammensetzung der Rohstoffe zurückzuführen. *Varga* zeigte jedoch, daß der Mangel an Schwefel bei den Holzteerölen für dieses Verhalten verantwortlich zu machen ist. Wenn man, unter sonst gleichen Bedingungen, Teeröle in Gegenwart von Molybdän- oder Wolframkatalysatoren bei Zusatz von Schwefelwasserstoff oder solchen Verbindungen, die unter Reaktionsbedingungen Schwefelwasserstoff liefern, der Hydrierung unterwirft, so sind die erhaltenen Ausbeuten an Hydrierprodukten besser als ohne Zusatz von Schwefelwasserstoff. Dieser von *Varga* gefundene Effekt der fördernden Wirkung des Schwefels bei der katalytisch beeinflussten destruktiven Hydrierung verlangt eine Bereinigung des Begriffs „schwefelfeste Katalysatoren“ in dem Sinne, wie er durch *C. Krauch* und *M. Pier* in die Literatur eingeführt wurde und auch heute noch angewandt wird.

Aus Arbeiten von *v. Szeszich* (7) und *Hupe* (8) ist zu ersehen, daß auch bei anderen als den von *Varga* angewandten Katalysatoren ein günstiger Einfluß des Schwefels vorhanden ist; so ist in Gegenwart von Eisen-, Nickel- oder Kobaltkatalysatoren bei Vorhandensein von Schwefel, z. B. in Form von Schwefelwasserstoff, ebenfalls eine Steigerung der Ausbeute gegenüber schwefelfreien Versuchen zu verzeichnen.

Ebenso wird in der vorliegenden Arbeit durch umfangreiche Versuche mit den verschiedensten Katalysatoren und Ausgangsstoffen mit und ohne Schwefelzusatz weiteres Beweismaterial für den von *Varga* gefundenen Effekt geliefert.

Ein weiterer Beitrag zu dem Problem ist die Arbeit von *King* u. *Matthews* (9), die bei der destruktiven Hydrierung von Teeren beobachteten, daß die Wirkung eines Molybdänsulfidkatalysators durch Zusatz von Schwefel noch gesteigert wurde.

Sehr interessante Untersuchungen über den Einfluß des Schwefels bei der Naphthalinhydrierung wurden von *Prokopetz* u. *Jeru* (10) durchgeführt; bei Hydrierungen im Autoklaven aus gewöhnlichem, niedriglegiertem Chromnickelstahl, in dem vorher noch keine Hydrierung durchgeführt worden war, stellten sie eine bedeutend geringere katalytische Wirkung fest, als bei Anwendung desselben Kontaktes in einem Autoklaven aus V2A-Stahl. Weiterhin wuchs die Aktivität der Molybdänsulfidkatalysatoren von Versuch zu Versuch in dem Maße an, wie die Innenwände des Autoklaven aus niedrig legiertem Chromnickelstahl sich mit einem dünnen Häutchen Schwefeleisen bedeckten. Im Autoklaven aus V2A-Stahl blieb dagegen die Aktivität bei allen weiteren Versuchen konstant. Die Ursache der Aktivitätsänderung war offenbar darin zu sehen, daß der von Molybdäntrisulfid in Form von Schwefelwasserstoff abgegebene Schwefel zunächst nicht in der Gasphase blieb, sondern von dem Eisen der Autoklavenwände weitgehend unter Bildung von Schwefeleisen weggenommen wurde, und zwar so lange, bis die gesamte Oberfläche abgesättigt war. Dieselben Autoren (11) berichten in einer anderen Arbeit, daß Molybdäntrisulfid in Gegenwart von elementarem Schwefel (der sich unter Reaktionsbedingungen zu Schwefelwasserstoff umwandelt) bedeutend aktiver ist als ohne Schwefelzusatz. Weitere Versuche auf diesem Gebiet wurden von *v. Szeszich* u. *Hupe* (12) durchgeführt; die katalytische Aktivität eines Molybdänkatalysators, gemessen an der Benzinausbeute, stieg zunächst mit wachsendem Zusatz von Schwefelwasserstoff stark bis zu einem Maximum an, um dann bei noch größerem Zusatz von Schwefelwasserstoff allmählich wieder abzuklingen.

Trotz der großen Zahl der auf diesem wichtigen Gebiet veröffentlichten Arbeiten, von denen hier nur ein Teil aufgeführt ist, bleibt noch eine große Zahl ungelöster Fragen. So ist z. B. über die Art und das Maß der Veränderung der Katalysatoren während der Hydrierung in den bisherigen Arbeiten nur wenig die Rede, ausgenommen die Untersuchungen von *Terres* u. *Sasse* (13), von *Galle* u. *Michelitsch* (14) und eine von *Zerbe* u. *Grosskopf* (15) kürzlich veröffentlichte Arbeit, wo im Abschnitt über Molybdänkatalysatoren die Ergebnisse von *Galle* u. *Michelitsch* im wesentlichen bestätigt werden.

Eng damit verbunden ist die Frage der Erschöpfung der Katalysatoren. Die Lösung dieses Problems kann eigentlich nur auf Grund eines eingehenden Studiums der Veränderung der Katalysatoren in kontinuierlich arbeitenden

Apparaturen bei stets konstanten Reaktionsbedingungen betrieben werden. Trotzdem sind leider weitaus die meisten in der Literatur beschriebenen Versuche im Autoklaven diskontinuierlich durchgeführt worden, so daß ihre Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die kontinuierlich arbeitenden großtechnischen Verfahren anwendbar sind.

## I. Untersuchungen über die Stabilität einiger Sulfidkatalysatoren.

Die Versuche von Galle u. Michelitsch (14) über das Verhalten von Molybdänsulfid, Molybdäntrisulfid und von Molybdän-Sauerstoff-Schwefel-Verbindungen gegen Wasserstoff bei Atmosphärendruck und bei Drucken bis zu 30 at und einer Temperatur bis zu 600° geben Aufschluß über die überraschend große Beständigkeit der Molybdän-Schwefel-Verbindungen. Von dem Gedanken ausgehend, daß ein Zusammenhang zwischen der Stabilität eines Sulfids und seiner günstigen Wirkung als Hydrierungskatalysator bestehen dürfte, wurde von uns eine Reihe von geschwefelten Oxyden und geschwefelten Oxydgemischen zunächst auf ihre Stabilität gegenüber Wasserstoff und dann auf ihre katalytische Wirksamkeit durch Hydrierungsversuche untersucht. Dabei wurden außer Molybdäntrioxyd das reine Eisenoxyd, sowie, im Hinblick auf die Arbeiten von Schenck (16) und Hüttig (17), neben reinem Eisenoxyd auch Gemische aus Eisenoxyd mit Magnesiumoxyd und Eisenoxyd mit Aluminiumoxyd angewandt.

Sowohl die Schwefelung der Oxyde  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und der Oxydgemische  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  mit Schwefelwasserstoff als auch die nachfolgende Behandlung mit Wasserstoff wurde nicht mit den reinen Gasen, sondern in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt. Der Wasserdampfzusatz betrug bei der Schwefelung 50% und wurde deshalb so hoch gewählt, weil es zwecklos erschien, zunächst hochschwefelhaltige Verbindungen aufzubauen, die dann sehr schnell bei der Hydrierung den größten Teil ihres Schwefels wieder abgeben. Bei der Reduktion der geschwefelten Oxyde und Oxydgemische wurde mit einer Gaszusammensetzung von Wasserstoff: Wasserdampf = 9:1 gearbeitet, um eine weitgehende Angleichung an technische Verhältnisse zu erhalten.

### Herstellung des Ausgangsmaterials.

Reine Molybdänsäure (Merck) wurde mit Wasser zu einem dicken, zähen Brei vermennt und dann der größte Teil des Wassers im Trockenschrank bei 110° vertrieben. Auf diese Weise entstand ein poröser, leicht bröckelnder Kuchen, der durch vorsichtiges Zerkleinern und Ausleiben auf die gewünschte Korngröße von 2 bis 4,5 mm Dmr. gebracht werden konnte. Der Anteil unter 2 mm wurde erneut angefeuchtet und verwendet.

### Schwefelungsapparat.

In einer besonderen, in Abb. 1 schematisch dargestellten Schwefelungsapparat wurde die gekörnte Ausgangssubstanz bei 450° einem Gasgemisch aus  $\text{H}_2\text{S}$  und Wasserdampf (1:1) ausgesetzt. Der Schwefelwasserstoff wurde in einem Reaktionsgefäß kontinuierlich aus  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hergestellt.

Für die geringen Mengen von etwa 10–12 g geschwefelten Ausgangsmaterials für die Reduktionsversuche war ein kleiner waagrecht stehender Schwefelungssofen in Gebrauch, in dem die gekörnten Stoffe in kleinen Porzellanschiffchen eingebracht wurden. Die Dauer der Schwefelung war bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffs von 1,5–2 l/h je nach Einsatz verschieden und betrug bei den zu Reduktionsversuchen angewandten Einsätzen meist 8–10 h und bei größeren zu Hydrierungsversuchen (vgl. Teil 2) benötigten Mengen 25–28 h.

Da eine große Zahl der so hergestellten Katalysatoren pyrophore Eigenschaften aufwies und in Gegenwart von Luftsauerstoff unter heftiger Erwärmung Schwefeldioxyd abgab, mußte nach Beendigung der Schwefelung im Stickstoffstrom abgekühlt werden. Einige der hergestellten Katalysatoren waren selbst nach längerem Gebrauch zur Hydrierung noch so aktiv, daß sie beim Entleeren des Hochdruckofens zum Glühen kamen.

Im vorliegenden Fall der Schwefelung von Molybdänsäure wurde übereinstimmend mit den Beobachtungen von Galle festgestellt, daß bei 380° eine starke Schwefelabscheidung

eintrat. Nach einer Schwefelungsdauer von 12 h wurde ein Produkt der folgenden Zusammensetzung erhalten:

	Schwefel	Molybdän	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	14,4	69,2	16,4
Atomprozent .....	20,4	33,0	46,6

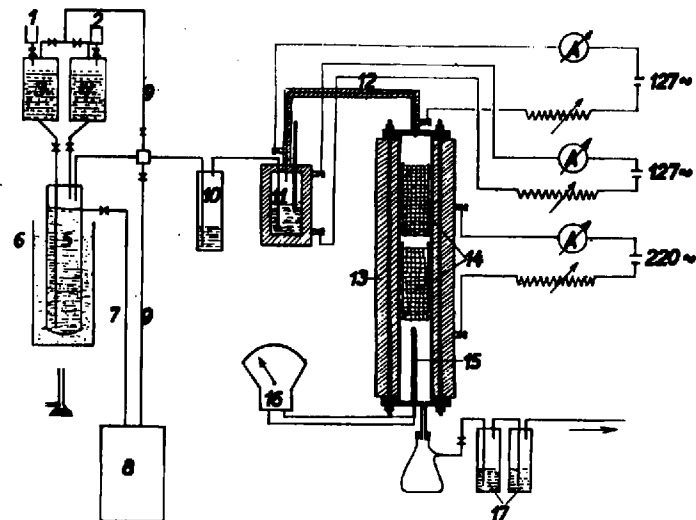


Abb. 1. Schematische Darstellung der Schwefelungsapparatur.

