

*Forschung über die katalytische Entwässerung des Isoamylalkohols.*  
*II. Prüfung der Bedingungen für kontinuierliche*  
*Dehydratisierung bei Zinksulfat-Katalysator*

Von Akira MITSUTOMI

(Eingegangen am 26. September, 1960)

Der Verfasser hat bereits in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> betont, dass für kontinuierliche Fabrikation der hauptsächlich aus Trimethyläthylen bestehenden Olefinen, ausgehend von Isoamylalkohol, der Zinksulfat-Katalysator das beste Vermögen besitzt.

Um die Entwässerung und Isomerisation beim Einsatz dieses Katalysators genauer zu forschen und unter Anwendung der labormässig grösstmöglichen Apparatur die geeigneten Bedingungen für Olefin-Produktion zu ermitteln, wurden folgende Reihen Versuche gestellt.

**Beschreibung der Versuche**

**Zubereitung der Katalysatoren.** — Es wurden kristallines Zinksulfat und japanische Säureerde gut vermischt, mit Zusätze von etwas Wasser genügend angeteigt, in passende Korngrösse verarbeitet, zuerst bei 60°C 2 Std, dann bei 120°C 1 Std erhitzt und abgetrocknet. Die Erhitzungsgewichtsabnahme u. s. w. stehen in Tabelle I.

Es wurden von den Katalysatoren 3 Sorten, nämlich Nr. 1, 2 und 3, wie in Tabelle II angegeben, präpariert und auf katalysatorisches Vermögen, Haltbarkeit u. s. w. geprüft.

Für Reaktionsröhre wurden die Eiserne verwendet. Die einzelnen Grössen, die Versuchsnummern, wobei die Betreffenden eingesetzt wurden, und weitere Angaben sind in Tabelle III verzeichnet.

**Versuchsmethode.** — Mittelgrosse und grosse Reaktionsröhre, deren Grössenordnung bereits in Tabelle III angegeben ist, wurden in gleicher Weise aufgestellt wie in der I. Mitteilung. Drein wurden unter Variierung der Temperaturen 1000 ccm Iso-

amylalkohol eingeschickt, wasserabgespaltet, isomerisiert und die Produkte, eingeteilt in 3 folgenden Fraktionen, und die Ausbeute wurde geprüft: bis 30°C, 30~35°C, 35~41°C.

Indem andererseits mit 1000 ccm Isoamylalkohol als einmaliger Einschickung ein und derselbe Katalysator kontinuierlich angewandt wurde, wurde derselbe unter Beobachtung der Änderungen von Ausbeute auf seine Haltbarkeit geprüft.

Ferner wurden unter folgendem Grundsatz Versuche angestellt: (I) Bei Versuchsreihennummer 1 bis 6 wurde unterm Einsatz der mittelgrossen Reaktionsröhre bei Einhaltung der Temperatur zu ca. 398~540°C der Katalysator Nr. 1 auf das Vermögen geprüft. (II) Bei Versuchsreihennummer 7 bis 9 wurde unterm Einsatz der Reaktionsröhre mit etwas grösserem Durchmesser bei ca. 380~451°C Reaktionstemperatur der Katalysator Nr. 1 geprüft. (III) Bei Versuchsreihennummer 10 bis 12 wurde der Katalysator Nr. 1 bei Absenkung der Reaktionstemperatur auf 320~410°C auf das Vermögen geprüft. (IV) Bei Versuchsreihennummer 16~18 wurde der Katalysator Nr. 2 und bei denen 13~15 derselbe Nr. 3 auf das Vermögen geprüft. (V) Unter dem Einsatz des labormässig zulässigen möglichst grossen Reaktionsrohrs wurde der Katalysator Nr. 1 auf das Vermögen geprüft. Unter variierten Temperaturen wurden 96 Male Versuche angestellt. (VI) Mit gleichgrossen Reaktionsrohr wie oben wurde der Katalysator Nr. 2 geprüft. Es waren die Versuchsreihe Nr. 16~18.

**Versuchsergebnisse**

Unter Einhaltung der gleichen Bedingungen mit Ausnahme der Reaktionstemperatur wurden unabhängig voneinander 290 Male Experimente durchgeführt, indem ein neuer Katalysator

1) A. Mitsutomi, This Bulletin, 34, 1518 (1961).

TABELLE I. GEWICHTSABNAHME DER KATALYSATOREN NACH ERHITZUNG

	Gewicht g	Kornzahl	Gewicht g	Kornzahl	Gewicht g	Kornzahl
Vor Trocknen	10	37	50	186	100	302
Nach Trocknen	6	37	29.6	186	58	302
Erhitzungsgewichtsabnahme	4	37	20.4	186	42	302
Durchschnittsgewicht eines Korns	0.4		0.592		0.58	
Durchschnittsdurchmesser eines Korns, mm	6.4		6.4		6.4	

TABELLE II. ZUSAMMENSETZUNG DER KATALYSATOREN UND VERSUCHAREIHENNUMMERN

Sorten	Katalysator Zusammensetzung			Reaktionsrohr	
	Zinksulfat	Japanische Säureerde	Zusatz	Mittelgrosses Versuchsnummer	Grosses Versuchsnummer
Nr. 1	30	70	H <sub>2</sub> O	1~9	10~12
Nr. 2	50	50	H <sub>2</sub> O		16~18
Nr. 3	30	70	NH <sub>4</sub> OH	13~15	

TABELLE III. REAKTIONSRÖHRGRÖSSE UND VERSUCHSREIHENNUMMERN

Reaktionsrohr		Einfüllungs- volumen cm <sup>3</sup>	Katalysatoren		Versuchs- nummer	Reaktions- temperatur °C
Durchmesser cm	Länge cm		Sorten	Einpackungs- menge kg		
5.2	56	1560	Nr. 1	1.156	1~6	398~540
2.9	65	1560	Nr. 1	1.156	7~9	380~451
2.9	56	1560	Nr. 3	1.170	13~15	380~450
5.1	122	2512	Nr. 1	1.86	10~12	320~410
5.1	122	2512	Nr. 2	1.93	16~18	300~370

