

II. Die Viscosität von Harz-Lösungsmittelsystemen

Mit Dr. K. STRÜBER, Göttingen

Die Möglichkeit, die den komplex aufgebauten Schmierölen zugehörigen Eigenschaften durch einfachere „Modellschmieröle“ zu charakterisieren, ist von Bedeutung, da solche Modellöle leicht herstellbare und reproduzierbare Bezugssysteme für die Eigenschaften der veränderlichen technischen Öle darstellen würden. Verschiedene bereits untersuchte reine Kohlenwasserstoffe – speziell Alkyl-naphthaline und -dekaline mit unverzweigten Seitenketten (bis 13 C-Atome) – genügten hinsichtlich ihrer Viscosität nicht den an ein Schmieröl zu stellenden Forderungen. Durch Zusatz von Viscositäts erhöhern, wozu besonders Harze und hochpolymere Kohlenwasserstoffe in Betracht kommen, müßten aber Schmieröl-Modellkörper erhältlich sein. Es wurden daher Systeme aus Harzen und Lösungsmitteln durchgemessen, da die Viscosität ja ein charakteristisches Maß der Schmieröleigenschaften (wenn auch nicht aller) darstellt. Dabei wurden bewußt auch Harze und Lösungsmittel mit herangezogen, die zwar keine Verwandtschaft zu Schmierölen, dafür aber einen eindeutigen Aufbau besitzen. (Harze aus Dekalin, β -Naphthol, β -Naphthylchlorid, Tetralol, synth. Kautschuke; Lösungsmittel: Dekalin, ac.-Tetralol, Tetralylacetat, Tetralylbutyrat, Tetralin,

Propylbenzol, α -Methylnaphthalin, 1,6-Dimethylnaphthalin, Ölsäure, Ölsäuremethyl- und -butylester, Benzylalkohol, Octylnaphthalin). Die Viscositäten wurden mit dem Höpplerschen Viscosimeter und dem Kapillarviscosimeter nach Ubbelohde gemessen. Es zeigte sich, daß es durchaus möglich ist, eindeutige Öle aus Harz-Lösungsmittelgemischen zu erhalten. Besonders scheinen Buna SS-Lösungen (nach Abbau in 70 min bei 130°) als Modellkörper geeignet zu sein. Allgemein ist es möglich, die wichtigsten, durch Kennzahlen festlegbaren Eigenschaften der Öle, wie Viscosität, Viscositäts-Temperaturverhalten, Stockpunkt, Flammpunkt usw. durch Kombination zweier Komponenten reproduzierbar einzustellen. Legt man solchen Modellölen Kohlenwasserstoffe zu Grunde, die außerordentlich tiefe Schmelzpunkte besitzen, so ergeben sich dadurch neue Möglichkeiten zur Herstellung von Spezialölen, z. B. tiefstockenden Ölen. Geht man von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus, so lassen sich Modellkörper nicht brennbarer Schmieröle aufbauen, deren Dichte über 1 liegt. Daß weitere von den Schmierölen geforderte Eigenschaften (Druckfestigkeit, Schmierfähigkeit usw.) ebenfalls auf diese Weise sich festlegen lassen, ist wahrscheinlich, notfalls durch Hinzufügen einer weiteren Komponente, zu erreichen.

Eingeg. am 22. April 1948. [A 132]

Über die Synthese des Äthylbenzols aus Benzol und Alkohol

Von Dr.-Ing. L. v. ERICHSEN, z. Zt. Chemisches Laboratorium des Tierärztlichen Institutes der Universität Bonn/Rh.

Das Monomere des in seinen elektrischen Eigenschaften außerordentlich wertvollen Polystyrols (Styroflex, Trolitul), das Styrol wird hauptsächlich durch katalytische Dehydrierung des Äthylbenzols gewonnen. Letzteres kann nicht nur aus Benzol und Äthylen mit AlCl_3 o.ä. Katalysatoren, sondern am geeigneten Kontakt direkt aus Benzol und Äthylalkohol kontinuierlich hergestellt werden, wobei als Nebenprodukte Diäthyläther und höher äthylierte Benzole entstehen.

Die nachstehenden Ausführungen geben einen kurzen Überblick über Versuche, Äthylbenzol in katalytischer Reaktion unmittelbar aus Benzol und Äthylalkohol an sauren Aluminiumphosphat-Kontakten unter erhöhtem Druck zu gewinnen. Da die Arbeiten an diesem Problem aus zeitbedingten Gründen nicht weiter fortgeführt werden konnten, sind die Versuchsergebnisse noch lückenhaft, jedoch dürfte ihre Darstellung im Hinblick auf in der Zwischenzeit bekanntgewordene amerikanische Arbeiten^{1, 2)} nicht ohne Interesse sein, zumal das Äthylbenzol als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Styrol durch katalytische Dehydrierung erhebliche technische Bedeutung gewonnen hat. Es ging hierbei in erster Linie darum, das Arbeiten mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zu vermeiden, um die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zu vereinfachen, und gleichzeitig sollte als Ausgangsstoff Äthylalkohol ohne vorherige Dehydratisierung zu Äthylen oder Verarbeitung zu Halogeniden in einem Arbeitsgang zur Äthylierung verwendet werden.