- |   |  |
|---|--|
| 1 = Einfülltrichter für Natriumsulfid-Lösung,                     | 11 = Thermostat (teilweise mit Wasser gefüllt zur Beimischung von Wasserdampf zum Schwefelwasserstoff) |
| 2 = Einfülltrichter für konzentrierte Schwefelsäure               | 12 = elektrisch beheizte Leitung   |
| 3 und 4 = Vorratsgefäße für Natriumsulfidlösung und Schwefelsäure | 13 = Schwefelungssofen (700 cm <sup>3</sup> Rauminhalt)  |
| 5 = Reaktionsgefäß  | 14 = 2 Tonsylinder m. durchbohrten Böden zur Aufnahme des Katalysators                                 |
| 6 = Heizbad (meist auf 60° gehalten)                              | 15 und 16 = Thermoelement mit Millivoltmeter,  |
| 7 und 8 = Ableitung und Aufnahmegefäß für die Natriumsulfidlösung | 17 = Waschflasche (mit konzentrierter Natrionlange beschickt).   |
| 9 = Druckausgleichsleitung  |  |
| 10 = Waschflasche (Blasenzähler)                                  |  |

Im weiteren ist stets Zusammensetzung der Katalysatoren auf Atomprocente umgerechnet im Dreiecksdiagramm dargestellt worden. Für geschwefeltes Molybdäntrioxyd vergleiche Punkt 1 in Abb. 3.

Galle erhält bei derselben Temperatur und einer vierstündigen Behandlung von Molybdänsäure mit reinem Schwefelwasserstoff ein Produkt, das 18,38% Schwefel enthält. Der geringere Schwefelwert bei uns ist auf die Anwesenheit von Wasserdampf zurückzuführen.

### Verhalten der geschwefelten Molybdänsäure gegen Wasserstoff.

Abb. 2 zeigt eine schematische Darstellung der zur Reduktion der geschwefelten Ausgangsprodukte angewandten Apparatur. Als Reaktionsgas wurde — wie schon erwähnt — ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf (9:1) verwandt. Zu Beginn des

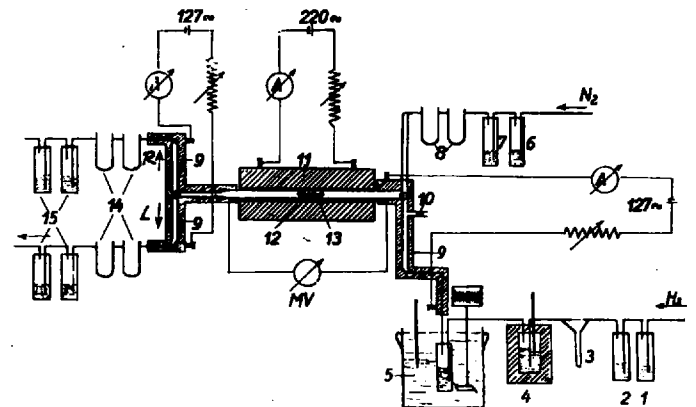


Abb. 2. Schematische Darstellung der Reduktionsapparatur.

Versuches wurde die gesamte Apparatur mit trockenem, reinem Stickstoff ausgespült. Die Waschflaschen 6 und 7 zur Nachreinigung des Bombenstickstoffs waren mit alkalischer Hydrosulfidlösung und Kalilauge beschickt. 8 sind zwei mit Magnesiumperchlorat beschickte U-Röhrchen zum Trocknen des Stickstoffs. Während des Anheizens auf 450° bei geöffnetem Durchgang nach R oder nach I, wurde mit Hilfe von Strömungsmesser 3 und einer Gasuhr

die Strömungsgeschwindigkeit und mit Hilfe der zur Wasserdampf-beimischung notwendigen Thermostaten 4 und 5 die gewünschte Zusammensetzung des Reduktionsgasstromes eingestellt und das Gas zunächst bei geöffnetem Hahn 10 abgeleitet. 1 und 2 sind Waschflaschen mit alkalischer Hydrosulfidlösung und Kalilauge zur Nachreinigung des Bombenwasserstoffs. Nach Einstellung aller gewünschten Bedingungen konnte mit der Reduktion des Katalysators begonnen werden. Der entstehende Schwefelwasserstoff, vermischt mit Wasserdampf, wurde durch die elektrisch beheizte Leitung 9 am Ausgang des Ofens wechselweise entweder durch die eine oder andere Serie von Absorptionsgefäßen geleitet. 14 sind U-Röhrchen, zur Aufnahme des Wassers mit Magnesiumperchlorat gefüllt, da Calciumchlorid für Schwefelwasserstoff enthaltendes Gas nicht geeignet ist. In amerikanischen Abhandlungen war für solche Fälle besonders bei Fraas u. Partridge (18) und Druce (19) Magnesiumperchlorat, u. zw. als Trihydrat und als wasserfreies Produkt angegeben. Das wasserfreie Produkt ist mit einem Partialdruck von weniger als 0,1 mm zur Trocknung besonders geeignet. Nach einer durch uns etwas abgeänderten Vorschrift von Smith, Brown u. Ross (20) wurde für unsere Versuche ein Gemisch aus Magnesiumperchlorat-Trihydrat und wasserfreiem Produkt dargestellt und mit gutem Erfolg verwandt. Die Waschflaschen 15 mit Natronlauge dienten zur Absorption des Schwefelwasserstoffs, der während der Abbaureaktion von Zeit zu Zeit durch Titration mit Thiosulfat bestimmt wurde. Aus diesem Grunde war es erforderlich, den Gasstrom wechselweise links oder rechts hindurchzuleiten. Nach Beendigung des Versuches wurde die gesamte Apparatur wieder mit Stickstoff ausgespült, so daß die letzten Reste des Reaktionsgases ausgetrieben wurden. Die Abkühlung des behandelten Produktes erfolgte ebenfalls im Stickstoffstrom.

Der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit und der durchgesetzten Gasmenge ist aus Tab. 1 zu ersehen.

Tabelle 1.

**Reduktionsversuch mit geschwefelter Molybdänsäure.**

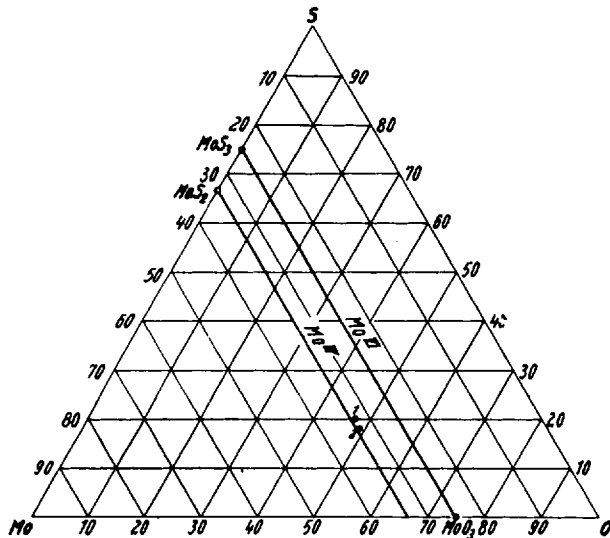
Reaktionstemperatur: 450°; Strömungsgeschwindigkeit: 0,537 l/h;  
Einwaage: 0,5625 g; Auswaage: 0,5593 g.

Titra- tion Nr.	Zeit in h	Reak- tions- gas- menge in l	Vorhan- dener Schwefel (g) im Kataly- sator	Schwefel- abnahme (g) des Kataly- sators	Diffe- renz	Schwefel- abnahme in % des Vorhan- denen
0	0	0,000	0,0807	0,0000	0,0000	0,00
1	1,06	0,620	0,0774	0,00326	0,00326	4,04
2	2,28	1,420	0,0765	0,00416	0,0009	5,15
3	4,00	2,420	0,0757	0,00498	0,00082	6,18
4	7,23	4,240	0,0748	0,00588	0,0009	7,30
5	9,50	5,100	0,0741	0,0066	0,00072	8,18

Quantitative Zusammensetzung des Katalysators nach der Reaktion:

	Schwefel	Molybdän	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	13,1	69,5	17,4
Atomprozent .....	18,5	32,7	48,8

(Siehe Punkt 2 in Abb. 3.)

Abb. 3. Reduktionsversuch mit MoO<sub>3</sub> geschwefelt.

Darstellung in Atom-%.

1 Vor der Reduktion. 2 Nach der Reduktion.

Es zeigt sich also auch hier wieder, wie schon aus der mehrfach erwähnten Arbeit von Galle bekannt war, die außerordentlich große Stabilität der Schwefel-Molybdän-Sauerstoff-Verbindung gegen das Reduktionsgasgemisch. Die Punkte 1 und 2 liegen in Abb. 3 genau auf einer Parallelen zur O—S-Basis des Dreiecks, die übrigens nahezu mit der Geraden für alle Mo<sup>IV</sup>-Verbindungen zusammenfällt. Die ursprüngliche, d. h. nach der Schwefelabgabe bei 380° erreichte Wertigkeitsstufe des Molybdäns wird also trotz längeren Einwirkens des Reaktionsgemisches bei 450° beibehalten. Aus den einzelnen Schwefelbestimmungen während des Reaktionsverlaufes geht ferner hervor, daß die Hauptschwefelabnahme gleich zu Beginn des Versuches stattfindet, und daß sich dann der Schwefelgehalt einem Grenzwert zu nähern scheint.

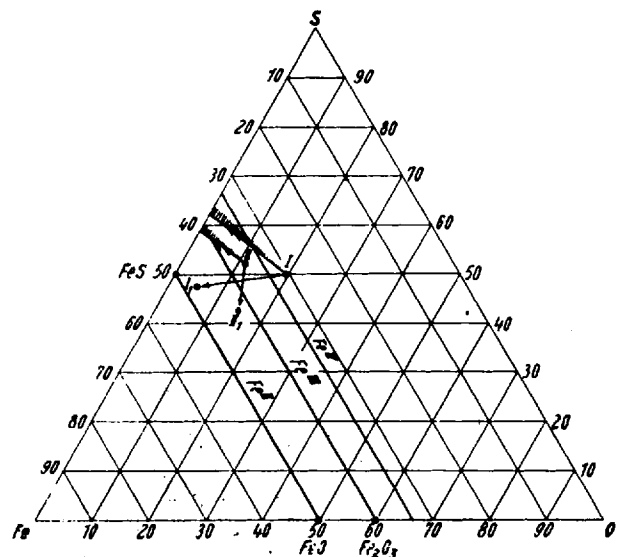
**Das Verhalten zweier verschieden stark geschwefelter Eisenoxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II gegen Wasserstoff**

Die Herstellung der Ausgangsmaterialien wurde so durchgeführt, wie es im Falle des geschwefelten Molybdäntrioxyds schon ausführlich beschrieben ist. Die Analyse ergab für die beiden verschieden lang geschwefelten Produkte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II folgende Werte:

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I geschwefelt		
	Schwefel	Eisen	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	44,6	47,7	8,7
Atomprozent .....	49,8	30,6	19,6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> II geschwefelt		
Gewichtsprozent .....	42,9	52,2	4,9
Atomprozent .....	52,0	36,2	11,8

In Abb. 4 sind diese beiden Ausgangsprodukte durch die Punkte I und II in Abhängigkeit von Schwefel, Eisen und Sauerstoff in Atomprozenten dargestellt.

