

47. Reaktionskinetische Untersuchungen der Hydratisierung von Acetylen zu Acetaldehyd an Molekularsieben, die mit katalytisch wirksamen Metall-Ionen beladen sind

von **Günther Gut** und **Klaus Aufderreggen**

Techn. chem. Laboratorium ETH, Zürich

(10. X. 73)

Summary. The kinetics of the catalytic hydration of acetylene to acetaldehyde in the gas-phase by incorporation of catalytic metal ions on molecular sieves has been studied in a differential reactor. The main product was acetaldehyde besides of small amounts of crotonaldehyde and acetic acid. The catalysts [cadmium(II)-, zinc(II)-, copper(II)- and silver(I)-13 X-molecular sieves] were deactivated at a rate proportional to the square of the hydration rate. The initial hydration rate calculated on the basis of this relation was first order in the acetylene concentration. Starting rate of hydration and rate of deactivation increase with increasing concentration of metal ions on the sieve. The temperature dependence of the rate follows the law of *Arrhenius*. The activation energies of hydration and deactivation, respectively, were calculated. Pore diffusion is a limiting factor. The poison is homogeneously deposited on the catalyst and weakly adsorbed, as it is shown by the criterion of *Wheeler*. The rate of deactivation decreases with increasing water/acetylene ratio. The deactivation rate which is due to deposition of polymerised acetylene and/or acetaldehyde, is slow with zinc and cadmium catalysts, and more rapid with copper and silver catalysts.

Die vorliegende Arbeit [1] befasst sich mit dem makrokinetischen Verlauf der heterogenen Gasphasenhydratisierung von Acetylen in einem Differentialreaktor an Zn^{2+} -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} - und Ag^{+} -beladenem Molekularsieb.

Aus der Literatur [2–4] geht hervor, dass einige d^{10} -Ionen die Addition von Wasser an Acetylen katalysieren. Die Kationen werden oft als Phosphate, Molybdate, Arsenate, Wolframate, Vanadate, Silikate oder Hydroxide eingesetzt [5–7]. Als Träger sollen sich vor allem Erdalkaliphosphate eignen [8]. Grosser Wasserüberschuss ist günstig [6] [9–10]; es werden Wasser/Acetylen-Verhältnisse von 5:1 bis 20:1 angegeben [6] [10–12]. Obwohl gewisse Säuren für sich allein bereits katalytisch wirksam sind [6] [7] [9–13] [14], bewirkt die Zugabe freier Säuren zu aktiven Katalysatorsystemen keine wesentliche Aktivitätserhöhung [6] [9] [15–16].

Bei kinetischen Messungen wurde direkte Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Acetylenpartialdruck [14] ($-r_A = k p_A$) bzw. Vorliegen von Adsorptionseffekten [17] ($-r_A = k_1 c_A k_2 c_B / (k_1 c_A + k_2 c_B)$) festgestellt. Die Katalysatoren werden durch Ablagerung polymerer Produkte desaktiviert [14] [17].

1. Katalysatoren. – Als Katalysatoren wurden Molekularsiebe (13X) eingesetzt, die durch Austausch ihrer Natrium- oder Calcium-Ionen mit katalytisch wirksamen Metall-Ionen beladen waren. Jedes Metall-Ion ist bei diesem Austausch durch eine experimentelle Gleichgewichtskurve charakterisiert (Fig. 1).

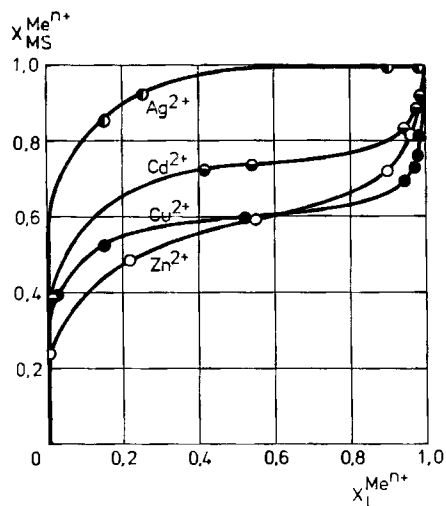


Fig. 1. Gleichgewichtskurven $Zn^{2+}-Na^+$, $Cd^{2+}-Na^+$, $Cu^{2+}-Na^+$ und Ag^+-Na^+ mit Molekularsieben 13X (1/16" Stäbchen)

Lösung = 0,2N Metallnitrat

$X_{MS}^{Me^{n+}}$ = Äquivalentbruch des Metallions im Molekularsieb

$X_L^{Me^{n+}}$ = Äquivalentbruch des Metallions in der Lösung

Mit Silberionen ist der Austausch quantitativ, was mit Zn^{2+} , Cd^{2+} und Cu^{2+} nur schwer erreichbar ist. Zudem besteht die Gefahr, dass beim totalen Austausch mit zweiwertigen Ionen die Struktur des Molekularsiebes verändert wird [18].