TABELLE IV. FABRIKATIONSERGEBNIS VON AMYLEN NACH DEM GASPHASE-VERFAHREN

Versuchs- reihen- nummer	Reaktions- temperatur, °C	Ausbeute, vol. %				unver- wandelter Alkohol, Vol. %
		Gesamte Amylene	Fraktion von			
			bis 30°	30~35°	35~41°	
1	455~511	68.0	0	22.0	66.1	1.8
2	450~540	67.0	0	26.4	62.8	3.5
3	450~499	76.0	0	22.1	70.2	2.2
4	410~450	62.0	0	27.2	57.0	3.0
5	400~450	78.0	0	28.3	63.5	4.0
6	398~451	84.0	0	27.3	63.8	2.5
7	400~445	74.0	0	19.8	69.6	2.1
8	380~449	78.0	0	29.0	57.0	3.5
9	380~450	71.0	0	28.2	57.9	4.2
13	390~430	82.0	3.8	30.3	57.8	16.7
14	380~430	84.0	2.1	30.5	59.5	8.8
15	380~450	84.0	2.4	31.3	59.2	7.5
10	350~410	70.0	6.3	23.5	69.0	9.0
11	320~400	78.0	0.8	21.6	73.0	17.5
16	300~345	78.0	1.9	13.1	73.0	12.5
17	300~350	70.0	1.1	15.2	72.0	12.0
18	300~370	80.0	1.5	16.0	72.5	19.0
12	320~390	81.0	1.1	22.3	74.0	6.4

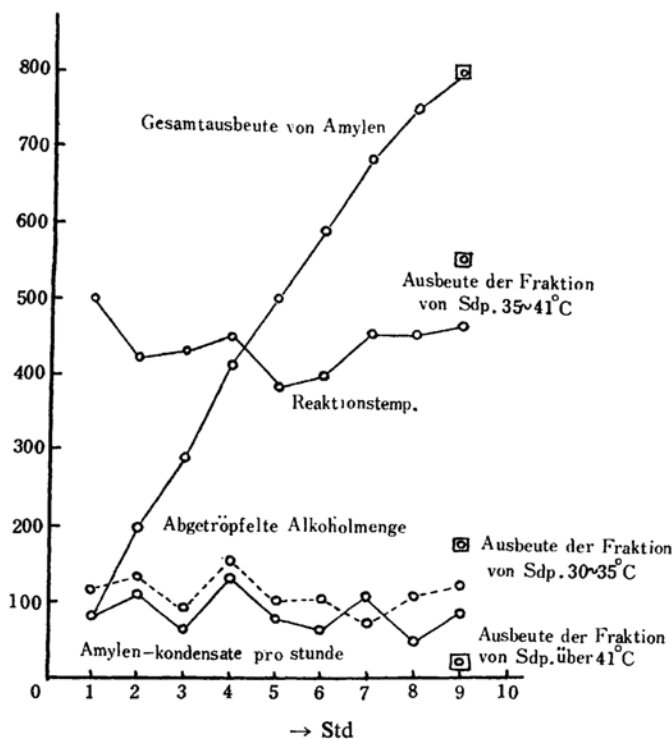


Abb. 1  
Versuchsreihennummer 125 Reaktionstemp. 390-455°C

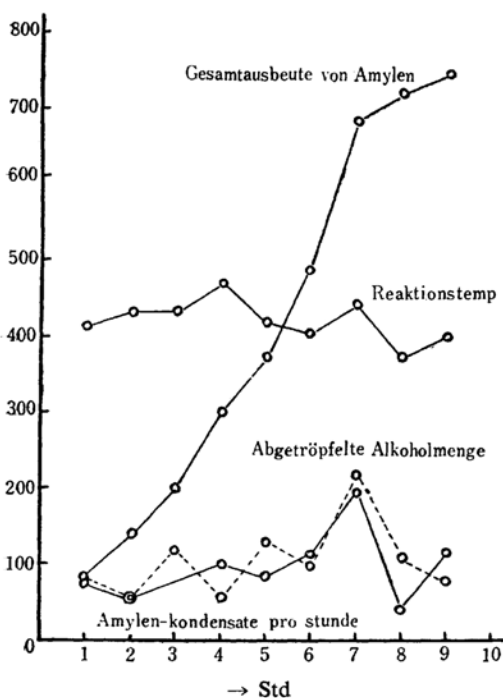


Abb. 2  
Versuchsreihennummer 127  
Reaktionstemp. 360-450°C

jeweils eingesetzt wurde. Von den Versuchsergebnissen wurden die als typisch Erscheinenden ausgesucht und zum Vergleich auf eine Tabelle IV gebracht.

Wird die Überlegenheit durch die Fraktion von Sdp. 35-41°C, Ausbeute an Amylen und des Wiedergebungsvermögen entschieden, so lässt sich finden, dass die Reaktionstemperatur von gegen  $350 \pm 30^\circ\text{C}$  herum für den Zweck vorliegender Versuche die optimal Bedingung darstellt, wie die Ergebnisse bei der aus Exp. Nr. 10, 11, 12, 16, 17 und 18 bestehenden Gruppe zeigen.

Bei einer höheren Temperatur erhält man nur in seltenen Fällen gute Ausbeute, wie es bei Exp. Nr. 3 der Fall ist, aber es lässt sich nicht gut wiedergeben. Im Gegensatz hierzu ist das Wiedergebungsvermögen von den Resultaten bei Exp. Nr. 8, 9, 13, 14 und 15 ausgezeichnet gut, aber ausgerechnet die Ausbeute an Trimethyläthylen ist als verhältnismässig schlecht zu bezeichnen. Im Gegenteil davon verbessert sich die Ausbeute der Fraktion von Sdp. 30-35°C. Die dabei herrschende Reaktionstemperatur von ca.  $400 \pm 30^\circ\text{C}$  ist als geeignet für unsere Forschung nicht anzusprechen.

