

Forschung über die katalytische Entwässerung des Isoamylalkohols. I.

Von Akira MITSUTOMI

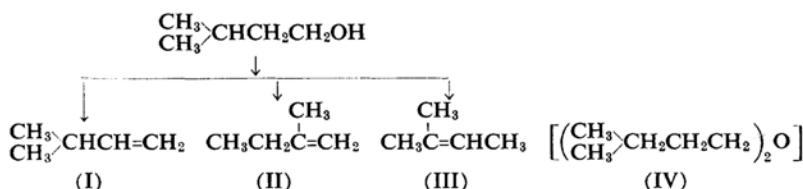
(Eingegangen am 26. September, 1960)

Die Gewinnung der Olefine durch Entwässerung des Isoamylalkohols geschieht entweder nach dem sogenannten „Flüssigkeits- oder Gasphase-verfahren“. Bei dem erst genannten Flüssigkeitsverfahren liefert Isoamylalkohol in der unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure unterhalb von 100°C erfolgenden Entwässerung Amylen in 15~18%iger Ausbeute sowie Isoamyläther in ca. 27%iger Ausbeute, wie die

Arbeiten von Norris und Reuter¹⁾, und von Cramer und Cambell²⁾ klar zeigen. Die hier entstehenden Amylene sind zwar nach ihrem Siedepunkt, 32~42°C, als ein Gemisch aus Methyläthyläthylen und Trimethyläthylen

1) J. P. Norris und R. Reuter, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2624 (1927).

2) P. I. Cramer und J. M. Campbell, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 234 (1937).



anzunehmen, sie sind aber auf das Mischverhältnis, die chemischen Zusammensetzung noch nicht geprüft.

Abgesehen von der Diskontinuitätlichkeit von diesem Verfahren, kann es wenn auch nur für Olefine-Herstellung als geeignet nicht angesprochen werden. Aus dem Standpunkt, für die industrielle Produktion das kontinuierlich arbeitende Gasphase-Verfahren technisch fertigzubringen, hat der Verfasser diese Forschung durchgeführt.

Ipatiew³⁾ berichtet für das Gasphase-Verfahren, dass man durch Zuführung des Isoamylalkohols durch das bei 540°C vorher erhitzte mit Aluminiumoxyd gefüllte Eisenrohr ein Gemisch des Isopropyläthylens (I) mit kleiner Menge Methyläthyläthylen (II) und Trimethyläthylen (III) erhält, ohne dabei aber Isoamyläther (IV) festzustellen.

Ipatiew⁴⁾ hat ferner bei der Prüfung der Isomerisation von Isopropyläthylen erkannt, dass bei Abwesenheit von Katalysatoren diese Isomerisation auch bei Erhitzung bis zu 400, 500 und 540°C immer ausbleibt, während bei Anwesenheit von Aluminiumoxyd als Katalysator bereits im Bereich von 450~535°C das Isopropyläthylen ca. 50~60% zu Trimethyläthylen isomerisiert wird. In der Gegenwart von Kieselgur wird es ca. 20%.

Auch Adams, Kamm und Marvel⁵⁾ haben berichtet, dass durch Entwässerung des Isoamylalkohols bei 500~540°C unter Anwendung des Aluminiumoxyds und Bimssteins als Katalysator Isopropyläthylen mit 70~80%iger Ausbeute dargestellt werden konnte, ohne aber Trimethyläthylen bilden zu lassen.

Nach Norris und Reuter⁶⁾ bildet sich nur Isopropyläthylen, wenn Isoamylalkohol durch Aluminiumoxyd als Katalysator bei 375~400°C entwässert wird, und das wird erst nach Erhitzung bei 375~450°C in der Gegenwart von Aluminiumsulfat als Katalysator nur um 45% zu Trimethyläthylen isomerisiert, während beim Vorhandensein der Phosphorsäure als Katalysator die genannte Isomerisation des Isopropyläthylens bei 450°C absolut ausbleibt und erst bei 500°C nur um 15~29% eintritt.