Während die geschwefelten Katalysatoren bis zu ihrer Verwendung stets in mit Stickstoff gefüllten Ampullen aufbewahrt

Abb. 4. Reduktionsversuche mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geschwefelt.  
Darstellung in Atom-%.

I Vor der Reduktion. I<sub>1</sub> Nach der Reduktion.  
II Vor der Reduktion. II<sub>1</sub> Nach der Reduktion.

waren und mit Luftsauerstoff kaum in Berührung kamen, ließ sich die Einwirkung der Luft auf den zur Analyse bestimmten Anteil besonders beim Pulverisieren nicht ganz vermeiden. Da sich aber die Ausgangsmaterialien in Gegenwart von Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von geringen Mengen Schwefeldioxyd verändern, stimmen die durch Analysendaten festgelegten Punkte I und II nicht mehr mit der wahren Ausgangszusammensetzung des Katalysators überein. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die ursprünglichen Produkte weniger Sauerstoff enthielten, als durch die Analyse festgestellt wurde. Unter der Annahme, daß lediglich eine Aufnahme von Sauerstoff stattgefunden hat, also das Verhältnis von Eisen zu Schwefel sich nicht verändert hat, würde die ursprüngliche Zusammensetzung des Ausgangsmaterials auf den jeweils durch I und II in Richtung der Doppelpfeile gezogenen Linien zu finden sein. Berücksichtigt man aber außerdem die Möglichkeit einer Schwefeldioxydabgabe, dann wäre der Punkt, der die wahre Zusammensetzung des Ausgangskatalysators angibt, irgendwo auf der schraffierten, nach rechts nicht scharf begrenzten

Fläche zu suchen. Die Korrektur in diesem Sinne würde jedenfalls bei Produkt II die störende zu hohe Wertigkeit des Eisens beseitigen können. Für eine Abscheidung elementaren Schwefels im Katalysator, ähnlich dem Vorgang bei der trockenen Gasentschwefelung, fehlt das Oxydationsmittel. Wir haben uns schließlich um die genauere Festlegung der ursprünglichen Punkte I und II und auch der entsprechenden Ausgangspunkte der anderen noch zu besprechenden Katalysatoren hier nicht weiter bemüht.

Tabelle 2. Reduktionsversuch mit geschwefeltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  I.

Reduktionstemperatur:  $450^\circ$ ;  
Strömungsgeschwindigkeit: 0,541 l/h;  
Einwaage: 0,5079 g; Auswaage: 0,3901 g.

Titration Nr.	Zeit in h	Reaktionsgasmenge in l	Vorhandener Schwefel (g) im Katalysator	Schwefelabnahme (g) des Katalysators	Differenz	Schwefelabnahme in % des Vorhandenen
0	0	0,000	0,2265	0,0000	0,0000	0,0
1	0,75	0,600	0,1516	0,0749	0,0749	33,1
2	2,83	1,460	0,1448	0,0816	0,0067	36,0
3	4,96	2,560	0,1403	0,0862	0,0045	37,9
4	6,59	3,660	0,1389	0,0876	0,0015	38,7
5	8,83	4,780	0,1374	0,0888	0,0012	39,2

Analyse des Katalysators nach dem Versuch:

	Schwefel	Eisen	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	35,1	62,1	2,8
Atomprozent .....	45,9	46,8	7,3

Tabelle 3. Reduktionsversuch mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  II geschwefelt.

Reduktionstemperatur:  $450^\circ$ ;  
Strömungsgeschwindigkeit: 0,530 l/h;  
Einwaage: 0,4447 g; Auswaage: 0,3689 g.

Titration Nr.	Zeit in h	Reaktionsgasmenge in l	Vorhandener Schwefel (g) im Katalysator	Schwefelabnahme (g) des Katalysators	Differenz	Schwefelabnahme in % des Vorhandenen
0	0	0,000	0,1902	0,0000	0,0000	0,00
1	1,16	0,540	0,1291	0,0611	0,0611	32,10
2	3,51	1,640	0,1232	0,0670	0,0059	35,20
3	6,20	2,640	0,1195	0,0717	0,0037	37,65
4	9,10	3,640	0,1182	0,0730	0,0013	38,30
5	11,40	6,030	0,1173	0,0739	0,0009	38,80

Analyse des Katalysators nach dem Versuch:

	Schwefel	Eisen	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	34,1	60,0	5,9
Atomprozent .....	42,6	42,9	14,5

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Versuchen mit geschwefelter Molybdänsäure und mit geschwefeltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  läßt sofort den großen Unterschied zwischen beiden erkennen. Die Schwefel-Eisen-Sauerstoff-Verbindung ist bedeutend instabiler. Während die geschwefelte Molybdänsäure nur rd. 8% ihres ursprünglich vorhandenen Schwefels beim Reduktionsversuch abgibt (vgl. Tab. 1, Spalte 7), verschwinden bei geschwefeltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in allen untersuchten Fällen etwa 40% (vgl. Tab. 2 und 3, Spalte 7). Noch deutlicher werden diese Unterschiede durch einen Vergleich der beiden Dreiecksdarstellungen Abb. 3 und Abb. 4. In Abb. 3 (geschwefelte Molybdänsäure) liegt das Endprodukt in unmittelbarer Nachbarschaft zum Ausgangsprodukt; dagegen sind in Abb. 4 im Vergleich hierzu weit größere Wege von den Ausgangsprodukten I und II bis zu den Endprodukten I, und II, zurückgelegt. Hier wird ferner, auch bei Berücksichtigung der möglichen Korrekturen für die Lage der Ausgangspunkte I und II, durch die Behandlung im Wasserstoff-Wasserdampf-Strom im Gegensatz zum Verhalten geschwefelter Molybdänsäure eine Abnahme der Wertigkeit des Eisens erzielt. Neben diesem auffälligen Unterschied im Verhalten der beiden Stoffe „ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  geschwefelt“ besteht jedoch auch eine Ähnlichkeit im Reaktionsverlauf insofern, als bei beiden gleich zu Beginn, d. h. in den ersten 30 bis 45 min, der größte Anteil des abbau-

baren Schwefels verschwindet. Dieses Verhalten wurde ebenso noch bei der Behandlung von geschwefeltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und geschwefeltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch festgestellt.

#### Verhalten von geschwefeltem $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ im Wasserstoffstrom.

Eisenoxyd und Magnesiumoxyd wurden im Verhältnis ihrer Molgewichte gemischt und 20 h in einer Kugelmühle behandelt. Danach wurde mit Wasser angeteigt und — wie schon früher beschrieben — die gewünschte Korngröße von 2–4,5 mm Querschnitt hergestellt. Die Schwefelung wurde ebenfalls unter denselben Bedingungen wie früher angegeben durchgeführt.

Analyse nach der Schwefelung.

	Schwefel	Eisen	Magnesium	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	34,8	45,0	9,8	10,4
Gewichtsprozent ohne $\text{MgO}$	34,8	45,0	—	4,0
Atomprozent .....	51,4	37,1	—	11,5

Magnesiumoxyd ist auch nach der Schwefelung mit Sicherheit noch als solches vorhanden und kann, ohne daß man einen Fehler begeht, bei der Umrechnung in Atomprozent abgezogen werden. Auf diese Weise ist es wiederum möglich, die durch Einwirkung des Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisches beeinflussbaren Komponenten Schwefel, Eisen und Sauerstoff und damit die Wertigkeitsänderung des Eisens in Dreieckskoordinaten darzustellen.

Zwei Parallelversuche von 27,03 und 12,28 h und verschiedener Strömungsgeschwindigkeit des Reduktionsgasstromes zeigten in den erhaltenen Endprodukten ziemlich Übereinstimmung. Der Verlauf der Versuche ist aus Tab. 4 und 5 bzw. Abb. 5 zu sehen.

Tabelle 4. Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ , Versuch I.

Reduktionstemperatur:  $450^\circ$ ;  
Strömungsgeschwindigkeit: 0,521 l/h;  
Einwaage: 0,4561 g; Auswaage: 0,3987 g.

Titration Nr.	Zeit in h	Reaktionsgasmenge in l	Vorhandener Schwefel (g) im Katalysator	Schwefelabnahme (g) des Katalysators	Differenz	Schwefelabnahme in % des Vorhandenen
0	0,00	0,000	0,1588	0,0000	0,0000	0,00
1	0,74	0,500	0,1186	0,0402	0,0402	25,30
2	2,28	1,360	0,1091	0,0503	0,0095	31,50
3	4,38	2,410	0,0953	0,0541	0,0038	34,30
4	6,63	3,620	0,0935	0,0559	0,0018	35,05
5	9,98	5,350	0,0929	0,0565	0,0006	35,60
6	12,28	6,400	0,0921	0,0573	0,0008	36,10

Analyse des Katalysators nach dem Versuch:

	Schwefel	Eisen	Magnesium	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	25,2	51,3	11,2	12,3
Gewichtsprozent ohne $\text{MgO}$	25,2	51,3	—	5,0
Atomprozent .....	39,0	45,5	—	15,5

Tabelle 5. Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ , Versuch II.

Reduktionstemperatur:  $450^\circ$ ;  
Strömungsgeschwindigkeit: 0,608 l/h;  
Einwaage: 0,4567 g; Auswaage: 0,4069 g.

Titration Nr.	Zeit in h	Reaktionsgasmenge in l	Vorhandener Schwefel (g) im Katalysator	Schwefelabnahme (g) des Katalysators	Differenz	Schwefelabnahme in % des Vorhandenen
0	0,00	0,000	0,1587	0,0000	0,0000	0,00
1	1,10	0,510	0,1115	0,0472	0,0472	29,70
2	3,16	1,510	0,1093	0,0494	0,0022	31,20
3	5,93	2,950	0,1087	0,0500	0,0006	31,50
4	10,06	4,950	0,1073	0,0514	0,0014	32,40
5	15,53	7,380	0,1057	0,0530	0,0016	33,40
6	18,13	11,970	0,1040	0,0547	0,0017	34,50
7	27,03	16,580	0,1022	0,0565	0,0018	35,60

Analyse des Katalysators nach dem Versuch:

	Schwefel	Eisen	Magnesium	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	24,8	50,5	11,0	13,7
Gewichtsprozent ohne $\text{MgO}$	24,8	50,5	—	6,5
Atomprozent .....	37,1	43,4	—	19,5

Punkt I der Abb. 5 gibt die Zusammensetzung des geschwefelten Katalysators nach den Analysendaten an. Über die wahre Zusammensetzung des geschwefelten Katalysators gilt hier dasselbe, was schon im letzten Abschnitt beim geschwefelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  I und II ausführlicher erörtert wurde. Auch in diesem Fall ist durch das reduzierende Gasgemisch eine Abnahme in der Wertigkeitsstufe des Eisens erzielt worden.

