

Sauerstoff-freie Gase

Von Dr. techn. J. SAGOSCHEN

Engelhard Industrien AG., Zürich

Sauerstoff-freie Gase finden in der Industrie vielfältige Anwendung. Zu ihrer Erzeugung im großtechnischen Maßstab bedient man sich in zunehmendem Maße katalytischer Reinigungsverfahren sowie der Gasspaltung. Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Technik und über Methoden zur kontinuierlichen Kontrolle des O_2 -Gehalts gereinigter Gase.

1. Verwendung

Sauerstoff-freie Gase dienen sowohl als Reaktionspartner bei homogenen oder heterogenen chemischen Umsetzungen als auch als Schutzgase. Von den vielen Anwendungsmöglichkeiten seien nachfolgend nur einige wichtige herausgegriffen.

In der chemischen Industrie werden in zunehmendem Maße für die verschiedensten Zwecke Luft-Stickstoff und Elektrolyse-Wasserstoff von den stets vorhandenen Spuren Sauerstoff gereinigt. Das Synthesegas für die Ammoniak-Herstellung muß, wenn das Verfahren wirtschaftlich arbeiten soll, weitgehend sauerstoff-frei sein. Der Spinnprozeß zur Erzeugung einiger synthetischer Fasertypen wird in indifferenter Atmosphäre ausgeführt, um die sauerstoff-empfindliche Schmelze zu schützen. Verschiedene Lösungsmittel, pflanzliche Öle und Vitamine müssen unter einer Schutzatmosphäre gelagert werden. Eine Reihe von organischen Reagentien (pharmazeutische Zwischenprodukte, Thio-, Phosphor- und metallorganische Verbindungen) ist gegen Sauerstoff besonders empfindlich.

Die Metallurgie kennt Verfahren, die das Arbeiten unter reduzierender Atmosphäre notwendig machen, so z. B. die Erzeugung und pulvermetallurgische Verarbeitung von Wolfram und Molybdän, die Wärmebehandlung von Spezialstählen und von Hartmetallen (Wolfram-Legierungen) und das Hartlöten unter Schutzatmosphäre.

Auch die Elektroindustrie benötigt sauerstoff-freie Gase, z. B. zur Füllung von Glühlampen, zur Wärmebehandlung der Wolfram-Wendeln, zum Entspannungsglühen von korngerichtetem Silicium-Stahl (für Transformatorbleche), zur Herstellung und Verarbeitung von reinsten Metallen wie Germanium, Silicium, Indium, Gallium (für Transistoren) und zum Vorentgasen von Metallteilen für Elektronenröhren.

Neuerdings sind in der Atomkern-Industrie weitere Anwendungsgebiete hinzugetreten. Bei Druck- und Siedewasserreaktoren müssen die durch Radiolyse entstandenen Spaltgase Sauerstoff und Wasserstoff bzw. Deuterium rekombiniert werden, um Verluste, Korrosionsschäden und Explosionsgefahr zu vermeiden. Ferner gibt es auf dem Gebiet der Kernenergie eine Anzahl von Operationen, die, oft ferngesteuert, in Schutzatmosphären vorgenommen werden müssen.

Auch die Lebensmittelindustrie bedient sich in neuerer Zeit bei der Verpackung ihrer Waren eines weitgehend sauerstoff-freien Stickstoffs als Füllgas, wodurch Geschmack und Geruch der Ware voll erhalten bleiben.

2. Gasreinigung

a. Großtechnische Gewinnung einiger wichtiger Gase

Einige technische Gase enthalten stets kleine Mengen Sauerstoff als Verunreinigung. Beispielsweise erzeugt man besonders reinen Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser und versucht, durch zwischen den Elektroden angebrachte Diaphragmen Sauerstoff und Wasserstoff mög-

lichst weitgehend zu trennen. Trotzdem tritt eine geringe gegenseitige Vermischung beider Gase ein.

Stickstoff wird großtechnisch durch Verflüssigung und anschließende fraktionierte Destillation von Luft gewonnen. Er enthält je nach dem Wirkungsgrad der Kolonne einige Hundertstel bis Zehntel Prozent Sauerstoff.