Es ist zwar von Kashima⁷⁾ angegeben, dass aus *n*-Amylalkohol bei Anwendung der japanischen Säureerde als Katalysator *n*-Amylen und *n*-Amyläther dargestellt wurden. Aber von der Stellung der Doppelbindung von diesem *n*-Amylen ist keineswegs erwähnt. Fujita⁸⁾ hat unter Erhitzung des mit Aktivkohle gefüllten Kupferrohrs bei 320~340°C ein Gemisch aus Isoamylalkohol und Wasser hindurchgezogen, und ausser Isobutylen und Isopropyläthylen noch die Bildung von Isoamyläther, Isobutan, Isovaleraldehyd und Isovalersäure ermittelt.

Es muss von den oben genannten Arbeiten überhaupt gesagt werden, dass sie mit Ausnahme von Fujita die Trennung der Reaktionsprodukte und deren Ermittlung sehr ungründlich behandelten und weiterer eingehender Prüfung bedürfen.

Die Olefine, der Gegenstand der Arbeiten, die durch Entwässerung der niedrigen Alkohole gebildet werden, haben einander sehr naheliegende Siedepunkte, so dass die Trennung der einzelnen Olefine mit grösseren Schwierigkeiten verbunden sind. Üblicherweise wird das Gemisch unter Benutzung des unterschiedlichen Löslichkeitsgrades gegenüber 60%iger Schwefelsäure getrennt. Mit solch einer Methode können die einzelnen Olefine in ihrem primären Zustande keineswegs alle voneinander getrennt werden. Solche in verhältnismässig geringer Menge vorhandenen Olefine können als reiner Verlust weder erfasst noch rein dargestellt werden.

Ferner kann als für diese Arbeiten überhaupt gemeinsamer Nachteil angesprochen werden, dass ausgerechnet die Frage immer noch offengelassen ist, nämlich welche Typen Katalysatoren geeignet sind, um gewisse Typen Olefine durch Entwässerung von Alkohol zu gewinnen.

Dieser Umstand kommt selbstverständlich daher, dass, wie bereits beschrieben, die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und des Mischverhältnisses von den Reaktionsprodukten äusserst unbeachtet behandelt ist. Der Verfasser hat die unentbehrlichen Bedingungen bestimmt, Trimethyläthylen durch das Gasphase-Verfahren kontinuierlich herzustellen, und den Reaktionsmechanismus geklärt.

3) W. I. Ipatiew, *Ber.*, 36, 2000 (1903).

4) W. I. Ipatiew, *ebenda*, 36, 2003 (1903).

5) R. Adams, O. Kamm und C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1950 (1918).

6) J. F. Norris and R. Reuter, *ebenda*, 49, 2627 (1927).

7) K. Kashima, *Dieses Bulletin*, 4, 177 (1929).

8) Y. Fujita, *ebenda*, 9, 11 (1934).