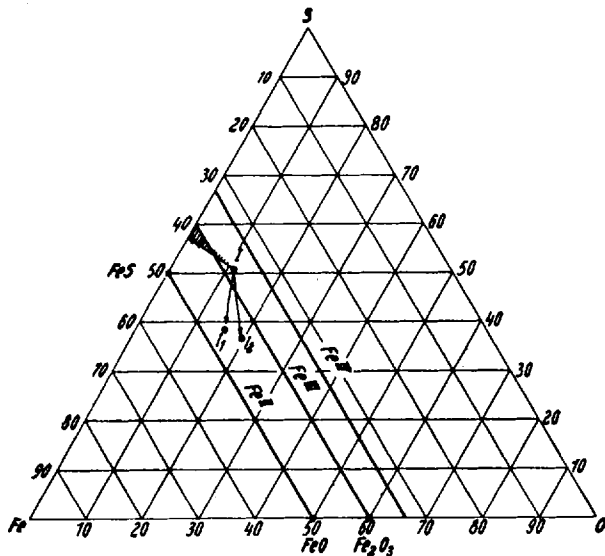


Abb. 5. Reduktionsversuche mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  geschwefelt. Darstellung in Atom-% (unter Ausschaltung des MgO-Gehaltes).  
I Vor der Reduktion. I<sub>1</sub> Nach der Reduktion Versuch 1.  
I<sub>2</sub> Nach der Reduktion Versuch 2.

#### Verhalten von geschwefeltem $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ gegen Wasserstoff.

1 Mol Aluminiumsulfat und 2 Mol Eisen(II)-sulfat wurden zusammen in Wasser gelöst, das Eisen mit Salpetersäure oxydiert und die Sesquioxide zusammen mit Ammoniak gefällt. Die Sulfationen wurden durch Auswaschen entfernt und der Niederschlag nach dem Trocknen wie üblich auf die gewünschte Korngröße gebracht. Die Schwefelung dieses Produktes wurde ebenfalls nach dem schon beschriebenen Verfahren durchgeführt.

#### Zusammensetzung des geschwefelten Produktes.

	Schwefel	Eisen	Aluminium	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	26,7	35,3	17,1	20,9
Gewichtsprozent ohne $\text{Al}_2\text{O}_3$ ..	26,7	35,3	—	5,7
Atomprozent .....	45,7	34,8	—	19,5

Der Reduktionsversuch, dessen Verlauf in der folgenden Tabelle dargestellt ist (vgl. auch Abb. 6) zeigt im übrigen einen ähnlichen Charakter wie die Reduktionsversuche mit geschwefeltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ .

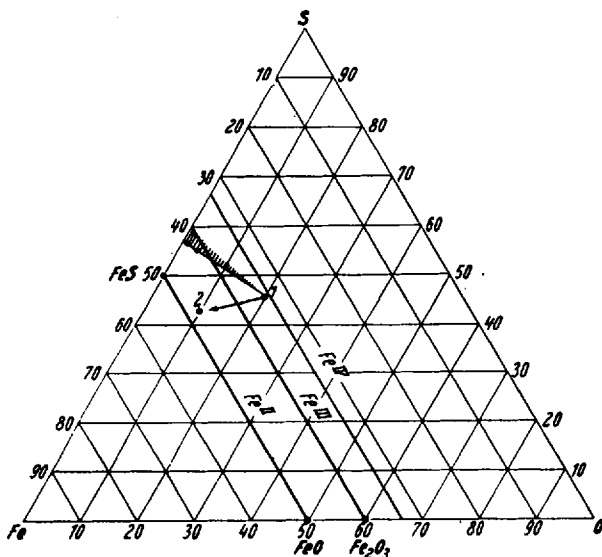


Abb. 6. Reduktionsversuch mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  geschwefelt. Darstellung in Atom-% (unter Ausschaltung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes).  
1 Vor der Reduktion. 2 Nach der Reduktion.

Tabelle 6.

#### Reduktionsversuch mit geschwefeltem $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Reaktionstemperatur: 450°;  
Strömungsgeschwindigkeit: 0,532 l/h;  
Einwaage: 0,5721 g; Auswaage: 0,5118 g.

Titration Nr.	Zeit in h	Reaktionsgasmenge in l	Vorhandener Schwefel (g) im Katalysator	Schwefelabnahme (g) des Katalysators	Differenz	Schwefelabnahme in % des Vorhandenen
0	0,00	0,000	0,1530	0,0000	0,0000	0,00
1	0,78	0,600	0,1146	0,0384	0,0384	25,10
2	2,95	1,520	0,1091	0,0429	0,0055	28,00
3	4,91	2,550	0,1071	0,0449	0,0020	29,30
4	6,71	3,840	0,1057	0,0463	0,0014	30,21
5	10,32	5,500	0,1052	0,0468	0,0005	30,60

#### Analyse des Katalysators nach der Wasserstoffbehandlung.

	Schwefel	Eisen	Aluminium	Sauerstoff
Gewichtsprozent .....	20,5	39,5	19,0	19,3
Gewichtsprozent ohne $\text{Al}_2\text{O}_3$ ..	20,5	39,5	—	2,3
Atomprozent .....	42,9	47,4	—	9,7

#### Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.

- Bei Wasserstoffeinwirkung auf geschwefelte Oxyde und Oxydgemische über längere Zeitdauer mit einem Gasgemisch, bestehend aus Wasserstoff und Wasserdampf 9:1, liegt das Maximum der Schwefelabnahme gleich zu Beginn, d. h. in der ersten halben Stunde. Mit fortschreitender Zeit nähert sich der Schwefelgehalt einem festen Wert, der auch nach sehr langer Zeit (27 h) nicht mehr wesentlich unterschritten wird.
- In keinem Falle läßt sich erwarten, daß bei den angewandten Reaktionsbedingungen ein Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch den Schwefel vollkommen entfernen würde.
- Größere Unterschiede im Reaktionsverlauf bestehen eigentlich nur zwischen geschwefelter Molybdänsäure einerseits und den anderen Oxyden und Oxydgemischen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) andererseits. Im ersten Falle ist eine vergleichsweise sehr große Stabilität der Schwefelverbindungen festzustellen, während bei den anderen Oxyden und Oxydgemischen im Vergleich hierzu mehr Schwefel abgegeben wird.
- Die Wertigkeit des Molybdäns ändert sich durch die Einwirkung des Gasgemisches nicht mehr, während bei allen anderen Oxyden und Oxydgemischen das den Schwefel tragende Eisen mehr oder weniger stark reduziert wird.

## II. Hydrierversuche.

Im folgenden werden die Ergebnisse von Hydrierversuchen mitgeteilt, die unter Anwendung der im ersten Teil untersuchten Katalysatoren erhalten wurden. Außerdem kamen noch geschwefelter Bauxit und geschwefeltes  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  II ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2:1$ ) zur Verwendung. Die Versuche wurden mit einfachen organischen Stoffen, wie n-Hexanol, Benzol, Naphthalin, unter Drucken von 200 bis 300 at durchgeführt.

#### Hochdruck-Apparatur.

In Abb. 7 ist die verwendete kontinuierlich arbeitende Hochdruck-Hydrierungsapparatur schematisch dargestellt. Der zur Reaktion benutzte Wasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und im Kompressor 1 auf 400–500 at komprimiert. Der Ölabscheider 2 des Kompressors diente gleichzeitig als Hochdruck-Vorratsbehälter, aus dem mittels eines an anderer Stelle bereits beschriebenen automatischen Druckreglers 3 (21) der gewünschte Reaktionsdruck in der Apparatur aufrechterhalten wurde. Die zu hydrierende Flüssigkeit wurde mittels der durch 4 angedeuteten

Hochdruckpumpe in das obere Ende des Reaktionsrohres 9 eingeführt und strömte von da aus gemeinsam mit dem komprimierten Wasserstoff in Dampfform über den Kontakt. Aus Vorratsgefäß 5 und Meßbürette 6 wurde die Hochdruckpumpe gespeist. Die mechanische Rührung in 5 diente dazu, Gemische aus nicht oder nur unvollständig mischbaren Flüssigkeiten dauernd umzuwirbeln, um so eine Trennung in zwei Schichten zu vermeiden. Von Zeit zu Zeit wurde der Hahn am Abfluß des Vorratsgefäßes 5 geschlossen und die Förderung durch die Flüssigkeitsabnahme in der Bürette mit einer Stoppuhr kontrolliert. Die mit 7 bezeichnete Umschließung der genannten Apparaturteile war ein mit einer elektrischen Heizung 8 versehener, mit Asbestscheiben wärmeisolierter Blechkasten, der auf der ganzen vorderen Seite mit einem einschiebbaren Glasfenster verschlossen wurde. Ein kleines mit 20 V betriebenes Birnchen lieferte genug Licht zur Kontrolle der Pumpe. Dieser heizbare Kasten konnte auf Temperaturen von 25–110° eingestellt werden, ohne daß das die Pumpenförderung störte, so daß auch Stoffe mit höherem Schmelzpunkt, wie z. B. Naphthalin, als Flüssigkeiten eingeführt werden konnten.

Das Hochdruckreaktionsrohr 9 war aus hochwertigem Chrommolybdänstahl hergestellt und besaß an beiden Enden einschraubbare Köpfe, die mit den nötigen Zu- und Ableitungsbohrungen, einer Manometerbohrung und einem Thermoelementstutzen 11 versehen waren. Zur Ausschaltung des katalytischen Einflusses des an der Wandung etwa gebildeten Schwefeleisens war das Rohr selbst noch durch eine Einlage aus V2A-Stahl geschützt. 12 zeigt die Schaltung für den elektrisch beheizten Ofen 10. EW waren acht parallel geschaltete Eisen-Wasserstoff-Widerstände von je 0,8 A, die bei einer Betriebsspannung von 90–100 V die Netzspannung und damit die Ofentemperatur nach einmaliger Einstellung konstant hielten. Nach dem Durchgang durch den Reaktionsofen 9 gelangten die dampfförmigen Hydrierungsprodukte zusammen mit dem überschüssigen Wasserstoffgas in den mit Wasser gekühlten Druckkühler 13a und anschließend in den ebenfalls noch unter Reaktionsdruck stehenden mit Wasser gekühlten Abscheider 13b. In diesem Apparaturteil wurden die verflüssigten von den gasförmig gebliebenen Reaktionsprodukten und dem überschüssigen Wasserstoff getrennt. Durch das obere Ventil Vo des Abscheiders verließen die Gase, durch das untere Vu die Flüssigkeiten den unter Druck stehenden Teil der Apparatur. Die Flüssigkeiten wurden in der Vorlage 14 gesammelt, wo die infolge des höheren Druckes bei der Verflüssigung zunächst gelöst gebliebenen gasförmigen Produkte in die Gasableitung entweichen konnten. Die beiden Waschflaschen 15 mit konz. Natronlauge dienten dazu, den Schwefelwasserstoff aus dem Abgas herauszuwaschen. 16, ein größeres Ausgleichsgefäß, sollte Schwankungen von dem Rotamesser fernhalten. 17 war eine mit A-Kohle gefüllte Patrone, die die infolge des Wasserstoffüberschusses nicht kondensierten niedrigsiedenden Anteile aus dem Gasstrom adsorbierte. Nach jedem Versuch wurde die A-Kohle mit auf 150° überhitztem Wasserdampf wieder regeneriert. Der in der Darstellung mit 18 bezeichnete Trockenturm sollte den Gasstrom von jeglicher Flüssigkeit befreien und eine Tröpfchenbildung im Rotamesser 19 vermeiden. Zum Schluß wurde der Gasstrom noch in einer Gasuhr 20 gemessen und von hier ins Freie geleitet.