Tabelle 1. Textur des Molekularsiebes Zn-13X (1/16" Stäbchen) in Abhängigkeit des Zink austauschgrades

Zink austauschgrad α'	(%)	0	49,12	68,00	92,29
Schüttdichte ρ_b (1,5 cm Rohr)	(g/cm ³)	0,628	0,637	0,642	0,645
Wahre Dichte ρ_w (mit He bestimmt)	(g/cm ³)	2,610	—	2,430	—
Scheinbare Dichte ρ_p (Hg-Pyknometer)	(g/cm ³)	1,035	—	1,205	—
Leervolumenanteil ϵ		0,394	—	0,467	—
Porosität θ		0,604	—	0,505	—
Spez. Porenvolumen:					
V_g (BET) Radien < 75 Å	(cm ³ /g)	0,282	0,316	0,257	0,279
V_g (Drupo) Radien 75–75 000 Å	(cm ³ /g)	—	—	0,340	—
Spez. Oberfläche:					
S_g (BET)	(m ² /g)	424	436	304	362
S_g (Drupo)	(m ² /g)	—	—	10	—
Äquivalenter Porenradius:					
r_e (BET)	(Å)	13,3	14,5	16,9	15,4
r_e (Drupo)	(Å)	—	—	680	—

Da durch den Ionenaustausch eine Texturveränderung des Molekularsiebes zu erwarten war, wurde dieselbe in Abhängigkeit des Austauschgrades mit Zn^{2+} gemessen (Tab. 1). Das Molekularsieb selbst enthält neben Transportporen von 680 \AA mit einer Oberfläche von rund $10 \text{ m}^2/\text{g}$ die eigentlichen Reaktionsporen mit einer solchen von rund $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. Zn-13X Katalysatoren. – Acetylen bildet mit den katalytisch aktiven Ionen Komplexe, die mit Wasserdampf unter Zerfall zu Acetyldehyd reagieren. Die Anfangsgeschwindigkeit der Acetylenhydratisierung muss deshalb den mit Acetylen bedeckten aktiven Zentren nach Gleichung (1) proportional sein [19]:

$$-r_{A0} = k_0 K_A p_A [1 + \sum K_i p_i]^{-1}. \quad (1)$$

Für schwache Adsorption gilt:

$$\sum K_i p_i \ll 1 \quad (2)$$

und Gleichung (1) vereinfacht sich zu:

$$-r_{A0} = k_0 K_A p_A = k'_0 p_A. \quad (3)$$

Hemmt zudem die Porendiffusion die chemische Reaktion, so muss ein Korrekturfaktor η eingeführt werden:

$$-r_{A0} = k'_0 p_A \eta = k_0^* p_A. \quad (4)$$

Die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion vom Partialdruck des Acetylens wurde in einem Differentialreaktor bestimmt. Als Hauptprodukt trat Acetaldehyd mit einer mittleren Umsatzausbeute von *ca.* 90% auf; daneben bildete sich durch Aldolkondensation Crotonaldehyd. Die Aktivität des Kontaktes nahm zeitlich ab (Fig. 2).

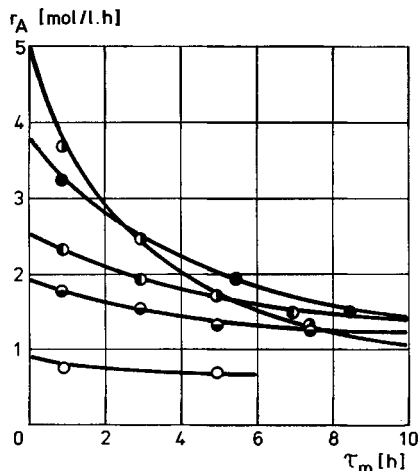


Fig. 2. Zeitliche Abnahme der Acetylenhydratisierungsgeschwindigkeit als Funktion des Acetylenpartialdruckes (Katalysator Zn-13 X)

$p_A =$ ○ 0,032 Atm ◐ 0,099 Atm ● 0,183 Atm
 ● 0,064 Atm ● 0,133 Atm

Die Vergiftungsgeschwindigkeit ist bei konstantem Wasserdurchsatz vom Acetylenpartialdruck abhängig. Beim Auftragen der reziproken Hydratisierungsgeschwindigkeit gegen die Reaktionsdauer (τ_m) werden Gerade erhalten (Fig. 3).

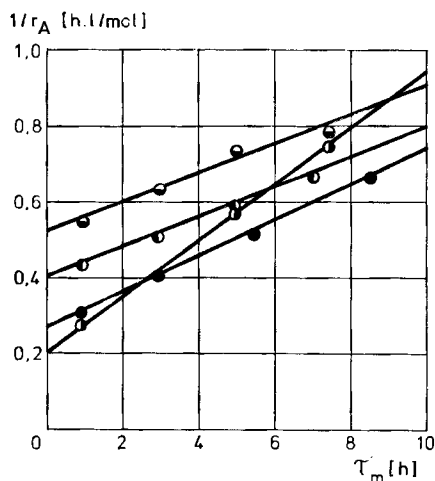


Fig. 3. Reziproke Acetylenhydratisierungsgeschwindigkeit als Funktion der Reaktionsdauer bei verschiedenen Acetylenpartialdrucken (Katalysator Zn-13 X)

$p_A =$ ● 0,064 Atm ● 0,133 Atm
 ● 0,099 Atm ● 0,183 Atm

Die Vergiftung erfolgt somit nach Gleichung (5):

$$1/r_A = 1/r_{A0} + k_d \tau_m. \quad (5)$$

Die Steigung der Geraden (k_d) ist ein Mass für die Vergiftung. Aus den Regressionsgeraden ergab sich die Anfangshydratisierungsgeschwindigkeit (r_{A0}) als Funktion des Acetylenpartialdruckes (Fig. 4).