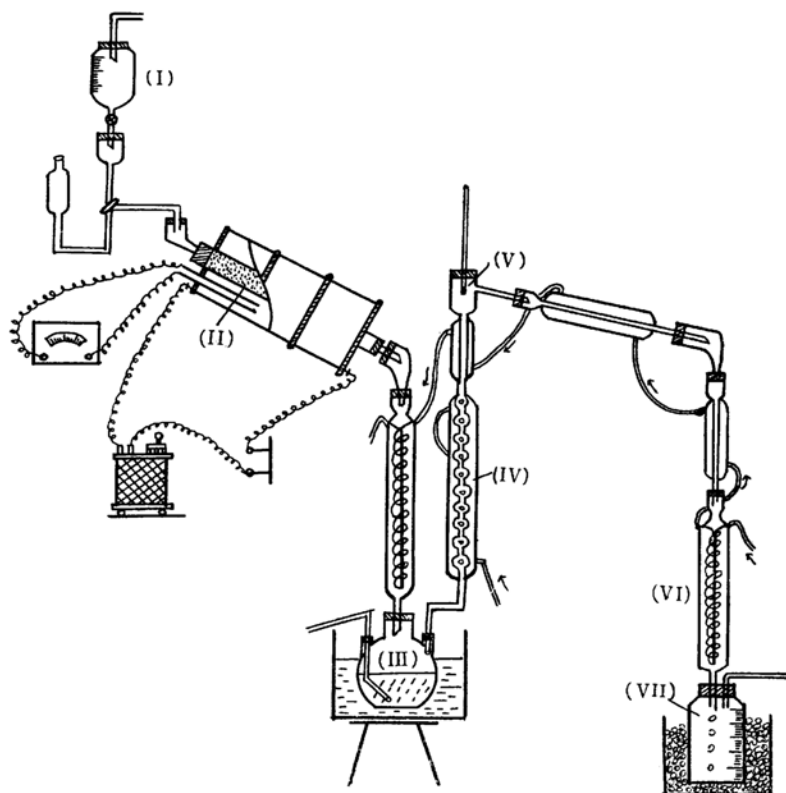


Abb. 1. Experimentelle Vorrichtung.

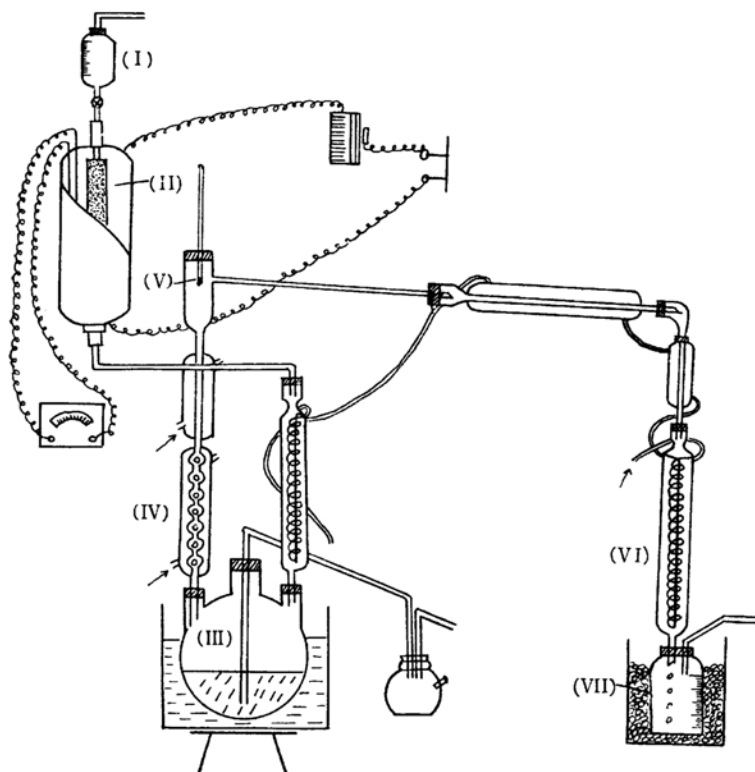


Abb. 2. Experimentelle Vorrichtung.

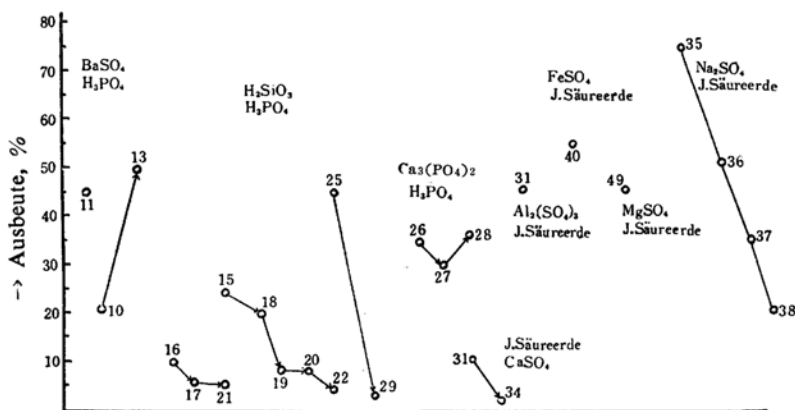


Abb. 3. Vergleich der Ausbeute von der vierten Fraktion bei verschiedenen Katalysatoren.