Ferner, die mit dem Fortschreiten der Reaktion ununterbrochen eintretenden Destillatsmengen von Amylen und die drei,

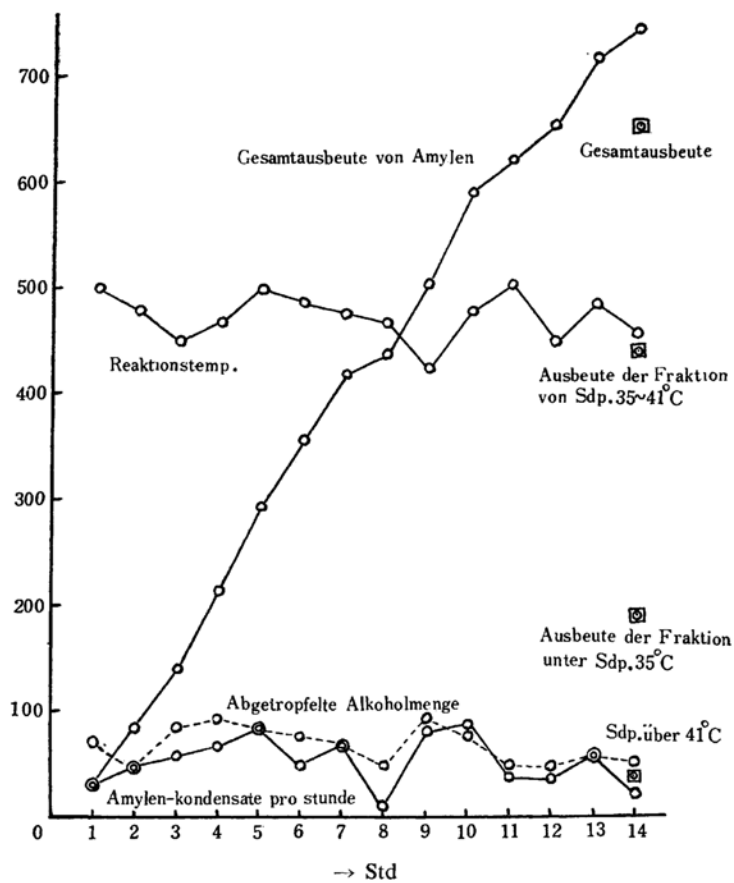


Abb. 3

Versuchsreihennummer 129 Reaktionstemp. 450~499°C

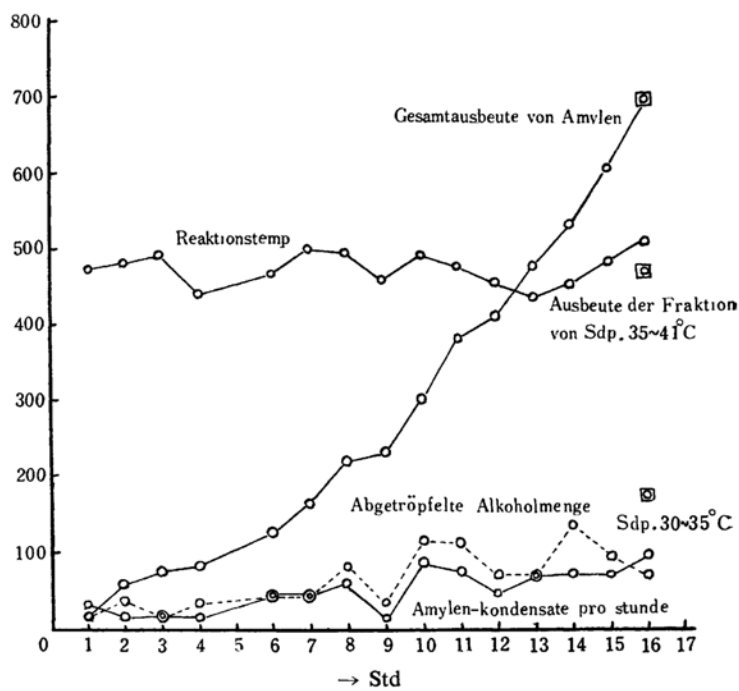


Abb. 4