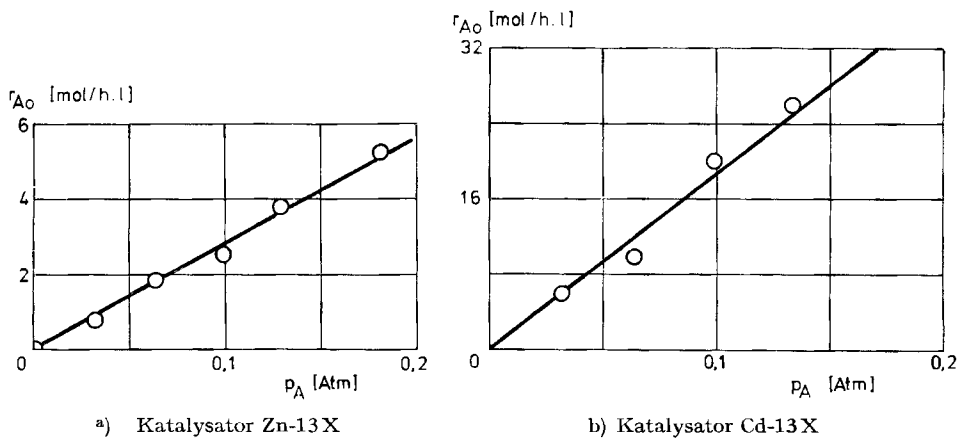
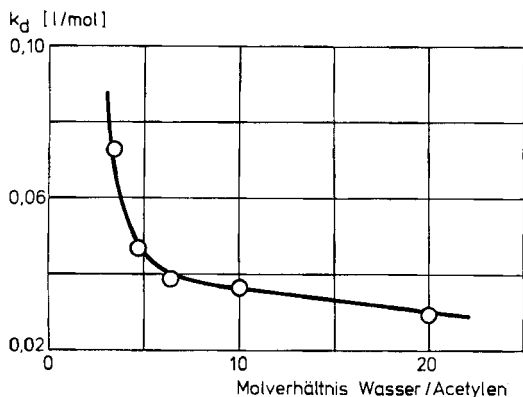
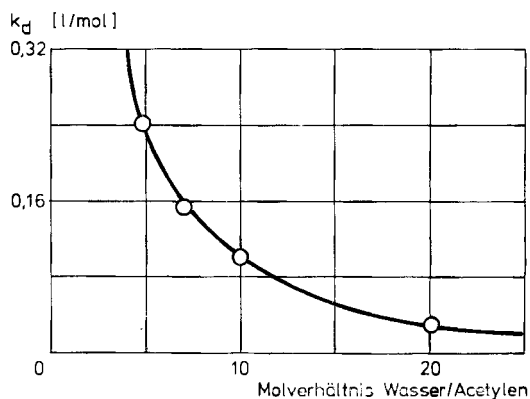


Fig. 4. Anfangshydratisierungsgeschwindigkeit als Funktion des Acetylenpartialdruckes

Die lineare Abhängigkeit vom Acetylenpartialdruck ist ein Beweis, dass Gleichung (4) gilt, was mit den Resultaten anderer Autoren [14] übereinstimmt. Die Aktivitätsabnahme ist stark vom Wasser/Acetylen-Verhältnis abhängig (Fig. 5). Bei Molverhältnissen unter 5:1 wird der Kontakt sehr schnell vergiftet; oberhalb nimmt die Vergiftungskonstante nur mehr wenig ab.



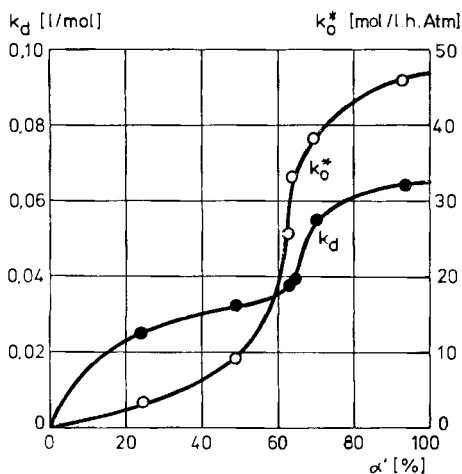
a) Katalysator Zn-13X



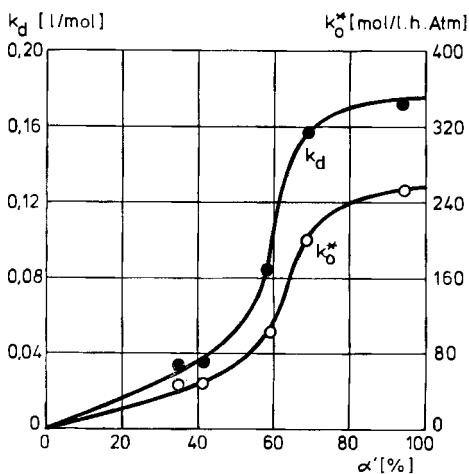
b) Katalysator Cd-13X

Fig. 5. Aktivitätsabnahme als Funktion des Wasser/Acetylen-Verhältnisses

Um den Zusammenhang zwischen Hydratisierungsgeschwindigkeit und Zink-austauschgrad festzustellen, wurden Katalysatoren mit variablem Austauschgrad unter sonst konstanten Bedingungen geprüft. Die Acetaldehydausbeute (ca. 90%) war vom Zinkgehalt unabhängig. Mit Gleichung (5) liessen sich Hydratisierungs- und Vergiftungskonstanten berechnen (Fig. 6).