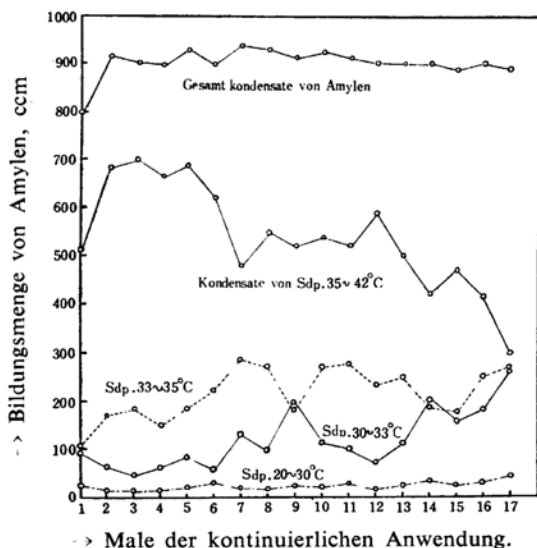


Abb. 4

Aggregateinheit Nr. 1
 Versuchsreihennummer 59~75
 Dauer der kontinuierlichen Anwendung 186 Std.

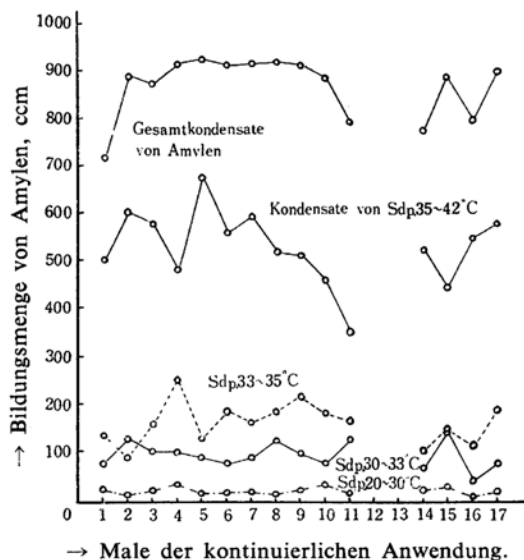


Abb. 5

Aggregateinheit Nr. 3
 Versuchsreihennummer 80~90

Aggregateinheit Nr. 2
 Versuchsreihennummer 76~79

Zu diesem Zweck wurden die Hochfeindestillation, Fluoreszenz Indikator Adsorptionsanalyse, Infrarot Spektrographie sowie Gas-Chromatographie herangezogen.

Beschreibung der Versuche

Die beiden Vorrichtungen, einmal die horizontale Type, andersmal die vertikale Type, wurden für Entwässerung von Isoamylalkohol nach dem Gasphase-Verfahren verwendet, mit aber annähernd gleichen Ergebnissen. Das Ausgangsmaterial, Isoamylalkohol, tritt tropfenweise in gewissen Zeitabständen von dem kalibrierten Behälter ins Reaktionsrohr aus. In dem Reaktionsrohr sind die in Korngröße vereinheitlichten Katalysatoren eingepackt und von Aussern her elektrisch geheizt. Die durch

Reaktion zu bildenden Olefine und weitere gasförmige Substanzen wandern über den Kühler in den Behälter ein. Dieser Behälter liegt in dem Wasserbad und bleibt unterhalb von 100°C.

Das unveränderte Isoamylalkohol verbleiben in dem Behälter, während die Olefine mit niedrigem Siedepunkte allein durch den Kühler hinaufsteigen, in den Kühler, wo sie stark abgekühlt werden, und die Vorlage aufgesammelt werden.

Die Kondensate werden nach Feindestillation in 4 Fraktionen eingeteilt: 20~30°C, 30~33°C, 33~35°C, 35~42°C.

