

Forschung über den katalytischen Abbau des rohen Kieferharzes

Von Akira MITSUTOMI

(Eingegangen am 26. September, 1960)

Da das rohe Kieferharz als Gemisch aus Kolophonium und Terpenen gehalten werden kann, hat der Verfasser zum Versuch genau dieselbe Vorrichtung wie beim Kolophonium eingesetzt und fast gleicher Weise der katalytische Abbau des rohen Kieferharzes durchgeführt. Dabei wurde natürlich genau geprüft, ob die Kieselgur auch als Katalysator für kontinuierliche Abbau nach dem Gasphaseverfahren angepasst ist, wie es bei dem Kolophonium der Fall ist, und welche andere Katalysatoren dann die besten Ergebnissen darbringen.

Zubereitung der Katalysatoren

Es wurden für vorliegende Versuchsreihe 17 folgende Katalysatoren eingesetzt.

Japanische Säureerde Nr. 1: Mit Wasser zugesetzt, verformt und aufgetrocknet.

Japanische Säureerde Nr. 2: In 10% Salzsäure eingetränkt, ca. 5 Std lang erhitzt, durch Dekantierung von Salzsäure getrennt mit Wasser gewaschen, bis das Spülabwasser neutral wird, und dann aufgetrocknet.

Japanische Säureerde Nr. 3: Mit 38% Salzsäure, wie oben beschrieben, behandelt.

Kupferoxyd: Marktbefindliches Kupferoxyd in Wasser aufgelöst, mit Ätznatronlauge behandelt: Nach Abspülen des gebildeten Hydroxyds erhitzt.

Zinkoxyd: Marktbefindliches Zinkoxyd behandelt, wie oben beschrieben.

Mischkatalysatoren:

Japanische Säureerde-Aluminiumoxyd (80 : 20), (70 : 30), (50 : 50), (30 : 70).

Japanische Säureerde-Zinkoxyd (90 : 10), (70 : 30).

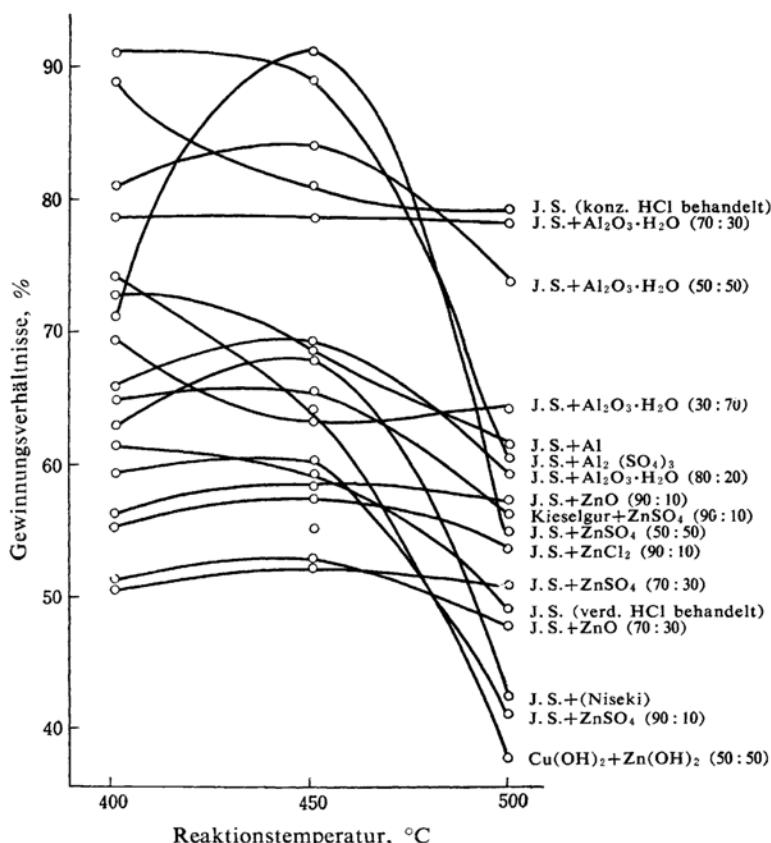


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und dem Gewinnungsverhältnisse der flüssigen Produkte.