Diskontinuierliche Versuche

Für die ersten orientierenden Versuche wurden Mischungen von Benzol (reinst, kristallisierbar) mit gleichen Mengen Äthylalkohol verschiedenen Reinheitsgrades über drei verschiedenen Katalysatoren, bestehend aus Al_2O_3 , AlPO_4 sowie aus AlPO_4 + überschüssige Phosphorsäure, im Einschlußrohr behandelt. Es wurde bei Temperaturen von 200°, 250° und 300° gearbeitet, wobei eine Mischung von Benzol mit technischem, wasserfreiem Äthylalkohol über einem Kontakt, der überschüssige Phosphorsäure enthielt, nach dem Erhitzen auf 250° bzw. noch stärker bei 300° eine grünlich-braune Fluoreszenz zeigte. Beim Öffnen dieser Rohre entwich unter Überdruck ein Gas, von dem eine kleine Probe durch Verbrennungsanalyse als Äthylen identifiziert werden konnte. Das Reaktionsprodukt des bei 300° durchgeführten Versuches wies zugleich ein Siedende von 89° auf, wurde aber mit Rücksicht auf die Kleinheit der Probe nicht näher untersucht.

Kontinuierliche Versuche

1. Apparativer Teil

Mit dem in den Vorversuchen als geeignet befundenen Katalysator aus saurem Aluminiumphosphat wurden nunmehr Ver-

suche in einer in Bild 1 schematisch dargestellten Apparatur vorgenommen, die größere Mengen stetig durchzusetzen gestattete.

Die Synthese vollzieht sich stetig im Kontaktrohr [1] von 70 mm lichter Weite und 1200 mm Länge. Über der Kontaktschicht [2] von 750 mm Höhe liegt eine der Erwärmung, Verdampfung und Überhitzung des Aufgabegemisches dienende Füllung von Aluminium-Drahtgeflecht [3] mit einer wirksamen Oberfläche von fast 1 m².

Das Kontaktrohr wird durch den elektrischen Rohrfen [4] in geeigneter Thermorelaischaltung mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 1,5^\circ$, gemessen in der Kontaktfüllung, geheizt.

An Stelle des fehlenden Kompressors befinden sich zwei druckfeste Behälter [7, 8] mit Druckausgleichsleitung [9]. Die einzelnen Apparatelemente sind durch Hochdruck-Nadelventile verbunden.

Nach der Entspannung über das Präzisionsventil [18] wurde das Reaktionsprodukt in der durch die Teile [19–24] dargestellten Anordnung aufgefangen und gemessen. Die Vorlage [21] wurde durch CO_2 -Alkohol gekühlt. —

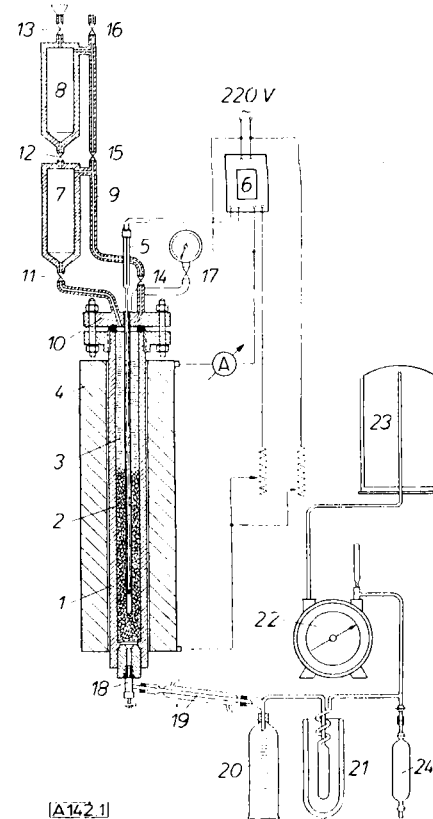


Bild 1
Kontinuierlich arbeitende Apparatur

Die Anlage bewährte sich in dieser Anordnung recht gut, jedoch traten zeitweilig Störungen dadurch auf, daß Dämpfe durch die Druckausgleichsleitung in die Aufgabebehälter zurücktraten und dort wieder kondensierten. Die Apparatur wurde

¹⁾ Am. Pat. 2409802 v. 22. 10. 1946.
²⁾ Am. Pat. 2417454 v. 18. 3. 1947.

daher in der in Bild 2 gezeigten Weise abgeändert, wonach keinerlei Störungen mehr auftraten.