Versuchsreihennummer 130 Reaktionstemp. 450~510°C

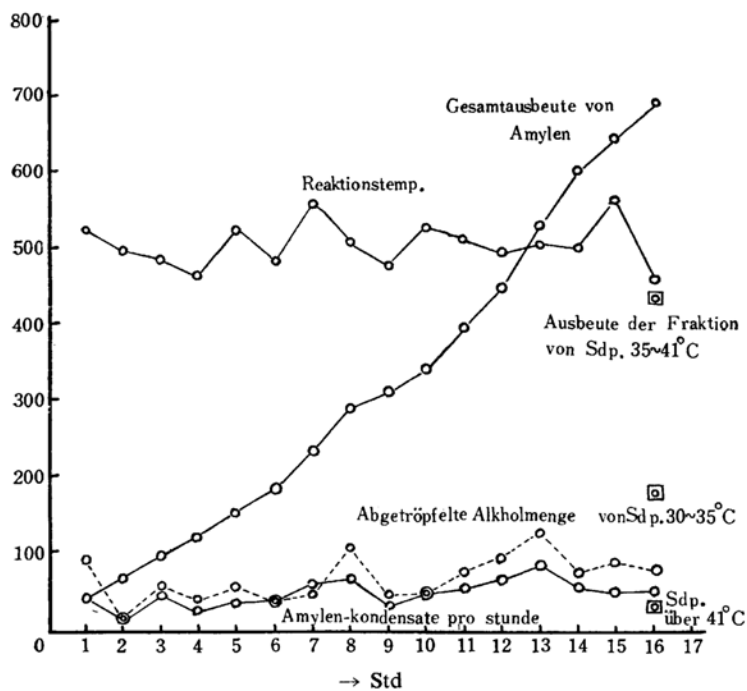


Abb. 5

Versuchsreihennummer 134 Reaktionstemp. 450-540°C

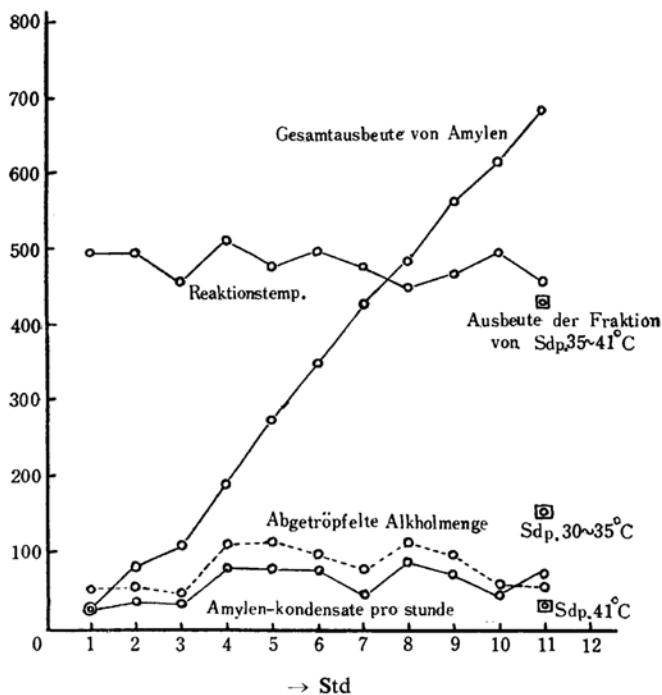
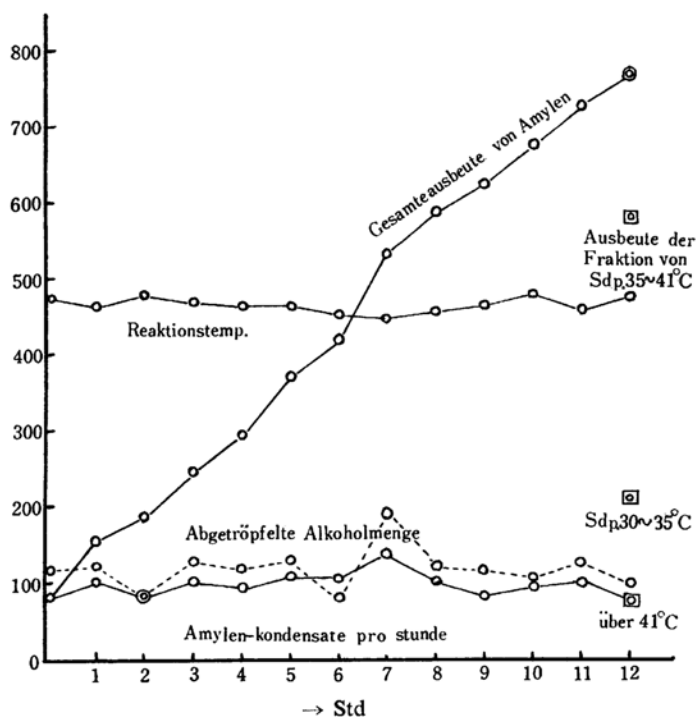
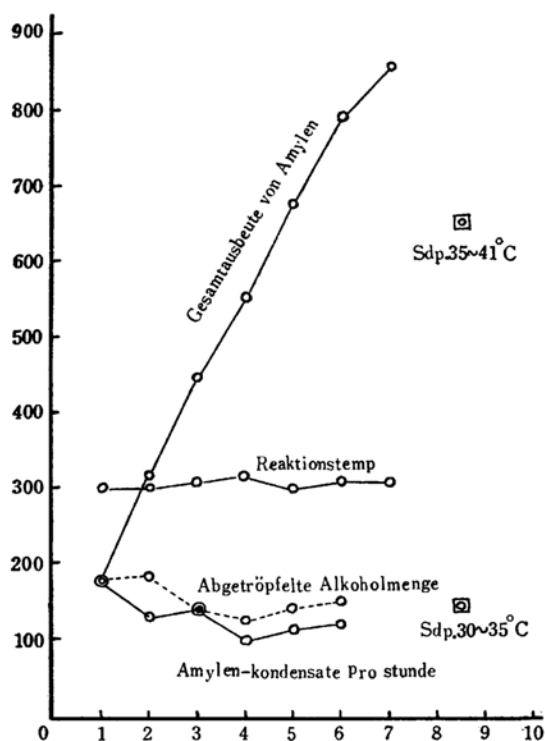
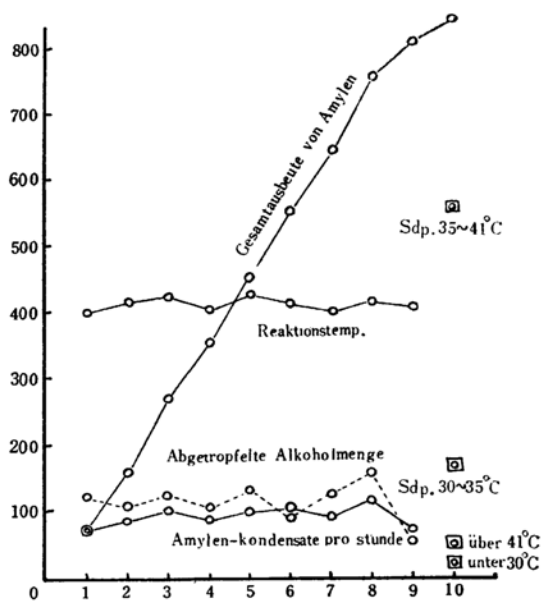