J. S. : Japanische Säureerde

Japanische Säureerde-Zinkchlorid (90 : 10).
 Japanische Säureerde-Zinksulfat (90 : 10), (70 : 30), (50 : 50).
 Japanische Säureerde-Aluminiumsulfat (70 : 30).
 Japanische Säureerde-Magnesiumoxyd (70 : 30).
 Kieselgur-Zinksulfat (90 : 10).
 Kupferoxyd-Zinkoxyd (50 : 50).
 Die oben genannten Katalysatoren wurden zu Kugeln mit gleich grossem Durchmesser vorformt wie es beim Abbau von Kolophonium der Fall war, und in gleichförmige Reaktionsanlage eingefüllt, vorgeheizt und aktiviert.

Versuchsergebnisse und Beitrag darüber

Unter Verwendung gleichartiger Reaktionsvorrichtung wie bei vorher beschriebenem Kolophonium, wurde das rohe Kieferharz bei 400, 450 und 500°C Erhitzung gespalten. Gleichzeitig mit Bestimmung des Gesamtvolumens der dabei produzierten Gase, des prozentualen Gehaltes an Kohlendioxyd, Olefinen, Wasserstoff, Paraffinen u. s. w. wurden flüssige Produkte auf ihr Bildungsverhältnis geprüft, indem sie in zwei Franktionen von denselben von 85 bis 200°C und über 200°C eingeteilt wurden.

Aus diesen Werten wurde das Abbauverhältnis von rohem Kieferharz errechnet. Daraufhin wurde das Abbauvermögen der Katalysatoren miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind zum erleichterten Vergleich in Abb. 1 und 2 veranschaulicht. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde folgende Betrachtung gestellt. Es war der Zweck der Versuche, rohen Kieferharz dem katalytischen Abbau zu unterziehen und das Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt unterhalb von 200°C mit guter Ausbeute darzustellen. Aus diesem Standpunkt ist zu finden, dass, zwar mit einigen Ausnahmen, der Abbau bei 450°C das beste Ergebnis lieferte. Alle als Katalysatoren eingesetzten Stoffe ergaben mit Ausnahme von dem Gemisch des Kupferoxyds mit Zinkoxyd gute Resultaten, und zwar wurde die Ausbeute von durchschnittlich 35 bzw. 50% erhalten. Vor allem erwies sich das Gemisch der japanischen Säureerde mit Aluminiumoxyd (50 : 50) als das Beste. Die dreimalig kontinuierlich erfolgte Spaltung von je 100 g rohem Kieferharz bei 450°C wies für flüssige

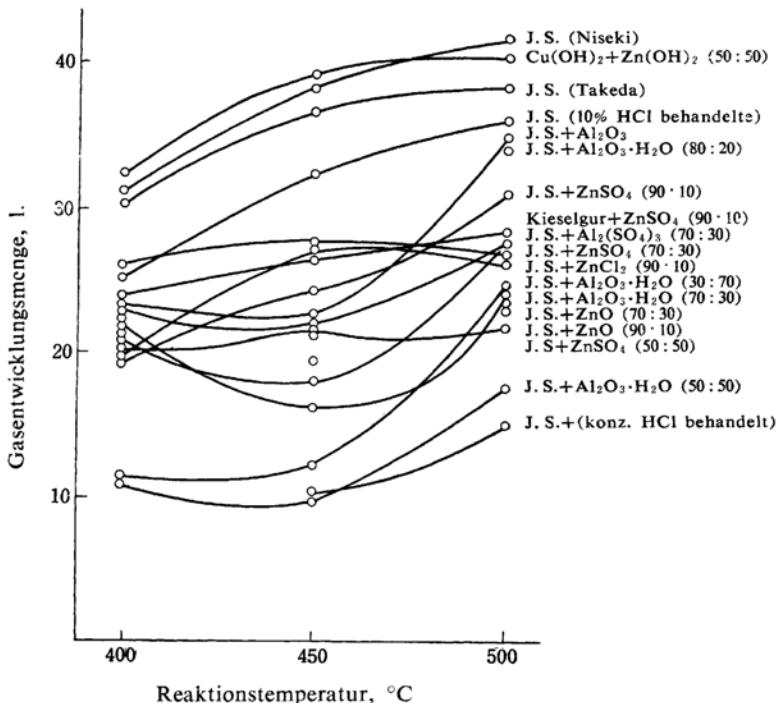


Abb. 2. Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und der Gasentwicklungsmaenge.
J. S.: japanische Säureerde

Produkte von niedrigem Siedepunkt die Ausbeute von 44.5, 58.8 und 65.4% jeweils auf. Dabei wurde ferner bei Beendigung der dritten Reaction die Anlagerung freien Kohlenstoffs auf dem Katalysator nur als 10 g verwogen.