Die Edelgase Helium und Neon reichern sich bei der Rektifikation im Stickstoff an und können praktisch sauerstoff-frei daraus gewonnen werden. Argon, Krypton und Xenon hingegen verbleiben größtenteils im Sauerstoff und müssen durch weitere Rektifikation abgetrennt werden.

Neuerdings werden Anlagen angeboten, die Stickstoff durch katalytische Reaktion des Sauerstoff-Anteiles der Luft mit einem Brenngas produzieren. Für die Erzeugung größerer Stickstoff-Mengen ist dieses Verfahren, verglichen mit der Luft-Zerlegung, jedoch nicht wirtschaftlich.

b. Möglichkeiten der Gasreinigung

Palladium ist bei bestimmten Temperaturen für Wasserstoff (und Deuterium) allein durchlässig. Man kann diese „Filtration“ des Wasserstoffes benützen, um ihn von sämtlichen Begleitern zu befreien.

Diese selektive Diffusion verläuft bei etwa 350 °C in einem Palladium-Rohr, das vor seiner Erwärmung zunächst möglichst weitgehend evakuiert werden muß, da Palladium mit Wasserstoff bei 150 °C eine spröde und wasserstoff-undurchlässige Phase bildet. Anschließend wird elektrisch aufgeheizt und der zu reinigende Wasserstoff eingeleitet. Er diffundiert durch das Palladium und verläßt die Apparatur in hochgereinigter Form. Um eine Anreicherung der Restgase zu vermeiden, werden sie kontinuierlich mit einem schwachen Wasserstoff-Strom ausgeblasen und letzterer wird verbrannt. Bei der Abkühlung der Apparatur muß der zur Versprödung des Palladiums führende kritische Temperaturbereich bei Abwesenheit von Wasserstoff, also wieder im Vakuum, durchlaufen werden¹⁾.

Die Reinheit des nach diesem Verfahren gereinigten Wasserstoffes ist bisher von keinem anderen Verfahren erreicht worden. Neben laboratoriumsmäßigen Einheiten stehen bereits Anlagen für industrielle Zwecke zur Verfügung. Derart extrem gereinigtes Gas wird aber nur in Sonderfällen benötigt, etwa bei der Herstellung hochreiner Metalle zur Erzeugung von Halbleitern. Im allgemeinen genügt es, den Sauerstoff allein zu entfernen, was mit verfahrenstechnisch einfacheren Mitteln möglich ist.

Eine dieser Möglichkeiten besteht in der Entfernung von Rest-Sauerstoff aus Gasen durch Naßreinigung. Bei der Erzeugung von Synthesegas zur Ammoniak-Synthese durch Kombination entsprechender Mengen Wasser- und Generatorgas wird zunächst durch Konvertierung an Eisen-Katalysatoren neben Wasserstoff Kohlendioxyd gebildet, das durch Druckwäsche entfernt wird. Während der anschließenden Kupferwäsche (ammoniakalische Kupfer(I)-formiat-Lösung) wird mit dem Kohlenmonoxyd gleichzeitig der Rest-Sauerstoff absorbiert.

¹⁾ Mitteilungen der Engelhard Industrien A.G. Zürich.

Die vielen anderen vorgeschlagenen Absorptionsmittel zur Beseitigung von Sauerstoff-Resten (z. B. alkalische Pyrogallol-Lösung, Natriumdithionit-Lösung, weißer Phosphor) haben keinen Eingang in die Industrie finden können.

Die größte, vor allem auch technische Bedeutung kommt den Methoden der Trockenreinigung zu. Bei Glüh-temperaturen leicht oxydierbare Metalle wie Titan, Zirkon²⁾, Molybdän, Wolfram³⁾, aber auch Titanitrid⁴⁾ können als Sauerstoff-Absorber dienen, doch sind die hohen Temperaturen (bis zu 1000 °C) ein verfahrenstechnisches und wirtschaftliches Problem.

Nach einem seit langem bekannten Verfahren wird das zu reinigende Gas bei Dunkelrotglut (650 bis 700 °C) über Kupfer geleitet⁵⁾. Das Metall muß vorher im Wasserstoff-Strom reduziert werden. Eine quantitative Entfernung des Sauerstoffs ist auf diese Weise nicht möglich, da sich bei den zu einer raschen Absorption notwendigen hohen Temperaturen der Zersetzungsdruck der Oxyde schon störend bemerkbar macht⁶⁾. Einen Fortschritt brachte pyrophores Kupfer auf Kieselgur, das den Prozeß bereits bei 200 °C auszuführen gestattet⁷⁾. Auch hier muß das Oxyd im Wasserstoff-Strom bei 200 °C wieder reduziert werden.