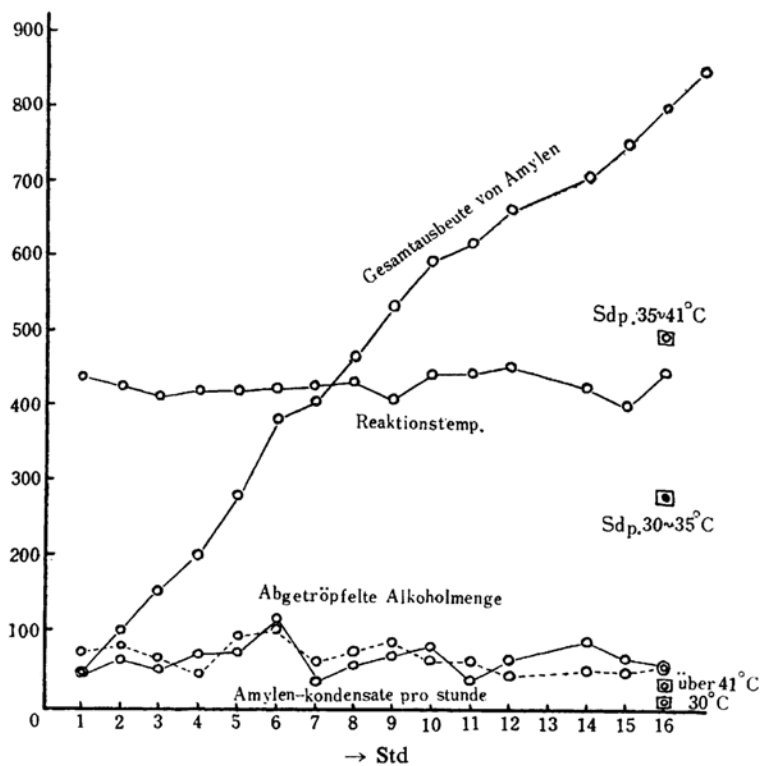
Abb. 6

Versuchsreihennummer 135 Reaktionstemperatur 455-511°C



Versuchsseriennummer 142 Reaktionstemperatur 405~437°C

Versuchsseriennummer 159  
Reaktionstemperatur 300~315°CVersuchsseriennummer 172  
Reaktionstemperatur 405~420°C



Versuchsreihennummer 179

Abb. 10

Reaktionstemperatur 400~450°C

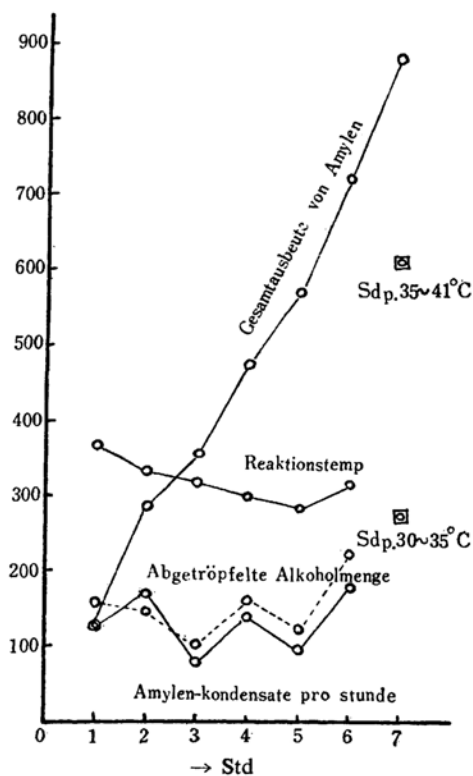


Abb. 11

Versuchsreihennummer 185

Reaktionstemperatur 280~365°C

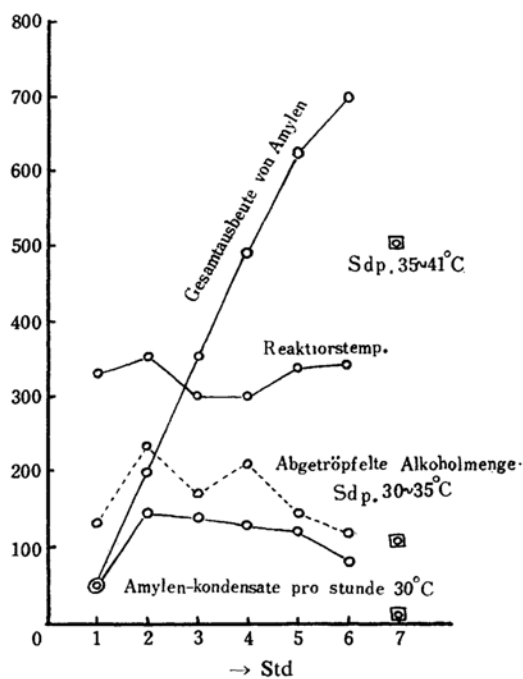


Abb. 12

Versuchsreihennummer 199

Reaktionstemperatur 300~350°C

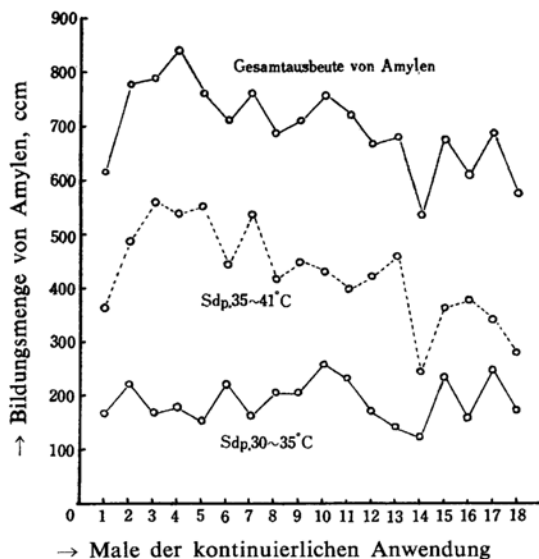


Abb. 13

Versuchsreihennummer 123~140  
 Dauer der kontinuierlichen Anwendung 220  
 Male der kontinuierlichen Anwendung 18  
 Katalysator Nr. 1