a) Katalysator Zn-13X



b) Katalysator Cd-13X

Fig. 6. Anfangshydratisierungsgeschwindigkeitskonstante und Konstante der Aktivitätsabnahme als Funktion des Zinkauschgrades

Mit zunehmender Zn^{2+} -Konzentration nimmt die Hydratisierungsgeschwindigkeit von Null auf ca. 47 mol/l · h · Atm zu. Die Zunahme steigt bei einem Austauschgrad zwischen 60 und 65% sprunghaft an. Dies kann damit erklärt werden, dass sich der äquivalente Porenradius für Poren $< 75 \text{ \AA}$ in diesem Bereich stark ändert (vgl. Tab. 1) und der hemmende Einfluss der *Knudsen*-Diffusion etwas abnimmt. Einen analogen Gang zeigen auch die Vergiftungskonstanten.

Im weiteren wurde der Temperatureinfluss untersucht. Da bei heterogenen Gaskatalysen oft komplexe Temperaturabhängigkeiten der «Bruttogeschwindigkeitskonstanten» resultieren, werden vorerst die den vorliegenden Verhältnissen angepassten Gesetze formuliert. Ist die gesamte Oberfläche für die Umsetzung zugänglich, gilt nach *Arrhenius*:

$$\ln k'_0 = \ln A' - E'/RT. \quad (6)$$

Im Gebiet der Porendiffusion ergibt sich ebenfalls eine lineare Beziehung [20] [21]:

$$\ln k_0^* = \ln A^* - E^*/RT. \quad (7)$$

Der Unterschied zwischen Gleichung (6) und (7) besteht darin, dass E' doppelt so gross ist wie E^* . Die eigentliche Aktivierungsenergie E der chemischen Reaktion setzt sich aus E' und der Adsorptionsenergie ΔH_a zusammen:

$$E = E' + \Delta H_a. \quad (8)$$

Der Temperatureinfluss auf Aktivität und Selektivität wurde zwischen 240 und 424°C untersucht (Versuchsdaten Tab. 2). Die gemessenen und wahren Geschwindigkeitskonstanten (k_0^* bzw. k'_0) sowie die Vergiftungskonstanten (k_d) sind in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Tabelle 2. Zeitliche Abnahme der Reaktionsprodukte und der Hydratisierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur

Schüttvolumen Kat. Zn-13X	= 10,6 cm ³
Zink austauschgrad	= 63%
Totaler Gasdurchsatz	= 6,52 mol/h
Anfangsdurchsatz von Acetylen	= 0,67 mol/h
Anfangsdurchsatz von Wasser	= 4,34 mol/h
Totaldruck	= 0,967 Atm
Dauer der Probenahmen	= 1 h

T (°C)	Probe	τ_m (h)	X_A (%)	A_{Alid} (%)	A_{Cr} (%)	r_A (mol/h·l)
240	1	1	2,14	1,92	0,22	1,353
	2	3	2,10	1,92	0,18	1,322
	3	7	1,83	1,67	0,16	1,116
	4	9	1,58	1,40	0,18	1,000
424	1	0,7	7,25	6,04	1,21	4,57
	2	2,2	3,40	2,96	0,44	2,12
	3	3,7	2,23	1,92	0,31	1,41
	4	7,5	0,66	0,56	0,10	0,42

Für k_0^* ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 6,1 kcal/mol. Nach den Kriterien von *Wheeler* [21] wurde der Porendiffusionseinfluss abgeschätzt und daraus k'_0 ermittelt. Es zeigt sich, dass der Nutzungsgrad (η), bezogen auf einen äquivalenten

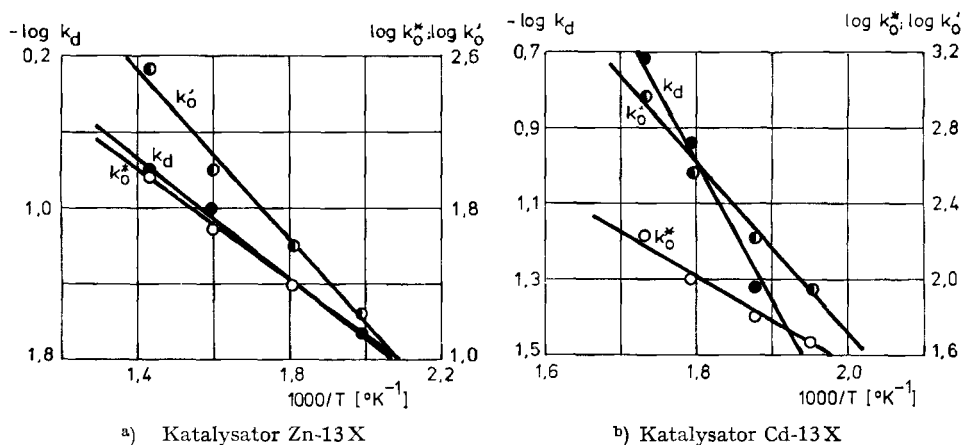


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der gemessenen und der wahren Anfangshydratisierungsgeschwindigkeitskonstanten und der Konstante der Aktivitätsabnahme

Porenradius von 15 Å, im untersuchten Gebiet von 0,8 auf 0,27 abfällt. Die Aktivierungsenergie bezüglich k'_0 beträgt 12,2 kcal/mol. Da die Adsorptionsenergien der Reaktionspartner nicht zugänglich waren, konnte E entsprechend Gleichung (8) nicht berechnet werden.