Als der nächstbeste erwies sich die mit konz. Salzsäure behandelte japanische Säureerde. Der bei 400°C und 450°C dreimal fortgesetztem Abbau von je 500 g Ausgangsmaterial zeigte für niedrigsiedende flüssige Produkte einen Mittelwerte von 50% Ausbeute auf.

Demgegenübre wurde bei dem Mischkatalysator von japanischer Säureerde und Zinksulfat (50:50), japanischer Säureerde und Zinkoxyd (90:10) eine Durchschnittsausbeute von 45% erzielt, aber eine erhöhte Anlagerung freien Kohlenstoffs auf den katalysatoren wurde mit weniger Haltbarkeit ermittelt.

Anlagerung des Kohlenstoffs. — Messung der Anlagerung freien Kohlenstoffs auf 100 g Katalysator beim Abbau von 100 g Roh-Kieferharz ergab die Ergebnisse von Tabelle I. Aus diesen Ergebnissen ist klar geworden, dass bei Katalysatoren aus Aluminiumoxyd, vor allem bei japanische Säureerde und Aluminiumoxyd Gemisch, die geringste Anlagerung freien Kohlenstoffs mit der längsten Haltbarkeit zu

finden ist. Beim Gemisch der japanischen Säureerde mit Zinkchlorid wurde die höchste Anlagerung freien Kohlenstoffs mit dem Angriff des durch Abbau des Katalysators zu bildenden Chlors auf die Reaktionsanlage bestätigt, so dass dasselbe als katalysator unmöglich anzuwenden ist.

Haltbarkeit des Mischkatalysator aus japanischer Säureerde und Aluminiumoxyd. — Nach den obigen Untersuchungsergebnissen hat es sich herausgestellt, das der Mischkatalysator der japanischen Säureerde mit Aluminiumoxyd als Abbauskatalysator für rohes Kieferharz das geeignetste ist.

Die Prüfung der Haltbarkeit erfolgte in gleicher Vorrichtung wie es bei Kolophonium der Fall war; 178 g Mischkatalysator aus japanischer Säureerde und Aluminiumoxyd (70:30), 223 ccm nach Volumen, wurden ins Reaktionsrohr eingeschickt. Dadurch wurden 2 kg rohes Kieferharz mit 18 ccm/Std Raumgeschwindigkeit bei 450°C gespalten. Die Ergebnissen sind in Tabelle II verzeichnet. Nach diesen Versuchsergebnissen kann man wissen, dass sich die Ausbeute für niedrigsiedenden flüssigen Produkten bei Auftragung von 500 g rohes Kieferharz als maximal erweist. Von

TABELLE I. ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN KATALYSATOREN UND KOHLENSTOFFANLAGERUNGSMENGE

Katalysatoren		A	B	C	D
Japanische Säureerde		—	450	400	1.7
J. Säureerde (mit 38% HCl behandelt)		—	500	400	0.9
" "		—	500	500	1.0
J. Säureerde	Aluminumoxyd	70 : 30	450	300	1.0
" "	"	80 : 20	450	300	0.6
" "	"	50 : 50	450	300	1.0
" "	"	30 : 70	450	300	1.0
" "	"	30 : 70	450	600	1.0
" "	Zinkoxyd	90 : 10	450	200	9.0
" "	"	90 : 10	500	200	9.0
" "	"	70 : 30	450	500	3.0
" "	Zinkchlorid	90 : 10	450	150	18.0
" "	"	90 : 10	400	150	20.0
" "	Aluminiumsulfat	70 : 30	450	400	1.0
" "	Zinksulfat	70 : 30	500	400	3.3
" "	"	50 : 50	450	300	6.0
" "	Zinkoxyd	50 : 50	400	400	2.9
" "	"	50 : 50	500	400	2.6

A : Mischverhältnis

B : Reaktionstemperatur, °C

C : Einsatz des Ausgangsmaterials, g

D : Kohlenstoffanlagerung (g) bezogen auf 100 g Einsatz des Ausgangsmaterials.