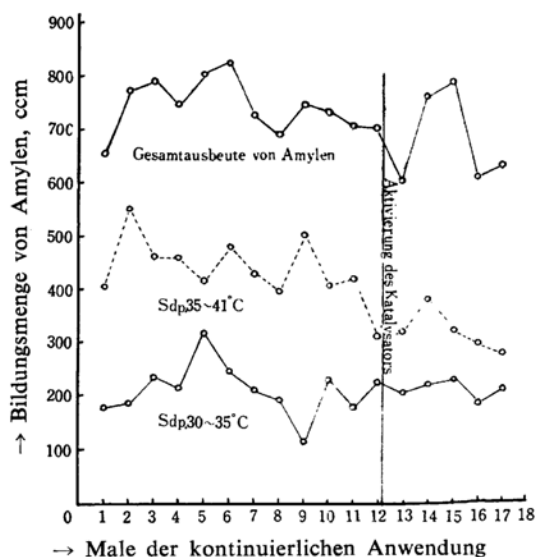


Abb. 14

Versuchsreihennummer 141~157  
 Dauer der kontinuierlichen Anwendung 234  
 Male der kontinuierlichen Anwendung 17  
 Katalysator Nr. 1

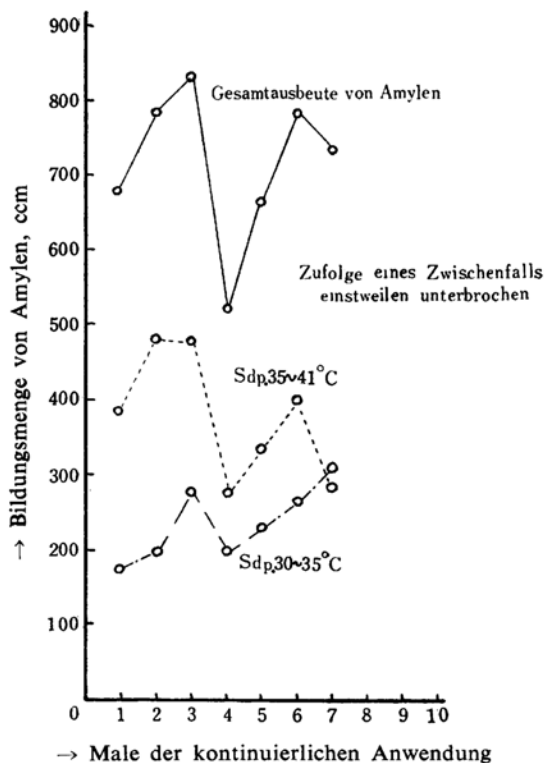


Abb. 15

Versuchsreihennummer 164~170  
 Dauer der kontinuierlichen Anwendung 86  
 Male der kontinuierlichen Anwendung 7  
 Katalysator Nr. 2

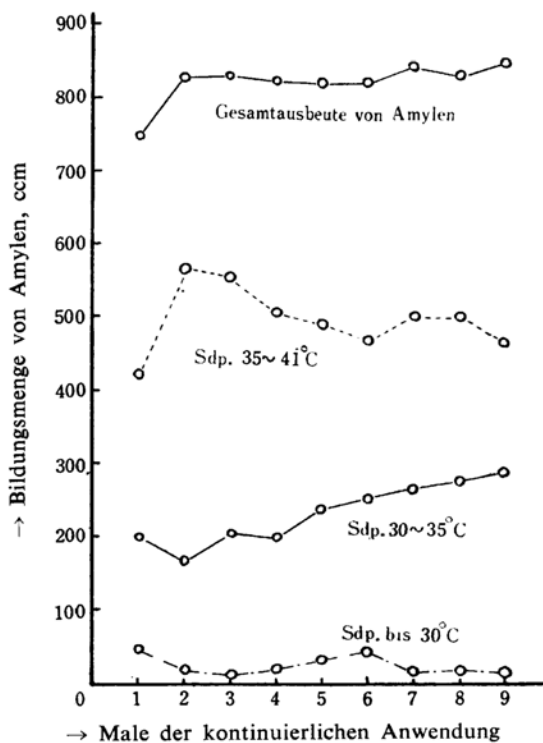


Abb. 16

Versuchsreihennummer 171~179  
 Dauer der kontinuierlichen Anwendung 99  
 Katalysator Nr. 3  
 Temperatur 28~35°C



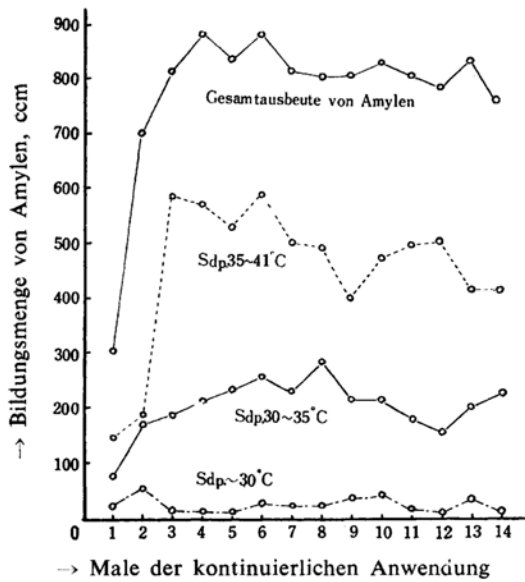


Abb. 17

Versuchsreihennummer 180~193  
 Dauer der kontinuierlichen Anwendung 87  
 Male der kontinuierlichen Anwendung 14  
 Katalysator Nr. 1  
 Temperatur 15~23°C  
 Grosses Reaktionsrohr (122×5.1)