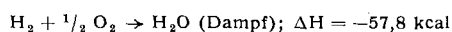
Kürzlich wurde ein kupfer-haltiger Trägerkatalysator zur Feinreinigung von Gasen bei noch niedrigeren Temperaturen vorgeschlagen⁸⁾. Der Katalysator muß zunächst bei 100 bis 150 °C im Wasserstoff-Strom reduziert werden. Dabei kann durch zu starke Temperaturerhöhung eine rote, katalytisch inaktive Form des Kupfers gebildet werden. Vorteilhafterweise erhitzt man den Katalysator im Stickstoff-Strom und dosiert reduzierendes Gas in dem Maße zu, daß 150 °C nicht überschritten werden. Nach Reduktion des Katalysators kann der Sauerstoff entweder mit dem Kupfer unter Oxyd-Bildung reagieren, oder er wird bei Anwesenheit von Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxyd katalytisch in Wasser bzw. Kohlendioxyd übergeführt, die sich leicht entfernen lassen. Das Verfahren arbeitet bereits bei Zimmertemperatur, besser bei erhöhter Temperatur. Der Katalysator ist pyrophor.

Platinmetalle, besonders Platin, Palladium, Rhodium und Ruthenium in Form von Träger-Katalysatoren mit niedrigem Metall-Gehalt, finden wegen ihrer starken Aktivität und Selektivität in zunehmendem Maße Eingang in chemisch-technologische Prozesse, und zwar sowohl für Flüssig- als auch für Gasphase-Reaktionen⁹⁾. Ihre Wirksamkeit zur Entfernung von Sauerstoff aus Gasen ist seit längerer Zeit bekannt, doch weisen die älteren Verfahren noch verschiedene Mängel auf, besonders eine relativ hohe Arbeitstemperatur (200 °C) und einen ungenügenden Reinigungseffekt.

c. Das Deoxo-Verfahren

Dieses in den USA entwickelte Verfahren^{1, 10)} gestattet die Beseitigung von Sauerstoff-Spuren schon bei Temperaturen von über 0 °C. Es hat sich zur Feinreinigung von Wasserstoff, Stickstoff, Edelgasen, Kohlendioxyd und gesättigten Kohlenwasserstoffen sowohl im Laboratorium als

auch im großtechnischen Maßstab rasch durchsetzen können. Die Reaktion



wird durch feinverteiltes, hochaktives Palladium (auf aktiviertem γ -Aluminiumoxyd-Träger) katalysiert.

Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur und Normaldruck praktisch quantitativ. Der Sauerstoff-Gehalt des gereinigten Gases liegt unter 1 ppm (0,0001 %).

Da es sich um eine katalytische Reaktion handelt, entfällt jede Art von Reduktion, Regenerierung oder sonstiger Wartung. Eine Kühlung der Reaktionskammer ist nicht nötig. Die Reinigung kann kontinuierlich geschehen. Die Lebensdauer des nicht pyrophoren Katalysators ist so gut wie unbegrenzt. Der Prozeß kann ebenso zur Entfernung von Wasserstoff aus Gasen dienen.

Voraussetzung für ein einwandfreies Funktionieren der Gasreinigung ist die Anwesenheit von Wasserstoff, und zwar mindestens dem doppelten Volumen in Bezug auf den Sauerstoff-Gehalt. Ist weniger Wasserstoff als erforderlich im Gas vorhanden, so muß er zudosiert werden. Besonders einfach ist die Reinigung des Wasserstoffs selbst. In diesem Falle muß jedoch bei größeren Anlagen der Gasreiniger vor dem Einleiten des Gases mit einem Inertgas, etwa Stickstoff, gespült werden, um die Entstehung eines explosiven Luft-Wasserstoff-Gemisches zu verhindern.