Die beiden in die gemeinsame Aufgabelleitung mündenden Behälter [7 und 8] konnten bei entsprechender Ventilstellung abwechselnd gefüllt und durch Verbinden mit der Stickstoff-Bombe [25] unter einen zur Einspeisung des Gemisches in das Reaktionsrohr genügenden Druck gebracht werden. Eine gesonderte Speisepumpe wurde durch diese Anordnung, auf deren Einzelheiten einzugehen sich erübrigt, vollwertig ersetzt.

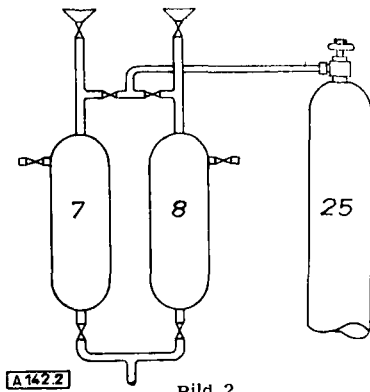


Bild 2

2. Zusammensetzung des Katalysators und der Aufgabemischung

Der Katalysator wurde erhalten, indem aus einer Lösung von Aluminiumsulfat mittels wäßrigen Ammoniaks Aluminiumhydroxyd ausgefällt und dieses nach dem Auswaschen mit konzentrierter Phosphorsäure im Überschuß durchgearbeitet wurde. Durch scharfes Trocknen und Nacherhitzen wurde hieraus der Kontakt in weißen porösen Brocken erhalten. Vor der Benutzung wurde die Kontaktfüllung im Rohr noch einige Stunden bei 350° formiert und die Restfeuchtigkeit unter Durchspülen mit Luft entfernt.

Die Aufgabemischung bestand aus 75 Gew.-% Benzol sowie 25 Gew.-% technischem, absoluten Alkohol.

3. Analysenmethoden

Die Reaktionsprodukte wurden analysiert, indem nach Abtrennung der wäßrigen Schicht aus 2 l verbleibenden Reaktionsgemisches der Äther und das Benzol unter sorgfältiger Fraktionierung über eine 2 m-Kolonne abdestilliert wurden. Der die äthylierten Homologen enthaltende Rückstand wurde anschließend aus einem kleineren Kolben über eine Fraktionierkolonne in der Ausführung des Benzolverbandes³⁾ fraktioniert. Vergleichsdestillationen über eine Spiralkolonne nach E. Jaiantzen⁴⁾ ergaben die gleichen Werte. Bei der Untersuchung wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Siedegrenzen für die einzelnen Homologen-Gruppen angenommen.

Fraktion	Kohlenwasserstoff	Kp.	Siedegrenzen
Äthylbenzol	Äthylbenzol	136°	135–137°
Diäthylbenzol	o-Diäthylb.	184°	179–186°
	m- „	182°	
	p- „	182°	
Triäthylbenzol	1,2,3-Triäthylb.	—	215–220°
	1,2,4- „	218°	
	1,3,5- „	217°	
Tetraäthylbenzol	1,2,3,-Tetraäthylb.	250°	245–257°
	1,2,3,5- „	254°	
	1,2,4,5- „	250°	
Pentaäthylbenzol	Pentaäthylbenzol	277°	275–280°
Hexaäthylbenzol	Hexaäthylbenzol	ca. 300°	295–305°

Tabelle 1

Die nur sehr geringen Zwischenläufe wurden je zur Hälfte den benachbarten Fraktionen zugerechnet.

4. Versuchsergebnisse

Bei 250° (23 atü) wurden als Reaktionsprodukte 16,6 Gew.-% Diäthyläther und 2,5 Gew.-% Äthylen erhalten, jedoch noch kein Äthylbenzol; ähnlich lagen die Verhältnisse auch bei 275° (33 atü).

Bei 298° und einem Druck von 82 atü wurden im Reaktionsprodukt 1,15 Gew.-% Äthylbenzol und 0,19 Gew.-% Diäthylbenzol gefunden, daneben noch 14,5 Gew.-% Diäthyläther. Bei Temperaturen oberhalb 300° wurden größere Mengen Äthylbenzol gebildet (Tabelle 2).