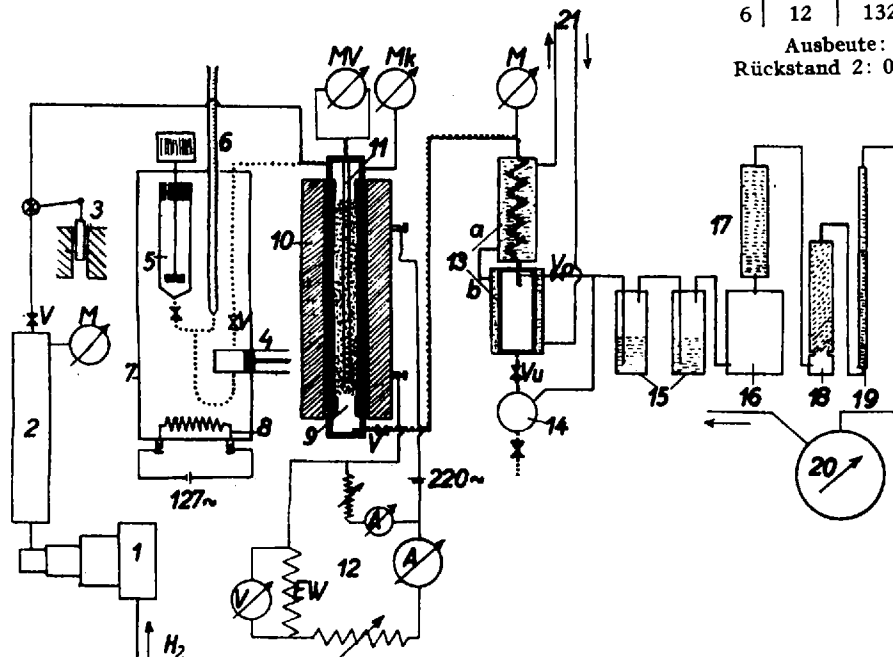


Abb. 7. Schematische Darstellung der Hydrierungsapparatur.

### Hydrierungen mit geschwefelter Molybdänsäure als Katalysator.

Zur Hydrierung wurde eine Mischung aus n-Hexanol und Wasser im Verhältnis ihrer Mol-Gewichte angewandt. Der Zusatz von Wasser, dessen Wirkung in späteren Versuchen noch deutlicher wird, sollte eine zu weit gehende Reduktion des Kontaktes verhindern und war, abgesehen von einer gewissen absichtlichen Übersteigerung der Menge, im Einklang mit den Bedingungen bei der technischen Hydrierung sauerstoffhaltiger Verbindungen. Da es uns nicht gelang, eine genügend haltbare Emulsion von Wasser in n-Hexanol herzustellen, wurde einer Entmischung durch dauerndes Rühren (vgl. Abb. 7) unter Zusatz von etwas Nektal A weitgehend vorgebeugt.

Bei den Hydrierversuchen wurden periodenweise, meist alle 2 h, die Reaktionsprodukte aus dem Abscheider abgezogen und besonders analysiert. Dadurch war ein tieferer Einblick in die Veränderung der Hydrierwirkung des Kontaktes während des Versuches möglich. Von den beiden folgenden Versuchen ist der erste ohne, der zweite mit Zusatz von  $\text{CS}_2$  (der unter Reaktionsbedingungen sofort zu  $\text{H}_2\text{S}$  umgesetzt wird) zum Ausgangsprodukt durchgeführt worden.

Tabelle 7.

Angewandt: n-Hexanol und Wasser (Mol: Mol);  
Katalysator:  $\text{MoO}_3$  geschwefelt; Reaktionstemperatur: 439°;  
Druck: 200 at; Fördergeschwindigkeit: 71,5 g/h.

Nr.	Zeit in h	Auswaage		Frakt. bis 69° g	Hydr. Prod. in % der Auswaage	Rückst. 1 von 69° ab g	Rückst. 1 in % der Auswaage
		gesamte Auswaage g	davon Wasser g				
1	2	120,16	39,45	69,58	57,9	9,15	7,6
2	4	137,72	40,03	88,49	64,4	7,92	5,8
3	6	144,06	31,09	69,50	61,0	12,16	10,7
4	8	120,81	35,16	70,35	58,3	13,56	11,2
5	10	144,85	45,94	78,39	54,1	18,05	12,5
6	12	132,50	31,85	67,18	50,65	30,48	23,0

Ausbeute: 83,6% d. Th.; Rückstand 1: 11,82% d. Auswaage;  
Rückstand 2 (Kp. über n-Hexanol): 2,6% d. Auswaage.

Tabelle 8.

Angewandt: n-Hexanol und Wasser (Mol: Mol) mit 3%  $\text{CS}_2$ ,  
bezogen auf Hexanol.  
Katalysator:  $\text{MoO}_3$  geschwefelt. Reaktionstemperatur: 440°.  
Druck: 200 at; Fördergeschwindigkeit: 72,7 g/h.

Nr.	Zeit in h	Auswaage		Frakt. bis 69° g	Hydr. Prod. in % der Auswaage	Rückst. 1 von 69° ab g	Rückst. 1 in % der Auswaage
		gesamte Auswaage g	davon Wasser g				
1	2	124,60	35,27	79,14	63,5	8,09	7,1
2	4	133,35	41,73	85,16	63,8	5,07	3,8
3	6	134,35	40,75	86,09	64,0	6,24	4,6
4	8	127,40	34,10	83,00	65,0	10,16	8,0
5	10	107,50	32,46	60,89	56,6	11,99	11,1
6	12	132,01	35,14	75,34	57,0	21,25	16,1

Ausbeute: 89,2% d. Th.; Rückstand 1: 8,3% d. Auswaage;  
Rückstand 2: 0,9% d. Auswaage.

Bei jedem einzelnen Versuch ist, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, frischer Kontakt angewandt worden. Die zweite Spalte gibt die Zeit vom Versuchsbeginn an, die dritte Spalte die zwischenzeitlich erhaltenen Gesamtauswaagen. Die Analysendaten dieser Gesamtauswaagen sind in der 4., 5. und 7. Kolonne in g angegeben. Dabei stellen die Wasserwerte unter 4 die Summe von anfänglich vorhandenem und Reaktionswasser dar; sie spiegeln also auch die unvermeidlichen Schwankungen im Mischungsverhältnis Hexanol: Wasser wider. Die Werte unter 5 geben die Menge der Hexanfraktionen an. Der gesamte oberhalb 69° siedende Anteil, in der Hauptsache unverbrauchtes Hexanol, wurde als Rückstand 1 unter 7 aufgeführt. In den Fällen, in denen während der Reaktion Kondensation eintrat, ist der über dem Siedepunkt von Hexanol liegende Anteil gesondert als Rückstand 2 bezeichnet. In Spalte 6 und 7 sind die hydrierten Anteile und die Rückstände in Prozenten der Auswaage angegeben. Diese Berechnungsart war hier vorzuziehen; die sonst übliche Angabe in Prozenten der zu erwartenden theoretischen Ausbeute hätte



zu schwankende Werte gegeben. Für den Gesamtversuch läßt sich jedoch der Grad der erzielten Hydrierung in der sonst üblichen Weise angeben. Am Ende eines jeden Versuches sind die Ausbeuten an erhaltenem Hexan (berechnet aus der Summe der einzelnen Hexanfraktionen und dem aus der A-Kohle erhaltenen Anteil) als Prozente der theoretischen Ausbeute angegeben. Außerdem sind hier noch die Rückstände 1 und 2 in Prozenten der Gesamtauswaage mitgeteilt.

Es ist offensichtlich, daß bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen die Hexanausbeuten in Versuch 2 günstiger sind, was zweifellos dem Zusatz von 3% Schwefelkohlenstoff bzw. dem unter Reaktionsbedingungen vorhandenen Schwefelwasserstoff zuzuschreiben ist. Bemerkenswert ist außerdem noch die sehr geringe Menge von Rückstand 2 in Versuch 2.

#### Anwendung von geschwefeltem $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , I bei der Hydrierung von n-Hexanol.

Hydrierungsversuche mit n-Hexanol-Wasser-Gemischen mit und ohne Zusatz von  $\text{CS}_2$  unter Anwendung der oben genannten Kontakte zeigten in jedem Fall ähnlich wie bei geschwefelter Molybdänsäure die günstige Einwirkung des zugesetzten Schwefels bzw. Schwefelwasserstoffs. Aus Tab. 9 geht die Wirkungssteigerung der einzelnen Kontakte, wie sie in bezug auf die Hexanausbeute und die Abnahme der Rückstände 1 und 2 durch Zusatz von  $\text{CS}_2$  erzielt wurde, deutlich hervor.

Tabelle 9.

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , I	
	ohne $\text{CS}_2$	mit $\text{CS}_2$	ohne $\text{CS}_2$	mit $\text{CS}_2$	ohne $\text{CS}_2$	mit $\text{CS}_2$
Reaktionstemp. °C	440	440	440	440	434	434
Druck ..... at	200	200	200	200	200	200
Fördergeschw. g/h	55,2	48,6	47,9	67,65	66	70
Hexanausbeute Th. %	59	74	34,4	45,4	73,75	94,75
Rückstand 1 ..... (n-Hexanol) bez. auf d. Auswaage %	42,7	25,6	54,4	48,2	20,8	3,7
Rückstand 2 ..... (Kondensationsprodukt) bez. auf die Auswaage %	nicht best.	2,6	5,9	5,6	nicht best.	0

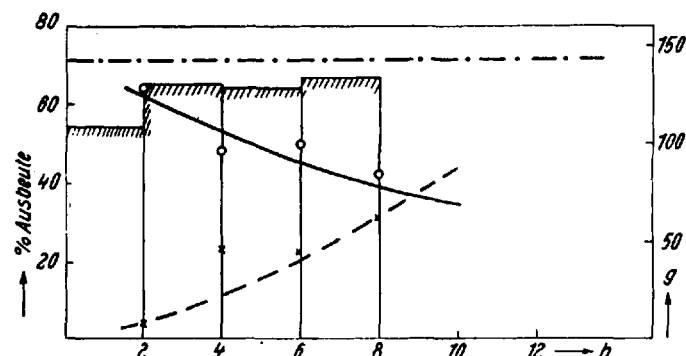
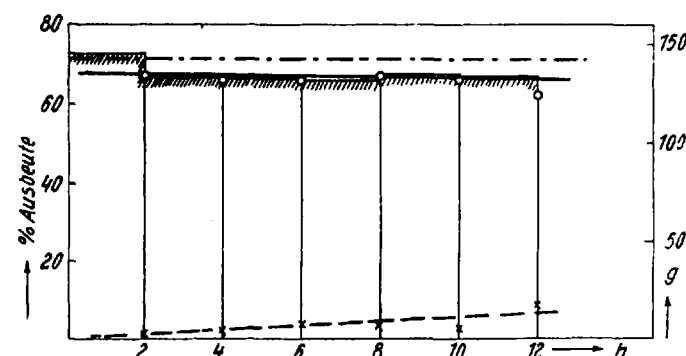
Die Ergebnisse der vorstehenden Tabelle beziehen sich auf Versuche von 8- bis 12stündiger Dauer. Aus Platzmangel ist es leider nicht möglich, alle Ergebnisse hier mitzuteilen. An einem Beispiel (mit geschwefeltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , I) soll jedoch die Änderung der Hydrierwirkung mit zunehmender Reaktionszeit durch die beiden folgenden graphischen Darstellungen (Abb. 8 u. 9) gezeigt werden.