Sowohl die Möglichkeit der Bildung explosiver Gasgemische als auch die Temperaturerhöhung bei der Verbrennung, die erfahrungsgemäß etwa 10 °C pro 0,1 Vol.-% Sauerstoff beträgt, beschränken den in einem Arbeitsgang zu entfernenden Sauerstoff im allgemeinen auf maximal 3 Vol.-%. Ist sein Anteil höher, so kann man entweder einen Teil des gereinigten und gekühlten Gases zur Verdünnung im Kreislauf zirkulieren lassen, oder man schaltet mehrere Gasreiniger in Serie, dosiert die notwendige Wasserstoff-Menge jedem einzelnen zu und kühlt das Gas zwischen den einzelnen Reaktoren. Bei Wasserstoff als Hauptgas ist diese Variante natürlich nicht anwendbar. Auch eine Kombination beider Verfahren kann von Vorteil sein.

Voraussetzung für eine lange Lebensdauer des Katalysators ist die Abwesenheit von Katalysator-Giften. Fast alle Schwefel-Verbindungen vergiften Platinmetall-Katalysatoren irreversibel. Aber auch Phosphor-, Arsen- und Chlor-Verbindungen, ferner Dämpfe von organischen Lösungsmitteln, Säuren, Basen und Ölen sind unerwünscht. Im allgemeinen sind aus Luft oder Wasser gewonnene Gase frei von solchen Verunreinigungen. In vielen Fällen, z. B. bei vorübergehender Inaktivierung des Katalysators durch Abscheidung organischer Substanzen an seiner Oberfläche, gelingt eine Regenerierung durch Verbrennung der kohlenstoff-haltigen Schicht bei 450 bis 550 °C.

Kohlenmonoxyd bewirkt eine temporäre Inaktivierung des Katalysators. Sie kann durch Wärmebehandlung im Inertgas-Strom wieder rückgängig gemacht werden. Bei Anwesenheit von mehr als 0,001 % CO im Gas muß daher die Gaseintrittstemperatur erhöht werden, z. B. bei 0,1 % CO auf 70 °C, bei 3 % CO auf 100 °C, bei 25 % CO auf 125 °C. In reinem Kohlenmonoxyd springt die Reaktion erst bei etwa 200 °C an. Das Verhältnis ($\text{H}_2 + \text{CO}$): O_2 muß mindestens 2:1 betragen.

Wasserdampf stört im allgemeinen nur dann, wenn er auf dem Katalysator kondensieren kann und dessen Oberfläche blockiert. Bei wasserdampf-haltigen Gasen muß daher zu Beginn der Reinigungsoperation die Gaseintrittstemperatur über dem Taupunkt des Gases liegen. Nach Beginn der Reaktion tritt ohnehin eine Temperaturerhöhung ein, die eine Abscheidung von Kondenswasser auf dem Katalysator verhindert.

Beim Deoxo-Verfahren entstehen pro Volumteil Sauerstoff zwei Volumteile Wasserdampf, die im Anschluß an die Gasreinigung nach einer der üblichen Trocknungsmethoden entfernt werden können. Es sind Gasreinigungstrockner^{1, 11)} im Handel, die an den Gasreiniger ein oder zwei mit Molekularsieben versehene Trockentürme nachgeschaltet enthalten, je nachdem, ob das Gas periodisch oder kontinuierlich gereinigt werden soll. Der Taupunkt des sauerstoff-freien, getrockneten Gases beträgt etwa -70 °C.

Modelle für die verschiedensten Gasdurchsätze stehen zur Verfügung, von der kleinsten Laboreinheit mit einer Leistung von 140 l/h bis zu großtechnischen Anlagen für 10⁴ Nm³/h und mehr.

Neuerdings werden Deoxo-Gasreiniger zur Rekombination von Sauerstoff mit Wasserstoff bzw. Deuterium in Atomreaktoren verwendet, die mit H₂O oder D₂O als Moderator oder Kühlmittel arbeiten¹²⁾. Ein Beispiel stellt der DIDO-Forschungsreaktor dar, welcher angereichertes Uran

²⁾ Siemens & Halske AG., Berlin, DRP. 279 132 [1914]; vgl. diese Ztschr. 27, 619 [1914].

³⁾ Deutsche Glühfadenfabrik Berlin, DRP. 402 510 [1924]; vgl. diese Ztschr. 38, 235 [1925].

⁴⁾ L. Wolf u. K. Ristau, Z. anorg. allg. Chem. 149, 405 [1925].