Der Katalysator war nach dem Durchsatz von insgesamt 5,5 kg bei 340° schwarz gefärbt. Da mit der Kohlenstoff-Abschei-

Versuch Nr.	31	32
Versuchstemperatur °C	320 ± 1,5°	340 ± 1,5°
Druck atü	105	118
Durchsatzgeschwindigkeit g/h	520	495
Zusammensetzg. d. Reakt.-Prod.:		
Benzol	57,5	56,2
Äthylbenzol	17,3	12,0
Diäthylbenzol	4,6	4,2
Triäthylbenzol	2,2	
Tetraäthylbenzol	1,0	1,2
Pentaäthylbenzol	0,4	4,7
Hexaäthylbenzol	1,3	8,4
Diäthyläther	6,3	Spuren
Äthylen	4,4	0,85
Wasser	6,1	9,65

Tabelle 2

dung vermutlich auch Wasserstoff durch Cracking entstanden war, wurde aus einer Probe des Reaktionsgases das Äthylen mit gekühlter A-Kohle adsorbiert und das Restgas durch Verbrennung als Wasserstoff identifiziert und zu 2,1% des Gases bestimmt. Der Wasserstoff entstand neben vollständiger Kohlenwasserstoff-Spaltung (C-Abscheidung) auch durch weniger weitgehende Dehydrierung der Äthylbenzole, da in diesen mit Brom ungesättigte Anteile nachweisbar waren.

Kritik der Versuchsergebnisse

Es hat sich gezeigt, daß sich für die Synthese des Äthylbenzols aus Benzol und Äthylalkohol ein Katalysator aus saurem Aluminiumphosphat gut eignet. Die Versuchsbedingungen waren ähnliche wie die etwa gleichzeitig ausgeführter amerikanischer Arbeiten^{1, 2)}, in denen Temperaturen zwischen 260° und 400° bei Drucken von 14 bis 150 atü als geeignet genannt werden. Bei den eigenen Versuchen wurde ein merkliches Einsetzen der Äthylisierung erst von etwa 300° ab beobachtet, bei Drucken von 100 atü und darüber.

Die Anwendung hoher Drucke begünstigt die Reaktion, da mit der Äthylisierung eine Volumenverminderung verbunden ist. Um einwandfrei in der Dampfphase zu arbeiten, muß die Arbeitstemperatur oberhalb der kritischen Temperaturen von Alkohol (243,1°) bzw. Benzol (288,5°) liegen. Führt man den Prozeß ohne Druck lediglich bei erhöhter Temperatur durch, so wirkt der Katalysator nur wasserabspaltend unter Bildung von Äthylen, während die Dehydratisierung von Alkohol unter gleichzeitig erhöhtem Druck am gleichen Kontakt in der Hauptsache zum Diäthyläther führt.

Es ist anzunehmen, daß die Bildung des Äthylbenzols bei dem beschriebenen Verfahren in der Weise vor sich geht, daß nicht etwa eine unmittelbare gemeinsame Wasserabspaltung zwischen der alkoholischen Hydroxyl-Gruppe und einem Wasserstoff-Atom des Benzol-Ringes eintritt, sondern daß vielmehr zunächst nur Dehydratisierung zu Äther und Äthylen erfolgt, worauf das letztere mit dem Benzol direkt unter Bildung von Äthylbenzol und seinen Homologen reagiert.

Der zunächst gebildete Äther wird wahrscheinlich in dem Maße, in dem der Partialdruck des Äthylens im Laufe der Reaktion absinkt, zu diesem dehydratisiert, worauf nunmehr eine Anlagerung an den Benzolring erfolgen kann. Auf die Rolle des Äthylens als integrierendes Zwischenprodukt der Reaktion deutet schon seine leichte Entstehung an dem verwendeten Kontakt hin. In den eingangs erwähnten amerikanischen Patentschriften^{1, 2)} wird die Verwendbarkeit von Äthylen an Stelle des Alkohols erwähnt. Eine weitere amerikanische Arbeit⁵⁾ beschreibt ebenfalls die Äthylisierung mit Äthylen unter Verwendung eines Al₂O₃-SiO₂-Kontaktes.

Werden die Arbeitstemperaturen wesentlich über 300° gesteigert, so geht die Äthylisierung, ähnlich wie beim Arbeiten mit AlCl₃, rasch über die mittleren Homologen bis zum Penta- und vor allem Hexaäthylbenzol weiter, offenbar infolge der durch die Seitenketten zunehmend gestörten Symmetrie des aromatischen Ringes. Zur Klärung der Vorgänge und Auffindung der optimalen Versuchsbedingungen bedarf es noch eingehenderer Untersuchungen.

Eingeg. am 3. Sept. 1948.

[A 142].

³⁾ Vorsch. u. Bedgg. d. BV, Chem. TL. (Ausg. v. 15. 6. 1939).

⁴⁾ Dechema-Monographien, Bd. V, 55.

⁵⁾ Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 154 [1937].