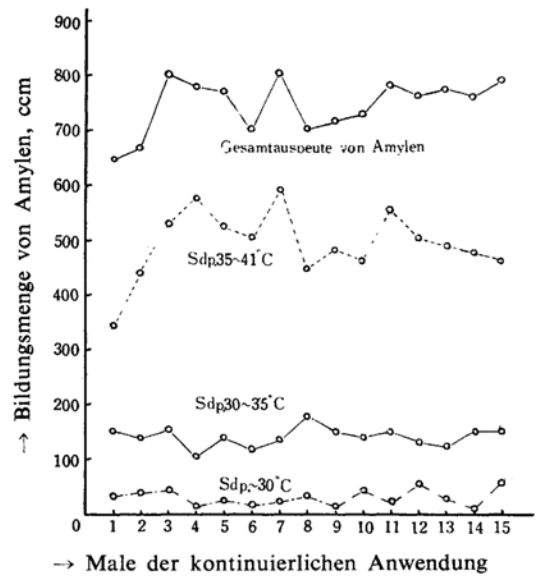


Abb. 18

Versuchsreihennummer 194~208  
 Dauer der kontinuierlichen Anwendung 100  
 Male der kontinuierlichen Anwendung 15  
 Katalysator Nr. 2  
 Temperatur 11~19°C  
 Grosses Reaktionsrohr

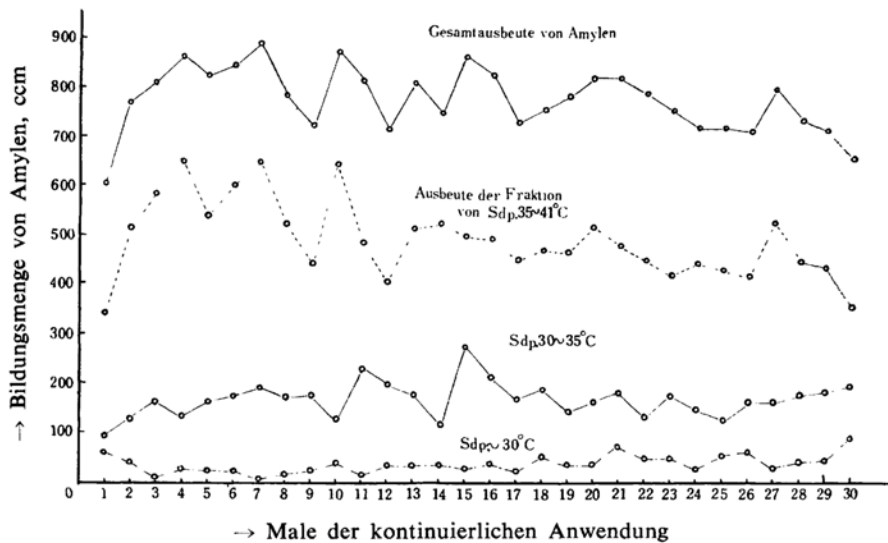


Abb. 19

Versuchsreihennummer 209~238  
 Dauer der kontinuierlichen Anwendung 174  
 Male der kontinuierlichen Anwendung 30  
 Katalysator Nr. 1  
 Temperatur 6~13.5°C  
 Grosses Reaktionsrohr

unabhängig davon bei der fraktionierten Destillation erhaltenen Sorten von Olefinen wurden auf ein Diagramm gebracht und die mit dem Ablauf der Zeit herlaufende Bildung von Olefinen wurde beobachtet. Dann wurden zwei im Labor anwendbare grösstmögliche Reaktionsröhre wurden für längere Zeit kontinuierlich erfolgende Versuche eingesetzt. Hierbei wurden die Katalysatoren Nr. 1, 2 und 3 (Tabelle V) in Unabhängigkeit voneinander eingesetzt und die Reaktionstemperaturen wurden nur auf drei Bedingungsarten, nämlich  $450 \pm 30^\circ\text{C}$ ,  $380 \pm 30^\circ\text{C}$  und  $400 \pm 30^\circ\text{C}$ , beschränkt. Und jeweils für 220, 100 und 99 Stunden wurde die Reaktion fortgesetzt. Eine Einsicht in diese Versuchsergebnisse lässt wissen, dass die Bildung von Olefinen beim Einsatz von Katalysator Nr. 3 höchst glatt erfolgt und das Dehydratisierungsvermögen des Katalysators fast nicht nachlässt. Von den gebildeten Amylenen verhält sich die vorwiegend aus Trimethyläthylen bestehende Fraktion bei Sdp.  $35 \sim 40^\circ\text{C}$  regelmässig und sie ist mengenmässig mehr als die zwei anderen Fraktionen.

TABLE V. DIE ZUSAMMENSETZUNG DER ZINKSULFAT-KATALYSATOREN

Sorten der Katalysatoren	Zinksulfat, %	Japanische Säurerde, %	Zusatz
Nr. 1	30	70	Wasser
Nr. 2	50	50	Wasser
Nr. 3	30	70	Ammoniak

Es lässt sich ausserdem vermuten, dass irgendeines Verhältnis unter diesen Dreien besteht.

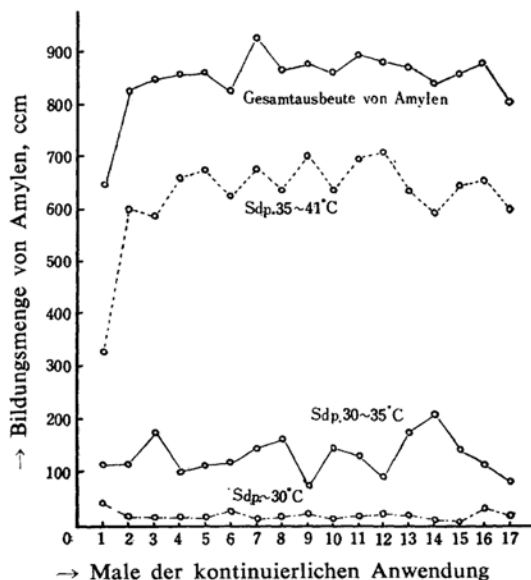


Abb. 20

Versuchsreihennummer 239~255  
Dauer der kontinuierlichen Anwendung 104  
Male der kontinuierlichen Anwendung 17  
Katalysator Nr. 1  
Grosses Reaktionsrohr  
Temperatur  $5 \sim 14^\circ\text{C}$