Auch die Vergiftungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und folgt derselben Gesetzmässigkeit ($E_d = 6,7$ kcal/mol). Durch Temperaturerhöhung kann wohl die Acetylenumsetzung gesteigert werden; in gleichem Ausmass steigt aber auch die Vergiftungsgeschwindigkeit.

3. Cd-13X Katalysatoren. – Im Gegensatz zu den Zn^{2+} -Katalysatoren konnte bei den Cd^{2+} -Kontakten erst nach ca. 15 min ein isothermer Reaktionsablauf beobachtet werden. Die Produktverteilung war ähnlich wie mit Zn-13X und auch die Kinetik folgte den gleichen Gesetzen (Fig. 4b–7b). Für die Temperaturabhängigkeit gelten Gleichung (7) und (8) mit den entsprechenden Aktivierungsenergien von 10,2 kcal/mol für die Hydratisierung und 15,7 kcal/mol für die Vergiftung. Der Nutzungsgrad (η) für 15 Å Poren nimmt von 0,49 auf 0,18 ab. Die Aktivierungsenergie ohne Diffusionseinfluss beträgt 20,4 kcal/mol.

Ein Vergleich der Aktivitäten beider Kontakte bei 280° zeigt folgendes: Cd-13X setzt rund 10mal mehr Acetylen um als Zn-13X, wird aber auch rund 10mal schneller vergiftet. Da die Vergiftungskonstante bei Cd-Kontakten eine höhere Aktivierungsenergie besitzt als die Hydratisierungskonstante, ergeben sich bei tieferen Temperaturen günstigere Verhältnisse. Bei 170° setzt Cd-13X ebensoviel Acetylen um wie Zn-13X bei 280°, wird aber rund 20mal langsamer desaktiviert.

4. Cu-13X und Ag-13X Katalysatoren. – Auch Cu-13X und Ag-13X Katalysatoren folgen den aufgestellten Gesetzmässigkeiten, nur werden letztere rascher desaktiviert, wie ein Vergleich der Aktivitäten bei 280° zeigt. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, sind unter den angegebenen Bedingungen die Anfangsaktivitäten der Zn-, Cu- und Ag-Ionen ungefähr gleich; die Cu- und Ag-Kontakte werden aber rund 20–50mal schneller vergiftet als Zn-Katalysatoren. Als Folge der schnelleren Desaktivierung

sind diese Werte mit gewissen Fehlern behaftet und daher in Klammern gesetzt. Cu- wie auch Ag-Kontakte sind im Gegensatz zu Cd- und Zn-Katalysatoren für die Hydratisierung von Acetylen kaum geeignet.

Tabelle 3. Zusammenstellung der Konstanten für Acetylenumsatzgeschwindigkeit (k_0^*) und Vergiftungsgeschwindigkeit (k_d) sowie der beobachteten Aktivierungsenergien der Acetylenhydratisierung (E^*) und der Katalysatorvergiftung (E_d) für Zink-(II)-, Cadmium-(II)-, Kupfer-(II)- und Silber-(I)-13X-Katalysatoren

Mittlere Katalysatortemperatur	=	280°		
Molendurchsatz von Acetylen	=	0,67 mol/h		
Molendurchsatz von Wasser	=	4,34 mol/h		
Molendurchsatz von Stickstoff	=	1,51 mol/h		
Schüttvolumen	=	10,6 cm ³		
Metallionenaustauschgrad	=	100%		
Totaldruck	=	0,967 Atm		
Katalysator	k_0^* (mol/l·h·Atm)	k_d (l/mol)	E^* (kcal/mol)	E_d (kcal/mol)
Zn-13 X	47	0,60	6,1	6,7
Cd-13 X	520	0,55	10,2	15,7
Cu-13 X	(30)	(3,2)	(6,8)	(6,9)
Ag-13 X	(45)	(1,2)	(28,5)	(13,1)

5. Katalysatordeaktivierung. – Es wurde versucht, die Katalysatordeaktivierung näher zu charakterisieren, das «Gift» zu identifizieren und die Möglichkeit einer Regeneration zu prüfen. Nach *Wheeler* [22] kann das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten (F) am vergifteten und unvergifteten Katalysator durch Gleichung (9) ausgedrückt werden:

$$F = r_A/r_{A0} = [\varphi_{L0} \sqrt{1-\alpha} \tanh(\varphi_{L0} \sqrt{1-\alpha})] [\varphi_{L0} \tanh \varphi_{L0}]^{-1} \quad (9)$$

φ_{L0} = Thiele-Modul einer nicht-vergifteten Katalysatorplatte der Dicke L

φ_{S0} = Thiele-Modul eines nicht-vergifteten kugelförmigen Katalysatorkornes

α = vergifteter Anteil der Katalysatoroberfläche.