Die vierte Fraktion bestehen hauptsächlich aus Trimethyläthylen. Anhand deren prozentualen Ausbeute wurde das katalysatorische Vermögen beurteilt.

Als Katalysatoren wurden 15 folgende Substanzen in verschiedenen Kombinationen eingesetzt: Al_2O_3 ,

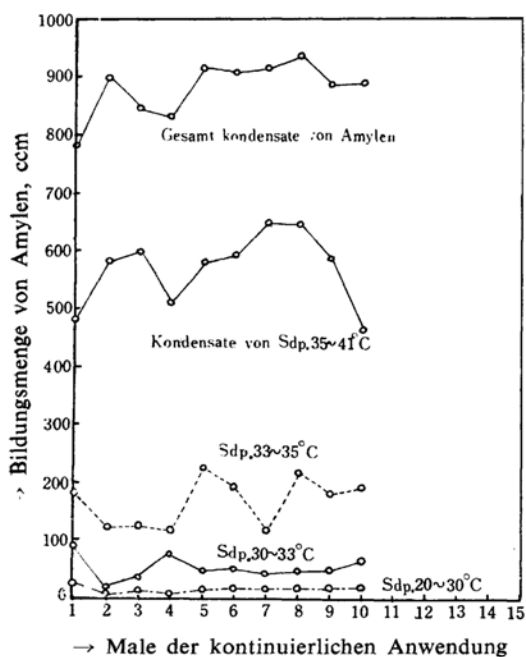


Abb. 6

Aggregateinheit Nr. 4
Versuchsreihennummer 91~100

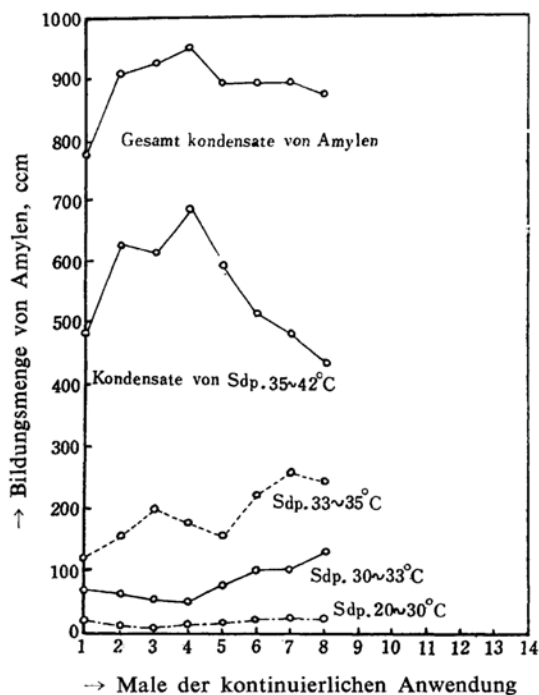


Abb. 7

Aggregateinheit Nr. 5
Versuchsreihennummer 101~108

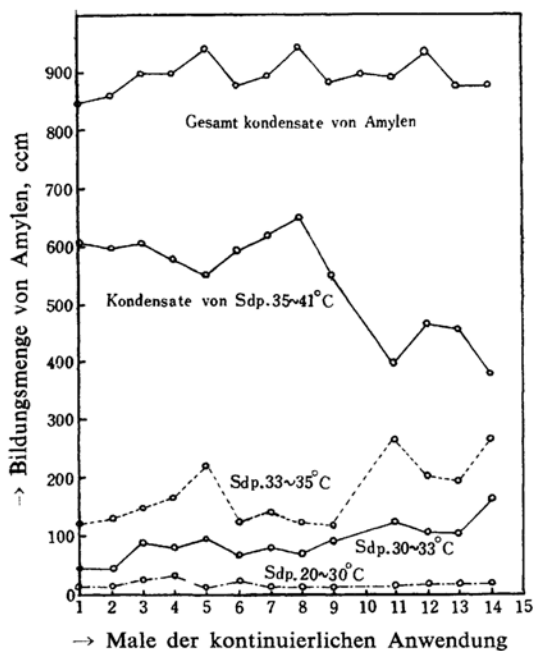


Abb. 8

Aggregateinheit Nr. 6
Versuchsreihennummer 109~122

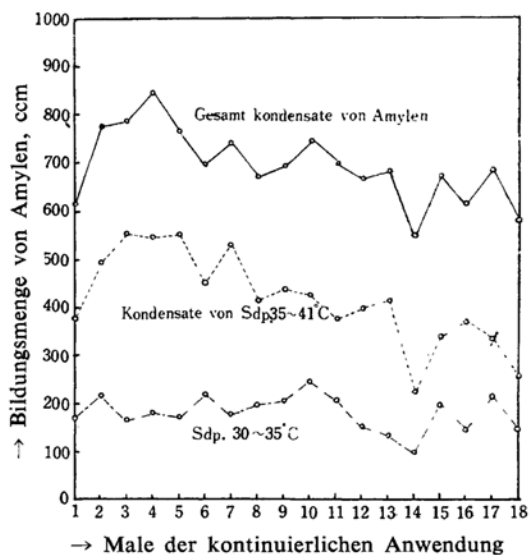


Abb. 9

Aggregateinheit Nr. 7
Versuchsreihennummer 123~140
Dauer der kontinuierlichen Anwendung 220 Std.

BaSO₄, H₃PO₄, H₂SiO₃, ZnSO₄, FeSO₄, MgSO₄, ZnCl₂, Ca₃(PO₄)₂, Al₂(SO₄)₃, CaSO₄, Na₂SO₄, KHSO₄, Stärke, japanische Säureerde.

Der Katalysator wurde in geeignetem Verhältnis gemischt, mit etwas Wasser zugesetzt, angeteigt, in geeignete Korngrösse verformt, zuerst bei 60°C für 2 Std, dann bei 120°C für 1 Std erhitzt und aufgetrocknet.

Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse liessen folgenden Schluss ziehen: Bei dem Aluminiumoxyd als Katalysator zeigte sich die Gesamtmenge von den dritten und vierten Fraktionen nur als 5.5%, ausserdem dieselbe von den Ersten und Zweiten auch als 27%. Unter allen Umständen war Aluminiumoxyd als Katalysator für vorliegenden Versuch unbrauchbar.