⁵⁾ A. Klemenc: Behandlung und Reindarstellung von Gasen, Springer-Verlag, Wien 1948, S. 140.

⁶⁾ H. Kautsky u. H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 152, 342 [1926].

⁷⁾ F. R. Meyer u. G. Ronge, diese Ztschr. 52, 637 [1939].

⁸⁾ M. Schütze, diese Ztschr. 70, 697 [1958]; DBP. 869 052; DBP. 965 634.

⁹⁾ J. Sagoschen, Metall 12, 604 [1958].

¹⁰⁾ E. F. Rosenblatt, USP. 2475 155 [1945]; USP. 2582 885 [1948]; DBP. 820 134 [1949].

¹¹⁾ M. M. Waller, USP. 2577 720 [1947].

¹²⁾ I. J. Buckland, Nucl. Engng. 4, Nr. 34, 46 [1959].

als Brennstoff und Schweres Wasser als Moderator und Kühlmittel enthält. Das durch Radiolyse von D_2O entstehende D_2-O_2 -Gemisch wird mittels eines Trägergases (Helium) über einen Deoxo-Gasreiniger geleitet und dort rekombiniert. Die Konzentration des Sauerstoffs vor der Reinigung beträgt etwa 300 ppm, danach weit unter 1 ppm.

Eine Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß der radiolytisch gebildete Sauerstoff teilweise durch Reaktion mit der Reaktorwand gebunden wird und somit zur vollständigen Verbrennung des Deuteriums fehlt. Diese Erscheinung macht sich besonders in den ersten Betriebsmonaten bemerkbar und klingt allmählich ab. Zum Ausgleich wird daher elektrolytisch erzeugter Sauerstoff eingebracht, der über einen speziellen Deoxo-Gasreiniger geleitet werden muß, um Spuren von Wasserstoff zu entfernen, da sonst H_2O gebildet und angereichert würde.

Leistungsreaktoren arbeiten bei hohen Drucken und Temperaturen, so daß ein Katalysator mit einem besonders widerstandsfähigen Trägermaterial notwendig ist.

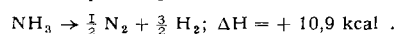
Ein interessantes Problem der Abgasreinigung ergibt sich bei der Erzeugung von Salpetersäure durch Oxydation von Ammoniak. Die aus der Stickoxyd-Absorption austretenden Gase enthalten im allgemeinen 0,3 bis 0,5% Stickoxyde (NO und NO_2) und 3 bis 4% Sauerstoff. Zu ihrer Entfernung finden neuerdings Platinmetall-Trägerkatalysatoren Verwendung. Mit Hilfe eines geeigneten Brenngases (z. B. Wasserstoff, wasserstoff-reiche Gase, Methan) werden sowohl die Stickoxyde als auch der Sauerstoff katalytisch in Stickstoff, Wasserdampf (und bei Verwendung kohlenstoff-haltiger Brenngase in CO_2) übergeführt. Ein Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme kann durch Abhitzeessel oder Dampfturbinen wiedergewonnen werden. Vor allem aber steht damit ein Weg offen, das stickstoff-reiche sauerstoff-freie Abgas im Kreislauf wieder dem Synthesegas-Gemisch zur Ammoniak-Herstellung zuzuführen¹⁾.

3. Gasspaltung

a. Grundlagen

Ein anderer Weg, zu sauerstoff-freien Gasen zu gelangen, besteht in der katalytischen Spaltung einer Verbindung wie Ammoniak^{13,14)}, die weder freien noch gebundenen Sauerstoff enthält. Wenn gleich es paradox erscheinen mag, dieses Gas, das durch Hochdruck-Synthese von Stickstoff und Wasserstoff erzeugt werden muß, wieder in die Elemente zu zerlegen, so hat sich diese Verfahrensweise in Industrien, die reduzierende Gasatmosphären benötigen, aus verschiedenen Gründen schon seit langem bewährt.