Für die numerische Auswertung wurde von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

$$3 \varphi_{L0} = \varphi_{S0} \quad (10)$$

$$\Phi = \varphi_S^2 \eta = R_p^2 D_{\text{eff}}^{-1} [-1/V dN_A/dt] c_A^{-1} = R_p^2 D_{\text{eff}}^{-1} k_V \eta \quad (11)$$

oder an unsere Verhältnisse angepasst:

$$\Phi = \varphi_S^2 \eta = R_p^2 D_{\text{eff}}^{-1} k_t \varrho_b V_M [(1-\varepsilon) y_{A0} 3600]^{-1} \quad (12)$$

Die Werte der Hilfsfunktion $\Phi = \varphi_S^2 \eta$ konnten nach Gleichung (12) aus messbaren Grössen (R_p = Radius des Katalysatorkornes; D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient; ϱ_b = Schüttdichte; ε = Leervolumenanteil; V_M = Molvolumen; y_{A0} = Acetylenanfängsmolenbruch) ermittelt werden, wobei D_{eff} in bekannter Weise [20] berechnet wurde. Aus einem von *Weisz & Prater* [24] aufgestellten Hilfsdiagramm $\eta = f(\Phi)$ wurde der Ausnutzungsgrad η bzw. φ_S entnommen.

Unter der Voraussetzung, dass nur eine monomolekulare Giftschicht angelagert wird, ist die Oberflächenmessung nach BET gemäss Gleichung (13) repräsentativ für den vergifteten Anteil der Oberfläche:

$$\frac{s_{\text{BET}}, \tau = \tau_m}{s_{\text{BET}}, \tau = 0} = 1 - \alpha. \quad (13)$$

Für die nach Gleichung (9) in Kombination mit den übrigen Beziehungen berechnete Aktivitätsabnahme (F_{ber}) wurden folgende Werte eingesetzt:

$$R_p = 0,132 \text{ cm}; V_M = 51,6 \text{ l/mol}; y_{A0} = 0,103; r_{A0} = 3,085 \text{ mol/l}\cdot\text{h};$$

$$D_{\text{eff}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}; \varepsilon = 0,467.$$

Mit diesen Werten ergibt sich $\Phi = 7$ und $\eta = 0,6$ ($\varphi_{s0} = 4,2$; $\varphi_{l0} = 1,4$).

Mit Gleichung (5) kann für jede Reaktionsdauer (τ) die Hydratisierungsgeschwindigkeit (r_A) berechnet werden; die Aktivitätsabnahme ergibt sich aus Gleichung (14):

$$F_{\text{exp}} = r_A/r_{A0}. \quad (14)$$

Die Hydratisierungsgeschwindigkeit, die Oberfläche (S), die gemessene und berechnete Aktivitätsabnahme als Funktion der Reaktionsdauer bzw. des vergifteten Anteiles der Oberfläche (α) sind aus Fig. 8 ersichtlich.

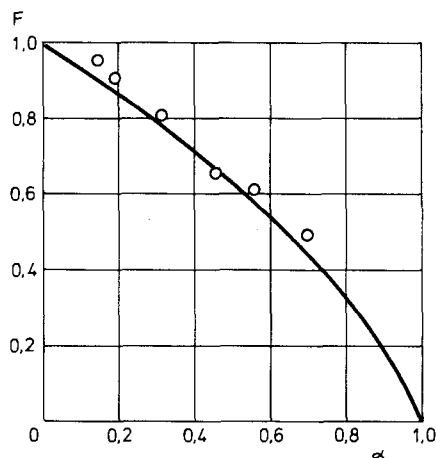


Fig. 8. Aktivitätsabnahme als Funktion des vergifteten Anteiles der Oberfläche. Punkte = gemessen; Kurve = berechnet

Wie daraus hervorgeht, ergab sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Befunden. Aus dem Kurvenverlauf kann geschlossen werden, dass das Gift homogen über die ganze Porenoberfläche verteilt und schwach adsorbiert ist.

Wie in Vorversuchen festgestellt wurde und auch aus der Literatur bekannt ist [25] neigen sowohl Acetaldehyd wie auch Acetylen oberhalb 200° zur Bildung von Poly-

merisaten. Diese deaktivieren den Kontakt. Durch Elementaranalyse wurde der Kohlen- und Wasserstoffgehalt gebrauchter Katalysatoren ermittelt (Fig. 9).

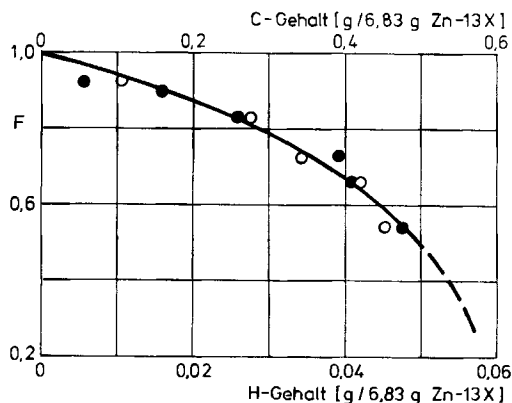


Fig. 9. Aktivitätsabnahme des Molekularsiebes Zn-13X als Funktion der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffmenge

○ C-Gehalt ● H-Gehalt

Wie erwartet, fällt die Geschwindigkeit langsamer als linear mit dem Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehalt ab. Beim Gift handelt es sich deshalb nicht um eine Kohlenstoffablagerung, wie dies in der Literatur oft behauptet wird, sondern um die Ablagerung einer C,H-Verbindung. Das mittlere Gewichtsverhältnis C/H von 9,7:1 deutet darauf hin, dass es sich höchst wahrscheinlich um ein Acetylen/Acetaldehyd-Polymerisat handelt.