Die Resultaten beim Einsatz anderer Katalysatoren sind in Tabelle I aufgezeichnet.

Die Tabelle I umfasst die beiden extremen Ausbeute, nämlich des Maximum und Minimum an der Ausbeute von der vierten Fraktion, die beim gleichen, mehr als zweimal kontinuierlich eingesetzten Mischkatalysator erhalten wurde. Die in der Tabelle I angegebenen Versuchsnummer sind identisch mit denselben in der Tabelle II. In der Tabelle II weisen sie die Beschreibung der verwendeten Reaktionsröhre auf.

Kurz gefasst, ist der Aluminiumoxyd-Katalysator für Fabrikation des Trimethyläthylens ungeeignet. Wenn daher solche Katalysatoren, die über 50%ige Ausbeute des Trimethyläthylens erzielen lassen, aus Tabelle I gesucht werden, können Mischkatalysatoren aus Kie-

selsäure und Phosphorsäure, aus Natriumsulfat, Eisensulfat oder Magnesiumsulfat mit jeweiligem Zusatz von japanischer Säureerde gefunden werden. Besonders beim Natriumsulfat ist durch Reaktion bei 400°C die Ausbeute von 72% an Trimethyläthylen erzielbar. Die genannte Ausbeute gilt aber nur für das erste Mal. Bei kontinuierlichen Reaktionen vermindert sich diese in einer fortwährenden Abschwächung wie 72.0→53.0→36.5→20.0%.