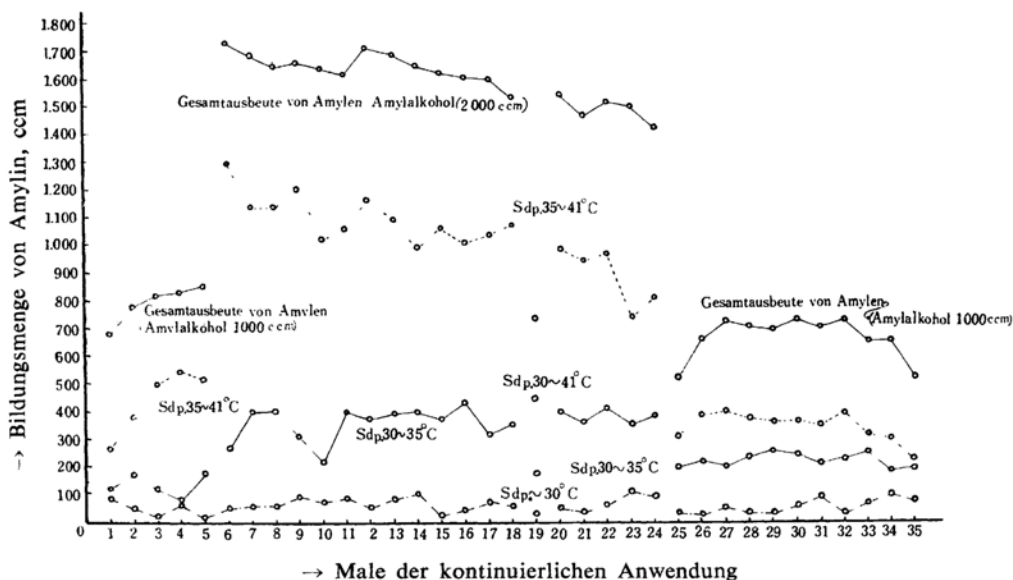


Abb. 21

Versuchsreihennummer 256~290  
Dauer der kontinuierlichen Anwendung 246  
Male der kontinuierlichen Anwendung 35

Katalysator Nr. 1  
Temperatur  $6.5 \sim 11.5^\circ\text{C}$   
Grosses Reaktionsrohr (122×5.1)

Aus der obigen Forschungsarbeit wurden folgende Folgerungen gezogen:

(I) Das Gemisch des Zinksulfates mit der japanischen Säureerde erweist sich für Gewinnung des Trimethyläthylens aus Isoamylalkohol als das beste.

(II) Die Katalysatoren mit drei folgenden Zusammensetzungen wurden in bezug auf Leistungen verglichen. Es wurde gefunden, dass der Katalysator Nr. 3 die besten Ergebnisse aufweist, und dass derselbe Nr. 1 als der nächstbeste in Frage kommt. Der Katalysator Nr. 2 ist als der schlechteste ausgefallen.

Das heisst, bei Zinksulfat ist es unnötig, viel zu verwenden. Mit 30% davon ist es ausreichend. Bei Zusatz geringer verd. Ammoniak werden die besten Ergebnisse erzielt.

(III) Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei ca. 400°C. Bei unzureichend höherer Temperatur tritt Abbau des Katalysators und weitere unzureichende chemische Änderung mit schlechten Ergebnissen ein.

(IV) Als Katalysator ist solcher in Kugeln mit ca. 8~10 mm Durchmesser angebracht.

(V) Nach Einpackung des Katalysators in Reaktionsrohr ist es nötig, zuerst denselben zur Aktivierung bei ca. 500°C zu erhitzen.

(VI) Die Reaktion soll unter gewöhnlichem Druck erfolgen. Eine Druckerhöhung ist unnötig.

(VII) Als das Reaktionsrohr kann ruhig gewöhnliches Eisen benutzt werden.

(VIII) Der Zinksulfat-Katalysator lässt auch nach einer ununterbrochenen Verwendung keinerlei beachtenswerte Veränderung an der Leistung feststellen. Er hat solche von anderen Katalysatoren nicht erreichbare Haltbarkeit. Es ist somit klar geworden, dass Amylen in der kontinuierlichen Arbeitsweise herstellbar ist.

(IX) Selbst in einem äusserst unglücklichen Fall wird bei dieser Arbeitsweise Isoamylalkohol nur noch um ca. 15% unverändert und immer noch zurückgewonnen. Dies kann nach Trennung von Wasser wiederum ins Reaktionsrohr eingeschickt werden.

### Zusammenfassung

Um die höchst geeigneten Bedingungen zu bestimmen, worunter aus Isoamylalkohol die hauptsächlich aus Trimethyläthylen bestehenden Olefine gewonnen werden, wurden labormässig zulässige grösste Vorrichtung herangezogen und das Zinksulfat Gemisch als Katalysatoren auf ihre Leistungen untersucht. Bei dem Mischverhältnis von 30:70 erwies sich das Gemisch des Zinksulfates mit der japanischen Säureerde als das Beste. Auch nach 246 stündigem ununterbrochenem Einsatz wurde noch keinerlei grössere Änderung an seiner katalysatorischen Leistung ermittelt.

Hinsichtlich des vorteilhaften Umstandes, dass die Reaktion unter Einsatz gewöhnlichen Eisenmaterials bei normalem Druck und dem Temperaturbereich von  $350 \pm 30^\circ\text{C}$  erfolgt, wurde der Zinksulfat-Katalysator als höchst geeignet für Entwässerung und Isomerisation des Isoamylalkohols beurteilt.

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

*Chem. Institut der Techn.  
Fakultät der  
Universität zu Osaka  
Miyakojima-ku Osaka*