Ein Zn-13X Kontakt, der während 8 h gebraucht worden war, wurde durch Überleiten von Wasserdampf und Luft bei 280° regeneriert. Die Aktivität konnte hierbei von 62 auf 80% des Ursprungswertes gehoben werden. Die zweite Regenerierung ergab aber nurmehr eine Aktivität von 64% des Ursprungswertes.

6. Experimentelles. – 6.1. *Apparatur* (Fig. 10). Das Acetylen gelangte durch Waschflasche 1, Trockenturm 2 über Reduzierventil und Rotameter in das Vorwärmrohr 7/I. Wasser wurde aus Vorratsgefäß 4 mittels Mikropumpe 5 dem Stickstoffstrom zugespiessen, in 7/II vorgewärmt und im Reaktionsrohr 8/I mit dem Acetylen zusammengeführt. Der Ofen bestand aus einem isolierten, rostfreien Stahlrohr (Länge 110 cm, Durchmesser 20 cm), in dem sich vier vertikale, miteinander verbundene Rohre aus rostfreiem Stahl (Innendurchmesser 1,5 cm) befanden. Rohr 8/III enthielt ein Siebchen, auf welchem der Katalysator lag. Ein Thermoclement konnte über 10 direkt in die Schüttschicht eingeführt werden. Die Wärme wurde durch eine gerührte Schmelze von Natrium-Kalium-nitrat aufgenommen. Die Reaktionsgase wurden von oben über den Kontakt geleitet. Über Rohr 8/IV gelangte das Reaktionsgemisch durch den Kühler 12 (auf 2° gehalten) in den Abscheider 13. Die gasförmigen Anteile wurden entweder direkt oder über die Frittenwaschflasche 14 durch die Gasuhr 15 abgelassen.

6.2. *Versuchsschema*. Nach Einfüllen des Katalysators wurde die Apparatur durch halbstündiges Spülen mit Stickstoff von Luft befreit und dann auf die Reaktionsmischung umgeschaltet. Von den im Abscheider 13 aufgefangenen Produkten wurden in gewissen Zeitabständen (in der Regel jede Stunde) Proben zur Analyse entnommen. Der nicht-kondensierte Acetaldehyd konnte in der mit alkoholischer Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung beschickten Waschflasche 14 absorbiert werden.

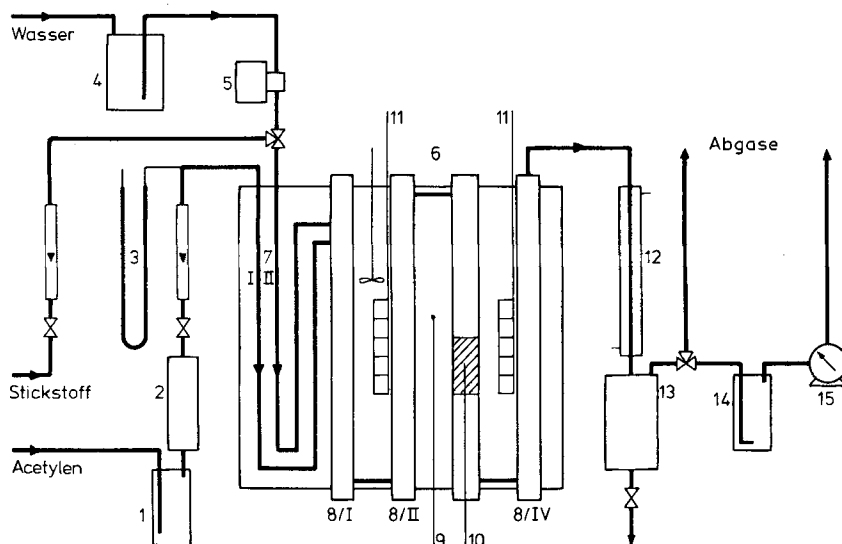


Fig. 10. Schema der Apparatur

1	Waschflasche	6	Reaktor	11	Heizspiralen
2	Natronlaugeturm	7/I–I ₁	Vorwärmrohre	12	Kühler
3	Manometer	8/I–IV	Reaktionsrohre	13	Abscheider
4	Vorratsgefäß	9	Thermostutzen	14	Frittenwaschflasche
5	Mikropumpe	10	Stutzen mit Sieb	15	Gasuhr

6.3. *Analytik.* Gas-chromatographische Analysen hatten gezeigt, dass die Reaktionsprodukte Acetylen, Wasser, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Spuren von Essigsäure enthielten. Infolge des grossen Wasserüberschusses (5–20fach) und der geringen Acetylenumsätze (1–7%) war die Gas-Chromatographie für eine quantitative Analyse in der Regel zu wenig genau. Die Reaktionsprodukte wurden deshalb wie folgt bestimmt:

Essigsäure durch Titration mit 0,1N Natronlauge gegen Phenolphthalein; Crotonaldehyd kolorimetrisch mit *m*-Phenylendiamin-dihydrochlorid-Lösung [23]; Summe von Acetaldehyd und Crotonaldehyd durch potentiometrische Titration mit Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung.