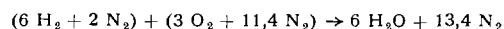
Die katalytische Spaltung verläuft nach der Gleichung



Als Spaltkatalysatoren eignen sich verschiedene Metalle und Oxyde (Platin, Nickel, Schamotte u.a.). Der zur Spaltung günstigste Temperaturbereich liegt zwischen 800 und 900 °C. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das Ausgangsmaterial (verflüssigtes Ammoniak in Druckflaschen) ein wesentlich geringeres Volumen einnimmt als etwa Wasserstoff, der außerdem explosiv ist. Ferner werden aus einem Volumteil Ammoniak zwei Volumteile Spaltgas, bestehend aus 75% Wasserstoff und 25% Stickstoff, erzeugt. Da die Reaktion endotherm ist, muß die erforderliche Wärmemenge durch elektrische Heizung zugeführt werden.

Verbrennt man den bei der Ammoniak-Spaltung entstandenen Wasserstoff mit einem Luft-Unterschub weiter, so kann der Wasserstoff zum größten Teil in Wasserdampf übergeführt werden. Der Luft-Sauerstoff wird vollständig gebunden, während der gesamte Stickstoff der Luft dem Schutzgas zugeführt wird. Die Reaktionsgleichung bei

vollständiger Verbrennung des Spaltgas - Wasserstoffes würde etwa lauten



In der Praxis beläßt man stets etwas unverbrannten Wasserstoff im Endgas. Die Weiterverbrennung des Wasserstoffes mit Luft bietet u. a. den Vorteil, daß diese Reaktion stark exotherm ist. Schließt man die Verbrennungskammer unmittelbar an die Spaltkammer an, so kann durch eine Teilverbrennung des Wasserstoffes (bis auf 15 bis 20%) die für die Spaltreaktion notwendige Temperatur von etwa 900 °C aufrecht erhalten werden. Eine fast vollständige Verbrennung des Wasserstoffes (bis hinunter zu 2%) würde durch die zu große Wärmeentwicklung den Katalysator zerstören und muß daher in einer nachgeschalteten zweiten Stufe vorgenommen werden.

b. Das Nitroneal-Verfahren

Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens bedeutet das im Nitroneal-Generator¹⁾ verwirklichte Prinzip der gleichzeitigen Spaltung des Ammoniaks und partiellen Verbrennung des entstandenen Wasserstoffes an einem Platinmetall-Mischkatalysator. In der ersten Reaktionsstufe wird der Wasserstoff-Gehalt von 75 auf 15% erniedrigt. Das Zusammenwirken von endothermer und exothermer Reaktion ergibt dabei eine Temperatur von 1000 °C und mehr. Nach Kühlung des Gasgemisches kann der Wasserstoff-Gehalt in einer zweiten Reaktionsstufe an einem Deoxo-Katalysator mittels Sekundärluft bis auf 0,5% gesenkt werden. Eine weitere Verbrennung würde die Gefahr einschließen, daß Sauerstoff ins Endgas gelangt.

Das Nitroneal-Gas setzt sich somit aus Stickstoff, Wasserdampf und 0,5 bis 25 Vol.-% Wasserstoff zusammen. Der Wasserstoff-Gehalt wird vollautomatisch eingestellt. Der Wasserdampf kondensiert infolge der Wärmeabgabe an das eintretende flüssige Ammoniak teilweise aus. Der Energiebedarf der Anlage ist zu vernachlässigen.

4. Kontrolle des Sauerstoff-Gehalts

Die steigenden Ansprüche an technische Gase hinsichtlich der Abwesenheit von Sauerstoff führen zu der Notwendigkeit, möglichst kleine Gehalte dieses Gases kontinuierlich, rasch und zuverlässig zu messen. Auf die Vielzahl von Möglichkeiten zur diskontinuierlichen Analyse^{15,16)} soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die Verfahren, nach denen betriebsreife Analysengeräte zur kontinuierlichen Bestimmung von Spuren Sauerstoff arbeiten, sind beschränkt¹⁷⁾. Sauerstoff ist neben NO und NO_2 das einzige paramagnetische technische Gas; dies kann analytisch ausgewertet werden^{18,19)}. Im Bereich kleinster Sauerstoff-Konzentrationen macht sich jedoch der Diamagnetismus der Trägergase störend bemerkbar, so daß für höchste Empfindlichkeiten andere Methoden herangezogen werden müssen. Auch die kontinuierliche Bestimmung der Einzelkomponenten auf Grund der verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten ist zu unempfindlich²⁰⁾. Die Reaktionswärme bei der Absorption von Sauerstoff (z. B. durch salzsaure Chrom(II)-chlorid-Lösung) bzw. die

¹³⁾ L. H. Brandt, Metals and Alloys 16, 60 [1942].