Auch der Mischkatalysator aus Kieselsäure und Phosphorsäure wies anfangs 55%ige Ausbeute auf, sank aber nach viermaliger kontinuierlicher Anwendung auf 5.5%ige Ausbeute ab. Bei anderen Katalysatoren blieb es fast gleich. Nach 70 bzw. 120 Std kontinuierlicher Anwendung ist das Entwässerungs- und Isomerisationsvermögen fast restlos verlorengegangen, somit sind alle für vorliegenden Versuch vollkommen ungeeignet.

Daher hat der Verfasser zwei Reaktionsröhre in Serie gestellt. In dem ersten Reaktionsrohr soll hauptsächlich die Entwässerung erfolgen, während in dem zweiten die Isomerisation gefördert wird, um die Ausbeute von Trimethyläthylens steigen zu lassen. Mit dieser Absicht wurden die Versuche unter Einsatz verschiedener Katalysatoren angestellt. Die Reaktionstemperatur betrug im ersten Reaktionsrohr 350~450°C und im zweiten 275~320°C. Auch in diesem Fall vermindert sich die Ausbeute an Trimethyläthylens mit Vermehrung der kontinuierlichen Reaktionsmale, um endlich bei dem fünften Mal bis auf 20.0% abzusinken, wie die Tabelle III klar anzeigt.

Die Versuchsergebnisse, die in Tabelle III

TABELLE I. BEZIEHUNG ZWISCHEN KATALYSATORENSORTEN UND AUSBEUTE AN TRIMETHYLÄTHYLEN

Mischkatalysatoren		Ausbeute an vierten Fraktion			
Basis-Substanz	Zusatz	min. Werte		max. Werte	
		Versuchs Nr.	%	Versuchs Nr.	%
BaSO ₄	H ₃ PO ₄	12	6.0	13	45.0
H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	21	5.5	24	55.5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	H ₃ PO ₄	27	30.0	28	37.5
CaSO ₄	J. S. ^{a)}	34	9.5	31	42.0
Al ₂ (SO ₄) ₃	J. S.	—	—	30	44.5
Na ₂ SO ₄	J. S.	38	20.0	35	72.0
KHSO ₄	J. S.	—	—	39	30.0
FeSO ₄	J. S.	—	—	40	56.0
MgSO ₄	J. S.	—	—	41	50.0

a) J. S.: Japanische Säureerde.

TABELLE II. BEZIEHUNG ZWISCHEN GRÖSSE DER REAKTIONSRÖHRE UND VERSUCHSREIHE NUMMERN

Grösse des Reaktionsröhre		Material	Versuchsreihe Nummer
Durchmesser	5 cm	Eisen	13, 24, 30, 34, 35, 38, 39
Länge	54 cm		
Durchmesser	3.4 cm	Silica	12, 21, 27, 28, 31, 40, 41
Länge	62.5 cm		

TABELLE III. AUSBEUTE AN DER VIERTEN FRAKTION BEI ANORDNUNG DER ZWEIEN REAKTIONSRÖHRE IN SERIE

Inhalt des Mischkatalysators		Ausbeute an der vierten Fraktion			
das erste Reaktionsrohr	das zweite Reaktionsrohr	min. Werte		max. Werte	
		Versuchs Nr.	%	Versuchs Nr.	%
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	47	20.0	44	67.5
Na_2SO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	58	20.0	51	72.0
FeSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	—	—	56	56.0
MgSO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	—	—	57	50.0

TABELLE IV. BEZIEHUNG ZWISCHEN MALENANZAHL DER KONTINUIERLICHEN ANWENDUNG UND DER AUSBEUTE DER FLÜSSIGEN PRODUKTE UND DES TRIMETHYLÄTHYLENS

Reaktionstemp. °C	450	420~450	450	450	450	450	450	450	450	445
Abtropfelmengende von Alkohol, ccm/Std	100	100	90	80	80	100	100	100	100	200
Male der kontinuierlichen Anwendung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gesamtausbeute der Amylen, vol. %	80.0	92.0	92.0	91.0	93.0	91.0	94.0	94.0	93.0	94.0
Ausbeute des Trimethyläthylens, vol. %	52.5	66.0	69.0	65.8	67.5	63.5	48.0	55.0	52.0	53.9
Unverwandelter Alkohol, vol. %	6	3.5	2.5	1.5	2.0	2.0	1.0	2.0	2.5	2.0