Die ausgezogenen Kurven geben die Mengen der Hexanfraktionen in Prozenten der jeweiligen Auswaage und die gestrichelt gezeichneten Kurven die Rückstände 1, ebenfalls in Gewichtsprozenten der Auswaage, in Abhängigkeit von der Reaktionszeit an. Beide Kurven ergänzen sich und lassen unmittelbare Rückschlüsse auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators zu. Um auch noch den Grad der Vollständigkeit der Hydrierung anschaulich darzustellen, ist in den Abbildungen die Gewichtsabnahme an Hexan bei 100%iger Hydrierung für die angewandte Ausgangsmischung als strichpunktierte Linie (bei n-Hexanol: Wasser = Mol: Mol z. B. 71,7%) angegeben. Außerdem gibt die Darstellung der in je 2 h durchgesetzten Mengen in g durch die schraffierten Flächen (Maßstab am rechten Rand) die Möglichkeit, zu prüfen, ob etwa kleine Schwankungen im Durchsatz die Leistung der angewandten Katalysatoren auch noch beeinflußt haben.

Ein Vergleich der beiden Versuche zeigt das überraschende Ergebnis eines über die gesamte Versuchszeit andauernden äußerst günstigen Hydriereeektes bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$ . Die erhaltenen Ausbeuten an Hexan liegen sogar noch etwas höher als bei dem sonst als Hydrierungskatalysator bevorzugten geschwefelten  $\text{MoO}_3$ . Außerdem sind hier die Rückstände 1 bedeutend geringer, d. h. die Umsetzung ist fast vollständig, und nicht die geringste Spur von Kondensationsprodukten konnte nachgewiesen werden.

Es sei an dieser Stelle nochmals an die im ersten Teil beschriebenen Reduktionsversuche erinnert, wobei für das

Schwefelungsprodukt aus  $\text{MoO}_3$  im Einklang mit den Ergebnissen von Galle eine große Stabilität festgestellt wurde, während bei geschwefeltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , I (1 Mol auf 1 Mol) und den übrigen Stoffen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) stärkere Veränderungen gefunden wurden. Die Hydrierungsversuche lassen zwar eine starke Abstufung in der Wirkungsweise der einzelnen Stoffe erkennen (vgl. Tab. 9). Jedoch kann offenbar der auf Seite 50 vermutete Zusammenhang zwischen der Stabilität der als Hydrierungskatalysator angewandten

Abb. 8. Hexanol-Wasser.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , I geschwefelt.Abb. 9. Hexanol-Wasser, 3%  $\text{CS}_2$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , I geschwefelt.

Schwefelverbindung und ihrer günstigen Wirkung bei der Hydrierung auf Grund der Ergebnisse der beiden zuletzt mitgeteilten Versuche nicht als bestimmend angesehen werden, da das instabile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , I und das noch zu besprechende  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , II zu besseren Ergebnissen führten als das stabile geschwefelte  $\text{MoO}_3$ .

Es lag nun nahe, die bei den einzelnen Katalysatoren erzielte Verbesserung in bezug auf die Hexanausbeute, gleichgültig, ob es sich um einen gut hydrierenden Katalysator oder einen Katalysator mit stark kondensierenden Eigenschaften, wie z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , handelt<sup>1)</sup>, dem Umstand zuzuschreiben, daß der Katalysator seinen anfänglichen Gehalt an Sulfid-schwefel aufrechterhält oder gar noch vergrößert. Zur Klärung dieser Frage haben wir vor und nach jedem Versuch Analysen durchgeführt, deren Ergebnis in Tab. 10 (s. nächste Seite) zusammengestellt ist.

Die zuvor geäußerte Vermutung bestätigt sich jedoch nicht: Die Daten in Tab. 10 weisen keinen wesentlichen Unterschied in der Katalysatorenzusammensetzung auf, gleichgültig, ob mit oder ohne  $\text{CS}_2$  gearbeitet wurde. Damit ist gezeigt, daß die feste Phase auch während der Hydrierung bei Versuchen ohne  $\text{CS}_2$  im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung aufweist wie bei den Versuchen mit  $\text{CS}_2$ .

Greifen wir nochmals auf die Ergebnisse des ersten Teils zurück, wo wir feststellten, daß die Hauptschwefelabnahme des Katalysators schon nach ganz kurzer Zeit beendet ist, und der Schwefelgehalt danach einem Grenzwert zustrebt, der von der 2. oder 3. Stunde an schon beinahe erreicht scheint. Dasselbe Verhalten der Katalysatoren muß für die hier durchgeführten Hydrierungen angenommen werden. Es sei dafür folgende Gegenüberstellung der Zusammensetzung der Katalysatoren einerseits nach der Behandlung im Wasserstoff-

<sup>1)</sup> Bezüglich der Kondensationswirkung von Katalysatoren auf Magnesiabasis siehe Literatur unter (22).

Tabelle 10.

		Katalysatorzusammensetzung vor der Hydrierung				Katalysatorzusammensetzung nach der Hydrierung ohne Zusatz von CS <sub>2</sub>				Katalysatorzusammensetzung nach der Hydrierung mit Zusatz von 3% CS <sub>2</sub>			
		S	Mo	O		S	Mo	O		S	Mo	O	
MoO <sub>3</sub> .....	(Gew.-% .....	11,3	69,3	19,4		9,2	70,9	19,9		9,8	70,5	19,7	
	(Atom-% .....	15,6	31,6	52,8		12,6	32,6	54,8		13,9	32,3	54,3	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	(Gew.-% .....	48,0	51,4	0,6		34,2	61,1	4,7		35,5	60,0	4,5	
	(Atom-% .....	60,8	37,4	1,8		43,9	45,2	10,9		45,1	43,5	11,4	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgO ...	(Gew.-% .....	S	Fe	Mg	O	S	Fe	Mg	O	S	Fe	Mg	O
	(Gew.-% ohne MgO .....	34,8	45,0	9,8	10,4	26,8	25,6	10,0	17,7	27,9	45,1	9,8	17,2
	(Atom-% .....	34,8	45,0	—	4,0	26,8	25,6	—	11,2	27,9	45,1	—	10,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I	(Gew.-% .....	50,8	37,6	—	11,6	35,2	35,1	—	29,7	37,1	34,3	—	28,6
	(Gew.-% ohne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	S	Fe	Al	O	S	Fe	Al	O	S	Fe	Al	O
	(Atom-% .....	26,7	35,3	17,1	20,9	21,0	40,1	19,3	19,5	21,4	39,7	19,2	19,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> II	(Gew.-% .....	26,7	35,3	—	5,7	21,0	40,1	—	2,4	21,4	39,7	—	2,7
	(Gew.-% ohne Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45,7	34,8	—	19,5	42,5	47,7	—	9,8	42,9	46,3	—	10,8
	(Atom-% .....												

Wasserdampf-Strom 9:1 und andererseits nach Beendigung der Hydrierung am Beispiel des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I angeführt.

	Nach Behandlung im H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Dampf-Strom (10,3 h)	Nach der Hydrierung ohne CS <sub>2</sub> (8 h)	Nach der Hydrierung mit CS <sub>2</sub> (12 h)
Schwefel .....	42,9	42,5	42,9
Eisen .....	47,4	47,7	46,3
Sauerstoff .....	9,7	9,8	10,8

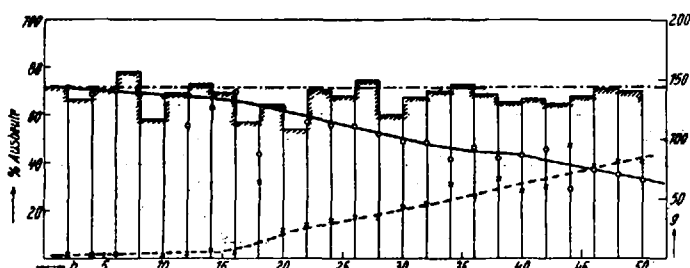
Wir müssen also, da die Anheizzeit meist 2 h in Anspruch nahm, ziemlich von Anfang an, spätestens wohl nach der 1. Stunde, sowohl für die Hydrierung mit als auch ohne CS<sub>2</sub> die praktisch gleiche Katalysatorzusammensetzung annehmen. Da andererseits ein Zusatz von CS<sub>2</sub> günstig ist, wie Abb. 8 u. 9 zeigen, die für den Reaktionsverlauf typisch sind, wäre anzunehmen, daß der Schwefelwasserstoff in der Gasphase diese Steigerung bzw. Konstanzhaltung der Umsetzung hervorruft. Diese Frage soll an Hand eines weiteren Versuchs später nochmals berührt werden.

#### Anwendung von geschwefeltem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II zur Hydrierung von n-Hexanol.

Die günstigsten Ergebnisse, die wir bei der Hydrierung unter Anwendung von geschwefeltem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I erzielt haben, gaben Anlaß zu dem Versuch, durch Veränderung der Zusammensetzung einen noch günstigeren Kontakt aufzubauen. Beim Kontakt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II wurden deshalb 2 Mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 1 Mol Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen ausgefällt und dann wie bisher bei 450° geschwefelt. Die Ergebnisse von zwei zehnstündigen Versuchen mit Hexanol-Wasser (Mol:Mol), von denen einer mit 3% CS<sub>2</sub> (bezogen auf den Ausgangsalkohol) durchgeführt wurde, zeigen im Vergleich zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I in ihren Hexanalausbeuten bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine nochmalige Verbesserung.