¹⁴⁾ F. Brieger, Z. Metallkunde 45, 448 [1954].

¹⁵⁾ W. Fresenius u. G. Jander: Handbuch der Analytischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953, Bd. VIa, S. 45-93.

¹⁶⁾ Zit. 5), S. 37.

¹⁷⁾ J. Hengstenberg, B. Sturm u. O. Winkler: Messen und Regeln in der chemischen Technik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, S. 464, 507, 515, 688.

¹⁸⁾ L. Pauling, R. E. Wood u. J. H. Sturdivant, J. Amer. chem. Soc. 68, 795 [1946].

¹⁹⁾ E. Lehrer u. E. Ebbinghaus, Z. angew. Physik 2, 20 [1950].

²⁰⁾ R. H. Müller, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13, 667 [1941].

Temperaturerhöhung kann mittels einer Thermokette gemessen werden. Diese Methode ist sehr empfindlich, allerdings muß die Absorptionsflüssigkeit von Zeit zu Zeit erneuert werden. Analog kann z. B. die Wärmetönung bei der Verbrennung von Wasserstoff in Gasphase mittels mehrerer in Serie geschalteter Thermolemente quantitativ erfaßt werden²⁰⁻²²). Nach diesem Prinzip arbeitet z. B. der sog. Deoxo-Indicator¹), in dem der Sauerstoff mit Wasserstoff an einem Palladium-Tonerde-Katalysator umgesetzt wird²³). Störend wirken alle im Abschnitt 2c angeführten Verunreinigungen.

Das aussichtsreichste Verfahren zur kontinuierlichen Messung kleinster Sauerstoff-Mengen (einiger ppm) scheint jedoch das der elektrochemischen Messung der Sauerstoff-

Konzentration zu sein^{24, 25}). *P. Hersch*²⁶) beschreibt eine Zelle, bei welcher der Sauerstoff an einer aus Alkalilauge herausragenden Platin-Kathode elektrochemisch reduziert wird. Schon geringste Spuren Sauerstoff lassen sich auf diese Weise kontinuierlich bestimmen.

Die galvanische Zelle des verbesserten „Hersch Oxygen-Meters“¹) enthält eine Silber-Kathode und eine besonders präparierte Cadmium-Anode^{27, 28}). Das Gerät erreicht eine extrem hohe Anzeigeempfindlichkeit (Normalmeßbereich 0 bis 10 ppm O₂). An Stelle der Anzeige kann ein Schreiber oder ein Regler angeschlossen werden.

Eingegangen am 1. Juni 1959 [A 993]

²¹) *P. Gmelin* in *Eucken-Jakob*: Der Chemie-Ingenieur, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1933, Bd. 2, Teil 4, S. 324.

²²) *A. T. Larsen* u. *E. C. White*, *J. Amer. chem. Soc.* 44, 20 [1922].

²³) *G. Cohn*, USP. 2631925 [1947].

²⁴) *F. Tödt*, diese Ztschr. 67, 266 [1955].

²⁵) *F. Tödt*: Elektrochemische Sauerstoff-Messungen, W. de Gruyter, Berlin 1958.

²⁶) *P. Hersch*, *Nature* [London] 169, 792 [1952].

²⁷) *P. Hersch*, EP. 707323 [1954]; EP. 750254 [1956].

²⁸) *J. Sagoščen*, *Chem. Rdsch.* [Solothurn] 10, 418 [1957]; *Prakt. Chem.* [Wien] 8, 321 [1957].

Cyclohexanon-oxim durch katalytische Wasserstoff-peroxyd-Oxydation von Cyclohexylamin

Von Dr. K. KAHR*)

Forschungslaboratorium der Holzverzuckerungs AG. Domat/Ems, Schweiz

Cyclohexylamin läßt sich durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von löslichen Salzen der Wolfram-, Molybdän- und Uransäure, insbes. von Alkali- und Cyclohexylamin-Wolframat, als Katalysatoren zu 98% in das Cyclohexanon-oxim überführen. Als Zwischenprodukt wurde die feste Additions-Verbindung von 1 Mol Cyclohexylamin und 1 Mol Cyclohexanon-oxim isoliert, aus welcher durch Wasserdampfdestillation das Oxim und Amin getrennt, und letzteres sowie die durch Ausfrieren eingeeengte Katalysator-Lösung wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Eine technische Herstellung wird beschrieben und die Bedeutung für ein neues Verfahren zur Herstellung von ε-Caprolactam und Nylon 6 bei Verwendung eines billigen Wasserstoffperoxyds dargelegt.