Der Firma *Lonza A.G.* sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit aufrichtig gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *K. Aufderreggen*, Diss. ETH No. 4053 (1963).
- [2] *R. M. Flid, O. N. Temkin*, J. Phys. Chemistry (USSR) 35, 219 (1961).
- [3] *A. I. Gel'bsteyn et al.*, Kinetics Catalysis (USSR) 5 (3), 402 (1964). Engl. Transl.
- [4] *R. M. Flid*, Trudy Inst. Chim. Nauk, Akad. Nauk Kaz. SSR 5, 81 (1959).
- [5] *Y. A. Gorin, I. K. Gorn*, J. Gen. Chemistry (USSR) 28, 2366 (1958). Engl. Transl.
- [6] *I. Marton et al.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 21, 375 (1959). Engl. Transl.
- [7] *I. K. Gorn, Y. A. Gorin*, J. Gen. Chemistry (USSR) 29, 2090 (1959). Engl. Transl.
- [8] *Y. A. Gorin, I. K. Gorn*, J. Gen. Chemistry (USSR) 30, 3781 (1960). Engl. Transl.
- [9] *A. Y. Yakubovich et al.*, Ž Prikl. Chim. 19, 973 (1946); Chem. Abstr. 41, 4367 (1947).
- [10] *G. Levai*, Ung. Z. Chem. 66, 389 (1960); Chem. Zbl. 1961, 15195
- [11] *R. A. Melikyan, G. G. Badalyan*, Sbornik Nauč. Trudov Erevan. Politech. Inst. 1957 (16), 33; Chem. Abstr. 54, 8610 (1960).
- [12] *A. N. Sorvaev, I. P. Kirillov*, Izv. Vysš. Učebn. Zavadenii, Chim. i Chim. Technol. 7 (6), 948 (1964); Chem. Abstr. 63, 2893 (1965).

- [13] A. L. Klebanski et al., Ž. Prikl. Chim. 20, 1005 (1947); Chem. Abstr. 42, 4434 (1948).
 [14] E. N. Tsybina, A. I. Gel'bstein et al., Ž. Fiz. Chim. 32, 856, 955 (1958); Chem. Abstr. 52, 19370 (1958).
 [15] Y. A. Gorin et al., Ž. Organ. Chim. 1 (5), 852 (1965); Chem. Abstr. 63, 6833 (1965).
 [16] I. P. Kirillov, A. A. Kalinin, Izv. Vysš. Učebn. Zavedenij, Chim. i Chim. Technol. 7 (5), 801 (1964); Chem. Abstr. 62, 7672 (1965).
 [17] A. J. Szonyi, W. F. Grayson, Can. J. Chem. Engn. 40, 183 (1962); A. J. Szonyi, Ph. D. Thesis, Toronto (1962).
 [18] Union Carbide, Mitteilungen ICZ-G-1364; ICZ-16E64-G.
 [19] I. C. Jungers, Cinétique Appliquées 1. Technip, Paris (1958).
 [20] C. N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. MIT Press, Cambridge-Massachusetts-London (1970).
 [21] C. Roberts, C. N. Satterfield, Ind. and Eng. Chemistry (Fundamentals) 4, 288 (1965).
 [22] A. Wheeler, Advances in Catalysis 3, 249. Academic Press, New York-London (1951).
 [23] R. B. Wearn, W. M. Murray, M. P. Ramsey, N. Chandler, Analyt. Chemistry 20, 922 (1948).
 [24] P. B. Weisz, C. D. Prater, Adv. Catalysis 4, 143. Academic Press, New York-London (1954).
 [25] Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie 3, 3, 45. Urban & Schwarzenberg, München-Berlin (1953).

48. Nachbargruppeneffekte bei der massenspektrometrischen Fragmentierung: N-Acetyl- ω -phenylalkylamine¹⁾

20. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von Stickstoffverbindung²⁾ 3)

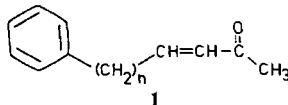
von René Wild und Manfred Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

(3. I. 74)

Summary. The mass spectral behaviour of the difunctional alkane N-acetyl-4-phenylbutylamine (**3**) was investigated. The main fragmentation of compound **3** is caused by the interaction on the two functional groups, which could be shown by comparison of the corresponding monofunctional compounds *n*-butylbenzene (**4**) and N-acetyl-*n*-butylamine (**5**). On the bases of high resolution data, the analyses of metastable transitions and the comparison of the spectra of some homologs and deuterated analogs of **3** the structures and their genesis of the main fragment ions were deducted.

Kürzlich haben *Djerassi et al.* über das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten phenylsubstituierter α, β -ungesättigter Ketone berichtet [2]. Aufgrund intensiver Deuterierungsexperimente, der Untersuchung homologer und analoger Verbindungen, sowie verschiedener massenspektrometrischer Techniken konnte gezeigt werden, dass Verbindungen vom Typ **1** beim massenspektrometrischen Zerfall unter Wechselwirkung der beiden endständigen Gruppierungen (Phenyl und α, β -ungesättigtes Keton) reagieren. So treten im Massenspektrum von 7-Phenyl-hept-3-en-2-on (**2**)



1) Auszugsweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Lugano, 20. Oktober 1973.

2) 19. Mitt., s. [1].

3) R. Wild, Teil der geplanten Diplomarbeit, Universität Zürich.