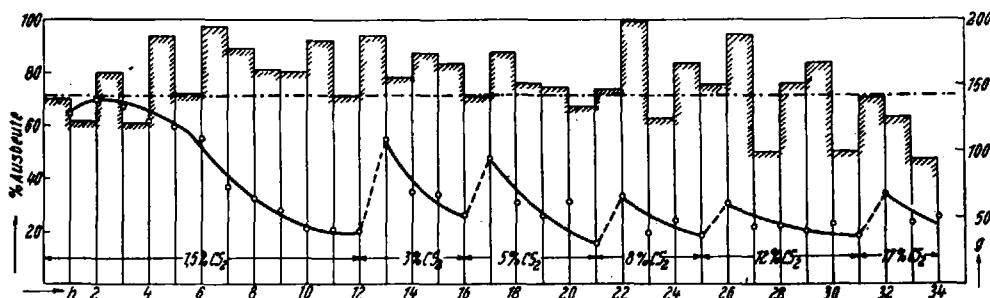
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I ohne CS <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I mit CS <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> II ohne CS <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> II mit CS <sub>2</sub>
Hexanalausbeute d. Th. .	73,75	94,75	86,2	97,6

Um nun die Dauerhaftigkeit dieses Katalysators auch über längere Zeit zu untersuchen, wurde der folgende Versuch über eine Dauer von 50 h unternommen (Abb. 10).

Abb. 10. Hexanol-Wasser, 3% CS<sub>2</sub>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II geschwefelt.

Bis zur 16. Stunde etwa sind die erhaltenen Hexanalausbeuten ziemlich konstant und nehmen dann mit fortschreitender Versuchszeit stetig ab, während die Hexanolrückstände in demselben Maße stetig wachsen. Daraus geht hervor, daß der von Anfang bis zu Ende des Versuches in der Gasphase in gleicher Konzentration vorhandene Schwefelwasserstoff wohl nicht ausreicht, die katalytische Wirkung eines solchen Kontaktes auf so lange Zeit unverändert aufrechtzuerhalten.

Zur weiteren Aufklärung dient der nächste Versuch (Abb. 11).

Abb. 11. Hexanol-Wasser, CS<sub>2</sub>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II geschwefelt.

(Bezüglich der Art der Darstellung sei auf das bei Abb. 8 u. 9 bereits Gesagte verwiesen.)

Hier wurde mit bedeutend größerer Durchsatzgeschwindigkeit als bei den vorhergehenden Versuchen gearbeitet, um die Zahl für die Hexanalausbeute empfindlicher zu machen. Außerdem wurden die Reaktionsprodukte nicht nach je 2 h abgezapft und analysiert, sondern nach jeder einzelnen Stunde. Der Versuch wurde mit 1,5% CS<sub>2</sub> begonnen. Die Ausbeuten der Hexanfraktionen halten sich zunächst bis zur 5. Stunde noch in der Nähe des ersten Maximums und nehmen dann bis zur 9. Stunde stark ab, um sich allmählich einem Grenzwert zu nähern. Der Verlauf der Kurve entspricht soweit ganz dem Verlauf des in Abb. 10 wiedergegebenen fünfzigstündigen Versuches, sie ist jedoch infolge der größeren Durchsatzmengen auf einen kleineren Zeitraum zusammengedrängt. Durch einen größeren Zusatz von CS<sub>2</sub> zum Ausgangsprodukt (3% von der 13. bis zur 16. Stunde) konnte eine vorübergehende Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Dabei wurde jedoch der ursprüngliche Maximalwert nicht mehr erreicht. Ähnliches wurde bei einer 3., 4., 5. und 6. Erhöhung des CS<sub>2</sub>-Zusatzes beobachtet. Jedesmal auf den höheren CS<sub>2</sub>-Zusatz hin tritt zunächst eine Steigerung der Hexanalausbeute ein, die aber sehr rasch wieder abnimmt. Der vorhergehende Maximalwert wird niemals mehr ganz erreicht.

Die Wirkung des Schwefelwasserstoffes in der Gasphase wird durch die beiden letzten Versuche offenbar in dem Sinne geklärt, daß die Katalyse der Hydrierung auf dem Zusammenwirken des Schwefelwasserstoffes der Gasphase mit dem schwefelhaltigen Katalysator beruht. Man kann sich den Wiederanstieg der Ausbeute nach dem Steigern des CS<sub>2</sub>-Zusatzes vielleicht auf Grund einer unmittelbaren Rückwirkung des Schwefelwasserstoffdruckes der Gasphase auf den Katalysatormechanismus am Kontakt erklären.



Aus zahlreichen Arbeiten (23) ist bekannt, daß der Mechanismus der heterogenen Katalyse mit einem Adsorptionsprozeß beginnt. Andererseits weist die Katalysatoroberfläche zahlreiche Zentren von gradweise abgestufter Aktivität auf, von denen die aktivsten naturgemäß zunächst in Aktion treten und schon Zeichen von Erschöpfung zeigen, während die weniger aktiven Stellen noch nicht einmal recht zur Wirkung kamen. Auf den vorliegenden Fall übertragen bedeutet das etwa: Durch den von Zeit zu Zeit erhöhten  $H_2S$ -Partialdruck werden erneut wieder noch schwächer aktive (oder schwerer zugängliche) Stellen zur Mitwirkung bei der Katalyse veranlaßt. Der größere  $H_2S$ -Druck ist in der Lage, das mangelhaftere Adsorptionsvermögen dieser geringwertigen Zentren einigermaßen auszugleichen. Sie erschöpfen sich aber noch rascher als die aktiveren Zentren, die gleich zu Anfang in Aktion traten.

#### Anwendung von geschwefeltem Roh-Bauxit zur Hydrierung von n-Hexanol.

Die Ergebnisse der beiden letzten Abschnitte zeigten uns das außerordentlich günstige Verhalten von geschwefelten Eisenoxyd-Aluminiumoxyd-Katalysatoren. Angesichts der umständlichen Herstellungsweise (Ausfällung der Hydroxyde aus den Salzen) wandten wir nun unser Augenmerk darauf, einen technischen Ausgangsstoff zu finden, der dieselbe günstige Wirkung aufweist. Wir untersuchten deshalb das Schwefelungsprodukt eines eisenhaltigen oberhessischen Rohbauxits, bestehend aus: 36%  $Al_2O_3$ ; 15%  $SiO_2$ ; 25%  $Fe_2O_3$ ; 3%  $TiO_2$ , der uns von den Buderus'schen Eisenwerken in Wetzlar freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Nach der üblichen Behandlung im Schwefelungs-ofen bei  $450^\circ$  mit dem bisher immer angewandten Schwefelwasserstoff-Wasserdampf-Gemisch (1:1) betrug der Schwefelgehalt des Katalysators 14,49%.

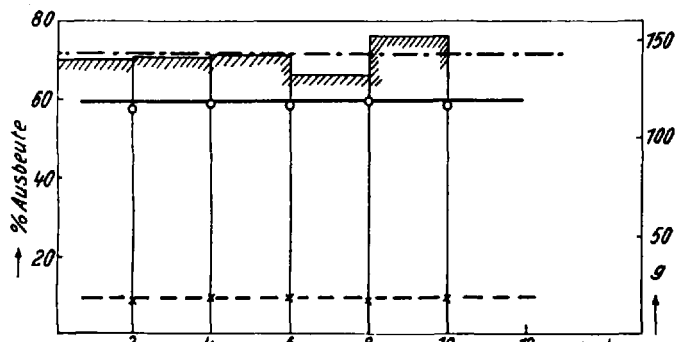
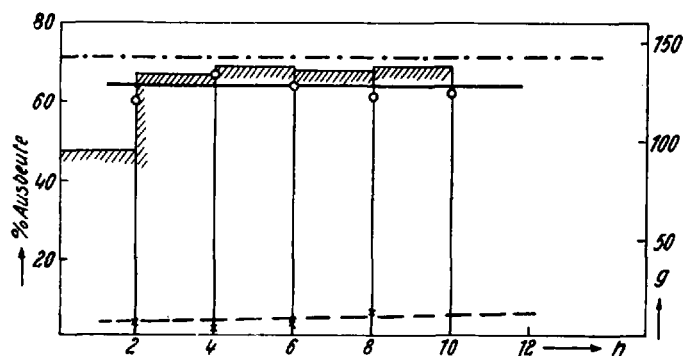


Abb. 12. Hexanol-Wasser. Bauxit geschwefelt.

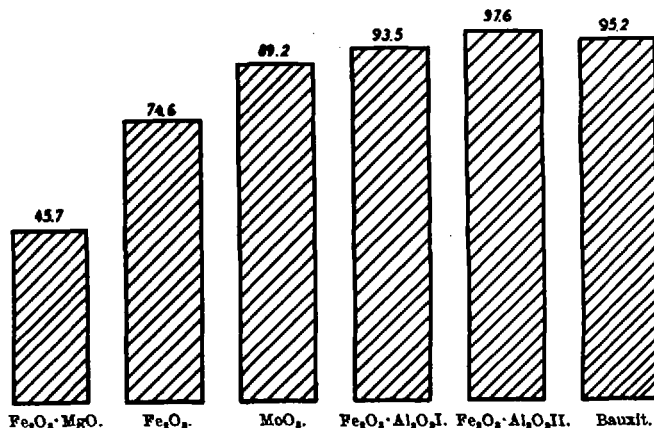
Abb. 13. Hexanol-Wasser, 3%  $CS_2$ . Bauxit geschwefelt.

Zum Hydrierungsversuch wurde bisher eine n-Hexanol-Wasser-Mischung (Mol: Mol) bei 200 at und  $434^\circ$  angewandt. Die Ergebnisse zweier Versuche, von denen der zweite mit 3%  $CS_2$ -Zusatz durchgeführt wurde, sind durch Abb. 12 u. 13 graphisch dargestellt.

Dabei ist besonders bemerkenswert, daß abweichend von den bisherigen Hydrierversuchen ohne Zusatz von  $CS_2$ , deren typischer Verlauf durch Abb. 8 dargestellt ist, bei Verwendung von geschwefeltem Bauxit gar keine Abnahme der Hexan-

ausbeute zu verzeichnen ist, wenigstens nicht für die Versuchszeit von 10 bis 12 h. Offenbar hat dieser Kontakt eine größere Haltbarkeit als die bisher besprochenen und ist, da die Ausbeuten an Hexan mit 84,5% d. Th. ohne und mit 95,2% d. Th. bei Zufuhr von 3%  $CS_2$  immer noch zwischen derjenigen von  $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$  I und  $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$  II liegen, auch insofern den gefällten Kontakten vorzuziehen, als die Herstellungsweise bedeutend einfacher ist.

Zum Abschluß sind in Abb. 14 die summarischen Ergebnisse von Versuchen von 8 bis 12 h Dauer mit den bisher behandelten Katalysatoren unter Verwendung einer n-Hexanol-Wasser-Mischung mit 3%  $CS_2$  schematisch zusammengestellt.

Abb. 14. Zusammenstellung der Hydrierergebnisse einer n-Hexanol-Wasser-Mischung mit 3%  $CS_2$  (bezogen auf das angewandte n-Hexanol).

Hexan in % der theoret. Ausbeute.

#### Benzol- und Naphthalinhydrierung unter Anwendung der geschwefelten Kontakte und der Einfluß des Wassers bei der Hydrierung.