I. Einleitung

Das großtechnische Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanonoxim, vom Anilin ausgehend, über die katalytische Hydrierung zum Cyclohexylamin führt durch Hydrolyse des letzteren unter Ammoniak-Abspaltung zunächst zu einem Gemisch von Cyclohexanol/Cyclohexanon¹). Durch Umsetzung des Cyclohexanons mit Hydroxylamin oder dessen Salzen wird das Cyclohexanonoxim erhalten. Nuncmehr ist es möglich, ohne den Stickstoff im Cyclohexylamin-Molekül zu eliminieren, aus diesem direkt das Cyclohexanonoxim herzustellen.

Zum erstenmal überführten *E. Bamberger* und *R. Seligman*²) aliphatische Amine vom Typ >CH₂NH₂ durch Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäure oder Caroscher Säure in die Ketoxime. Die Methode gibt durch Weiteroxydation viele Nebenprodukte und hat technische keine Bedeutung. Anstatt der Caroschen Säure sind auch organische Persäuren verwendet worden³), doch wird hierbei aus Cyclohexylamin überwiegend Nitroso-cyclohexanon erhalten, das zum Cyclohexanonoxim erst noch umgelagert werden muß. Auch ist ein Verfahren zur Oxydation von Cyclohexylamin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ameisensäureestern⁴) bekannt geworden. Nach diesem Verfahren wird das Cyclohexyl-hydroxylamin neben anderen Oxydationsprodukten, aber kein Cyclohexanonoxim, erhalten.

*) Neue Anschrift: Badische Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rh.

¹) *W. Schmidt*, *K. Seydel* u. *H. Kröper*, I.G. Farbenindustrie, DRP. 725083 [1938]; DRP. 727626 [1939]; DRP. 872342 [1940]; *G. Pöhler* u. *O. Stichnoth*, BASF, DBP. 1008730 [1955].

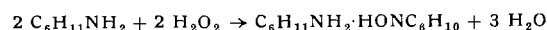
²) *Ber. dtsch. chem. Ges.* 36, 701 [1903].

³) *H. Krimm* u. *K. Hamann*, Farbenfabriken Bayer, DBP. 953069 [1952].

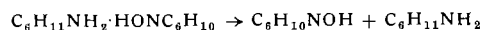
⁴) *W. Ruppert*, BASF, DBP. 1004191 [1955].

II. Reaktionsverlauf

Die katalytische Oxydation von Cyclohexylamin mit Wasserstoffperoxyd verläuft exotherm und in vorwiegend wäßriger Phase nicht vollständig. Sie kommt bei einem hälftigen Umsatz zum Stillstand, wobei sich eine Additions-Verbindung vom gebildeten Cyclohexanonoxim und dem nicht umgesetzten Cyclohexylamin in stöchiometrischem Verhältnis abscheidet:



Die Amin-Oxim-Additionsverbindung kristallisiert in feinen Nadeln, spaltet sich wieder durch Auflösen oder höhere Temperatur und kann durch Destillation getrennt werden:



Führt man die katalytische Oxydation des Cyclohexylamins in genügender Menge wasser-mischbarer, einwertiger Alkohole, wie Methanol oder in Gemischen desselben mit Wasser aus, so gelingt die vollständige Oxydation zum Cyclohexanonoxim ohne Abscheidung der Additions-Verbindung. Nebenprodukte sind nur Cyclohexanon und Spuren des Nitrils. Sie werden bei hälftiger Oxydation nur in geringer, bei vollständiger Umsetzung in größerer Menge erhalten.

1. Reaktionsbedingungen

Zur Oxydation des Cyclohexylamins vermischt man die Ausgangssubstanz mit der wäßrigen Katalysatorlösung, setzt ca. 10% Methanol zu und läßt die Wasserstoffperoxyd-Lösung unter langsamem Rühren und Kühlen zulaufen.