TABELLE II. VERÄNDERUNGSZUSTAND DER GEWINNUNGSVERHÄLTNISSE DER ABBAUPRODUKTE AUS ROHEM KIEFERHARZ BEI KONTINUIERLICHEN EINSATZ MIT MISCHKATALYSATOR, JAPANISCHE SÄUREERDE-ALUMINUMOXYD (70 : 30) BEI 45°C

A g	B Std	flüssige Produkte		gasförmige Produkte			
		Sdp. bis 200°C %	Sdp. bis 200°C %	C l	D %	E %	F %
100	6	37.5	28.2	16.7	14.6	13.3	53.1
200	12	37.0	28.5	18.8	15.2	14.4	47.6
300	18	41.2	29.5	24.9	15.8	12.1	47.4
400	24	43.2	32.6	19.4	14.4	12.2	52.3
500	30	45.5	33.2	20.8	12.6	12.8	60.1
600	36	35.5	43.4	21.3	13.2	11.9	58.8
700	42	32.1	45.1	21.5	14.4	13.1	55.1
800	48	27.3	40.6	19.5	15.6	13.8	53.9
900	54	25.8	38.4	18.8	15.1	11.9	58.2
1000	60	25.9	39.2	18.3	14.1	14.6	54.4
1100	66	25.3	44.1	20.2	14.7	14.1	55.8
1200	72	23.8	40.8	18.2	12.8	11.7	53.9
1300	78	23.9	39.8	17.6	13.1	13.5	55.2
1400	84	22.5	42.5	17.2	12.6	15.3	59.4
1500	90	23.9	38.6	19.4	13.8	11.8	61.2
1600	96	22.4	34.5	16.2	10.1	13.2	60.8
1700	102	23.1	38.2	16.4	13.5	13.7	55.7
1800	108	20.1	34.6	17.3	13.7	13.9	53.5
1900	114	16.3	29.8	14.8	15.1	11.6	47.7
2000	120	17.4	30.6	17.2	12.6	13.3	49.2

A : Abtröpfelungsmenge des rohen Kieferharzes

B : Reaktionsdauer

C : Entwicklungsvolumen

D : CO₂

E : Olefine

F : Diverse Gase

dem erreichten fertigen Abbau des 900 g Roh-Kieferharzes an weist nunmehr der Abbau ein ungefähr konstantes Bild auf. Aber nachher verschlechtert sich der Abbau selbst. Es erweist sich endlich die Ausbeute von den flüssigen Produkten mit niedrigem Siedepunkt als 30%. Die während dieses ganzen kontinuierlichen Abbaus auf den Katalysatoren angelagerte Menge des freien Kohlenstoffs betrug nur 84 g.

Bestandteile der flüssigen Produkte. — Das rohe Kieferharz ist als Kolophonium mit Terpenen-Zusatz zu betrachten. Bei den durch den katalytischen Abbau hergestellten Produkten zeigt das Kolophonium keinen grösseren Unterschied von dem rohen Kieferharz. Insbesondere bei Abbau bei einer hohen Temperatur über 400°C können die meisten Terpenen mit grosser Möglichkeit in gasige Substanzen umgewandelt werden. Dieser Umstand ist leicht einzusehen, wenn man die gebildete Gasmenge bei dem 450°C kontinuierlichen Kolophonium-Abbau unter Verwendung der Kieselgur als Katalysator und dieselbe von der gleicherweise erfolgten Roh-Kieferharzpaltung bei 450°C vergleicht.

Die Untersuchung der durch Abbau des rohen Kieferharzes dargestellten flüssigen Produkte stellte Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Pseudocumol, *p*-Cymol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Reten fest. Es waren also gleiche Ergebnisse wie bei dem bereits beschriebenen Kolophonium.

Als gasförmige Produkte wurde Wasserstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Olefine festgestellt. Aber die chemische Zusammensetzung der Olefine wurde nicht geforscht.

Zusammenfassung

Für kontinuierliche Gewinnung der flüssigen Produkte von niedrigem Siedepunkte durch den katalytischen Abbau des rohen Kieferharzes hat sich das Verfahren mit den Mischkatalysator aus der japanischen Säureerde und Aluminiumoxyd anzuwenden als das Erfolgreichste erwiesen.

Die Reaktionstemperatur wird am besten 450°C gewählt, wie es bei Kolophonium der Fall war. Es ist interessant, dass die Kieselgur, die sich bei Kolophonium bewährt hat, bei dem rohen Kieferharz nicht so sehr gute Ergebnisse dargebracht hat. Es wurde erkannt, dass es sich bei den Abbauprodukten bestandteilmässig fast um die gleichen Verbindungen wie bei dem Kolophonium.

Zum Schluss sei es noch bemerkt, dass die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Eiichi Funakubo an der Technischen Fakultät der Universität zu Osaka durchgeführt wurde.

*Chemisches Institut der
Technischen Fakultät der
Universität zu Osaka
Miyakojima-ku, Osaka*