TABELLE V. BEZIEHUNG ZWISCHEN DEN EINSATZBEDINGUNGEN UND DEN GRÖßENORDNUNGEN DER REAKTIONSRÖHRE

Nummer des Reaktionsrohrs	Durchmesser cm	Länge cm	Material	Versuchsreihe- nummer	kontinuierliche Anwendung			Durchschnittsausbeute von Gesamt- amylen vol. %	Fraktion von Sdp. 35~41°C vol. %
					Male	Dauer	Std		
1	3.4	62.5	Eisen	1	17	170		90.8	54.9
2	3.4	62.5	"	2	4	40		82.1	53.1
3	3.4	62.5	"	3	11	110		86.8	51.2
4	5.0	54.0	"	4	10	100		88.9	56.3
5	3.4	62.5	"	5	10	100		88.3	56.5

verzeichnet sind, zeigten, dass die Haltbarkeit des Vermögens arm und somit für kontinuierliche Reaktion ungeeignet ist.

Der Mischkatalysator aus Zinksulfat und japanischer Säureerde zeigte im Unterschied von den anderen in der Ausbeute von Trimethyläthylen bei der ersten Anwendung 52.5%, und die der Zweiten noch eine Höhe von 66%, also deutete auf Möglichkeit einer kontinuierlichen Anwendung an. Daher wurden 64 Male Versuche angestellt, womit endlich festgestellt wurde, dass diesser Katalysator für Entwässerung und Isomerisation des Isoamylalkohols zur hochprozentigen Gewinnung des Trimethyläthylens fabrikatorisch sehr geeignet ist. Der Auszug aus den zahlreichen Versuchsergebnissen wird zum Beispiel in Tabelle IV gegeben.

Wenn also mit dem in Tabelle V bezeichneten Reaktionsrohr Nr. 1 Isoamylalkohol 1000 ccm bei 420~450°C reagiert wird, beträgt die Ausbeute des Trimethyläthylens auch nach 10-maliger kontinuierlicher Anwendung ein- und desselben Katalysators stets über 50%, mit

nur geringfügiger Nebenbildung von Isopropyläthylen und Methyläthyläthylen.

Dies liefert den Beweis dafür, dass der Zinksulfat-Katalysator zu dem Zweck des Verfassers befriedigenderweise vorzüglich ist. Dieser Umstand ist auch bei 52 Male, unter Einsatz der Reaktionsröhrennummer 2, 3, 4 und 5 klar feststellbar.

Um diejenigen Ergebnisse handelt es sich bei den Versuchen Nr. 1—5. Tabelle V zeigt eine zum Vergleich derer zusammengefasste Aufstellung.

Es sei noch hinzugefügt, dass die Ausbeute an Trimethyläthylen in solcher Versuche fast die Gleichen wie in Tabelle IV sind und somit hier fortgelassen wurden.

Zusammenfassung

Die Methode, die hauptsächlich aus Trimethyläthylen bestehenden Olefine aus Isoamylalkohol nach dem Gasphase-Verfahren zu gewinnen, wurde ausgearbeitet. Nach der Feststellung, dass der von Ipatiew vorgeschlagene Katalysator, Aluminiumoxyd, zu diesem

Zweck ungeeignet ist, wurden verschiedene Katalysatoren, auf ihr Vermögen, Trimethyläthylen zu liefern, untersucht, mit dem Ergebnis, dass ein Gemisch des Zinksulfat es mit der japanischen Säureerde das beste Vermögen besitzt. Ihre Eignung wurde nach weiterer Forschung unter Modifizierung der Bedingungen ermittelt.

Zum Schluss sei noch davon erwähnt, dass die vorliegende Arbeit der Leitung von Herrn Professor Dr. Eiichi Funakubo an der Technischen Fakultät der Universität zu Osaka verdankt ist.

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