Ähnlich wie bei der Hexanolhydrierung wurde zunächst versucht, ein Benzol-Wasser-Gemisch mit und ohne Zusatz von  $CS_2$  zu hydrieren. Die Versuche ergaben jedoch bei Anwendung der bisherigen Katalysatoren keinen oder einen nur geringen Gehalt an Cyclohexan im Reaktionsprodukt. Auch durch weitgehendes Variieren des  $CS_2$ -Zusatzes und Erhöhung des Druckes auf 300 at wurde z. B. mit  $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$  II als Katalysator nur eine Ausbeute von höchstens 15% Cyclohexan erhalten.

Ganz anders war jedoch der Reaktionsverlauf beim Arbeiten ohne Wasserzusatz, wie der folgende Versuch zeigt:

Tabelle 11. Hydrierung von Benzol unter Zumischung von 5% Schwefelkohlenstoff.

Katalysator:  $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$  II geschwefelt;  
Reaktionstemperatur:  $460^\circ$ ; Druck: 300 at;  
Fördergeschwindigkeit: 64,2 g/h.

Nr.	Zeit in h	Auswaage	% Cyclohexan
1	2	126,1	65,0
2	4	109,5	57,0
3	6	125,6	49,5
4	8	111,2	46,5
5	10	115,6	50,0

Diese Ergebnisse führen zu dem bemerkenswerten Schluß, daß das Aushydrieren von Mischungen aus Aromaten und sauerstoffhaltigen Verbindungen (mit Hydroxyl-, Carboxyl- usw. -Gruppen) nicht in derselben Reaktion durchführbar sein wird. Dazu wäre es vielmehr notwendig, zwei aufeinanderfolgende Hydrierungen durchzuführen, wobei sich die erste darauf beschränkt, die Hydroxylgruppen usw. wegzuhydrieren, während die zweite, nach Abtrennung des Reaktionswassers, die Hydrierung der Aromaten erlauben würde.

Sehr viel leichter als das stabile Benzol ließ sich Naphthalin hydrieren. Die Reaktionsprodukte Tetralin (Kp.  $205/207^\circ$ ) und Dekalin (Kp.  $189^\circ$ ) wurden durch fraktionierte Destillation voneinander und von dem unveränderten Naphthalin (Kp.  $218^\circ$ ) getrennt.

Die Ausbeute betrug bei  $460^\circ$  und 300 at unter Verwendung von geschwefeltem  $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$  II und 3% Zusatz von

elementarem Schwefel 95% hydriertes Produkt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch von Tetralin und Dekalin. Experimentell war das Arbeiten mit Naphthalin nicht schwieriger, da es auf die schon früher beschriebene Weise gelang, Rührgefäß, Bürette und Pumpenkopf auf einer Temperatur von 90° zu halten.

Nachträglich führten wir nun auch noch einige Versuche mit n-Hexanol ohne Wasserzumischung durch. Aus den folgenden Angaben über die Hexanausbeuten bei Versuchen mit und ohne anfänglichen Wasserzusatz bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird deutlich, daß hier kein wesentlicher Unterschied vorhanden ist.

	n-Hexanol-Wasser		n-Hexanol	
	Mol: Mol		ohne Wasser	
	ohne CS <sub>2</sub>	mit CS <sub>2</sub>	ohne CS <sub>2</sub>	mit CS <sub>2</sub>
Hexanausb. in % d. Th.	86,2	97,6	87,8	97,3

### Zusammenfassung.

1. Unsere Versuchsergebnisse zeigen, daß die Anwesenheit von H<sub>2</sub>S im Reaktionsgasgemisch, herbeigeführt durch Zusatz von CS<sub>2</sub> oder Schwefel, bei allen angewandten Katalysatoren, im besonderen bei den eisenhaltigen Katalysatoren, eine wesentliche Verbesserung und Verlängerung der hydrierenden Wirkung, gemessen an der Ausbeute des jeweiligen Hydrierungsproduktes, bewirkt.

2. Die Prüfung der chemischen Stabilität von sulfidischen Katalysatoren unter der Einwirkung von feuchtem Wasserstoff durch Kontrolle des Schwefelgehaltes ergibt bei den untersuchten eisenhaltigen Katalysatoren eine starke Entschwefelung. Im Gegensatz hierzu zeigen die Molybdänkatalysatoren verhältnismäßig geringen Schwefelverlust, also gute Stabilität.

3. Die Stabilität der Katalysatorsulfide ist andererseits nicht gleichbedeutend mit guten Ergebnissen bei der Hydrierung.

4. An den durchgeführten Versuchen zeigt sich, daß die gute Wirkung des von J. Varga empfohlenen Zusatzes von Schwefel bzw. geeigneten S-Verbindungen weder einseitig beim festen Katalysator noch bevorzugt in der Anwesenheit von H<sub>2</sub>S in der Gasphase zu suchen ist, sondern daß es offenbar das Zusammenwirken beider im Katalysemechanismus ist, das die günstige Wirkung bedingt.

5. Die Hydrierungsversuche mit geschwefelten Eisenkatalysatoren, insbes. solchen in Verbindung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, machen es sehr wahrscheinlich, daß wandlungsfähige, nach obiger Ausdrucksweise weniger stabile Katalysatoren, die während der Reaktion Schwefel wohl aufnehmen und wieder

abgeben, vielleicht unter gleichzeitiger Änderung der Wertigkeit des Eisens, besonders gut zur Hydrierung geeignet sind.

6. Die Gegenwart von Wasser erscheint für die Hydrierung hinderlich, tritt aber bei aliphatischen Verbindungen mit Hydroxylgruppen nicht deutlich in Erscheinung. Bei der Hydrierung aromatischer zu hydroaromatischen Verbindungen bewirkt das zugesetzte Wasser eine starke Hemmung der Hydrierungsreaktion.

7. Kondensierte Kerne, wie Naphthalin, sind der Hydrierung leichter zugänglich als das besonders stabile Benzol.

Die Durchführung der Arbeit ist durch Unterstützung von verschiedenen Seiten sehr gefördert worden. Unser Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns eine stufenlos regelbare Hochdruckpumpe einschließlich Motor zur Verfügung stellen konnte, der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt e. V. für die Mittel zur Beschaffung des Hochdruckkompressors und der Hiag-Verein G. m. b. H. in Frankfurt a. M. für die laufende Unterstützung der Arbeit durch geldliche Mittel. [A. 106.]

### Schrifttum.

- (1) F. Bergius, Z. Ver. dtsh. Ing. 69, 1313, 1359 [1925]. —
- (2) H. W. Klever, D. R. P. 301773, angem. 9. 6. 1916. — (3) H. S. Taylor, Brennstoffchem. 10, 52 [1929]. — (4) J. Varga, ebenda 9, 277 [1928]. — (5) C. Krauch, M. Pier, Austral. Pat. 1217/26 („Sammel-patent“). — (6) J. Varga, Brit. Pat. 313505 [1930], Dtsch. Prior. 12. 6. 1928; Amer. Pat. 1852988 [1932], Dtsch. Prior. 12. 6. 1928. — (7) L. v. Szeszich, Austral. Pat. 2419/31. — (8) R. Hupe, Amer. Pat. 1876007. — (9) I. G. King u. M. A. Matthews, J. Inst. Fuel 6, 33 [1932]. — (10) J. I. Prokopetz u. I. I. Jeru, Z. Chem. fest. Brennst. [russ.] 6, 67 [1935]. — (11) J. I. Prokopetz u. I. I. Jeru, Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5/6, 244 [1931]. — (12) L. v. Szeszich u. R. Hupe, Brennstoffchem. 14, 221 [1933]. — (13) E. Terres u. E. Sasse, diese Ztschr. 47, 238 [1934]. — (14) E. Galle u. W. Michelitsch, Petroleum 81, 1 [1935]. — (15) W. Zerbe u. K. Großkopf, Brennstoffchem. 19, 61 [1938]. — (16) R. Schenk u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 211, 65 [1933]; 184, 1, 39 [1929] und weitere Arbeiten. — (17) G. F. Hüttig u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 306 [1934]; 41, 527 [1935]; 42, 215 [1936]; Z. anorg. allg. Chem. 217, 22 [1934] und weitere Arbeiten. — (18) F. Fraas u. E. P. Partridge, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 198 [1935]. — (19) J. G. F. Druce, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 54 [1935]. — (20) G. F. Smith, M. Brown u. J. F. Ross, Ind. Engng. Chem. 16, 20 [1924]. — (21) H. Brendlein, Chem. Fabrik 11, 440 [1938]. — (22) Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H., Franz. Pat. 645169; O. Fuchs u. W. Querfurt, D. R. P. 594672. — (23) H. S. Taylor u. R. M. Burns, J. Amer. chem. Soc. 43, 1273 [1921]; R. N. Pease, ebenda 45, 1196, 2235 [1923].

## Zur Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast

Von Dr. H. BÖHME und E. SCHNEIDER

Pharmazeut. Institut der Universität Berlin

Eingeg. 28. November 1938

Campher erfreut sich bekannterweise großer Beliebtheit als Lösungsmittel zu Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode, da er durch eine extrem hohe kryoskopische Konstante ausgezeichnet ist. Als erster wies Jouniaux<sup>1)</sup> auf diese Tatsache hin, er führte mehrere Molekulargewichtsbestimmungen mit diesem Lösungsmittel aus und berechnete dessen kryoskopische Konstante zu 49,8. Das heißt also, daß 1 Mol gelöster Substanz in 1000 g Campher dessen Gefrierpunkt um 49,8° erniedrigen (zum Vergleich mögen nur die Konstanten von Wasser 1,86 und Benzol 5,12 erwähnt sein). Später führte Efremov<sup>2)</sup> viele

solcher Bestimmungen durch und fand bei 23 verschiedenen Substanzen kryoskopische Konstanten, die zwischen 47,3 und 50,7 schwankten, woraus er einen Mittelwert von 48,7 errechnete. Als dritter befaßte sich dann Rast<sup>3)</sup> mit der Kryoskopie in Campher, und ihm kommt das Verdienst zu, diese Methode als Mikroverfahren ausgearbeitet zu haben. Erst in der Rastschen Modifikation hat die Campher-methode ihre heutige weite Verbreitung gefunden, da so einerseits eine Molekulargewichtsbestimmung schon mit wenigen Milligramm durchgeführt werden kann, andererseits bei den üblichen Konzentrationen die abgelesenen Depressionen meist so groß sind, daß lediglich ein gewöhnliches, in ganze Grade geteiltes Thermometer notwendig scheint. Rast gibt als kryoskopische Konstante des Camphers 40,0 an und ent-

<sup>1)</sup> C. R. Acad. Sci. 154, 1592 [1912]; Bull. Soc. chim. France [4] 11, 129, 546, 724 [1912].

<sup>2)</sup> Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. [russ.: Izvestija Akademii Nauk S. S. S. R.] 18, 853 [1919]; vgl. Tabl. annuell. internat. de Constants et Données Numeriques 5, 853 [1922].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1051, 3727 [1922].