

# Azidität und Isomerisierungsaktivität von synthetischen Aluminiumsilikatkatalysatoren

Von HORST KNOPEL, WILHELM PRITZKOW und EBERHARD LEIBNITZ<sup>1)</sup>

Mit 2 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es wurde eine Reihe von synthetischen Al-Silikat-Katalysatoren mit 0-100 Mol-%  $\text{SiO}_2$  hergestellt. Die Säurekapazität (Azidität), die Oberfläche und die Isomerisierungsaktivität gegenüber p-Xylol wurden bestimmt. Maximale Azidität besaßen die Katalysatoren mit etwa 97 Mol-%  $\text{SiO}_2$ , das Maximum der Isomerisierungsaktivität lag im Bereich zwischen 70 und 95 Mol-%  $\text{SiO}_2$ . Die Oberfläche der Katalysatoren stieg mit wachsendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt gleichförmig an.

Alle technischen Xylolfractionen, sowohl die aus Steinkohlenteer wie die aus Reformatbenzin gewonnenen, enthalten nebeneinander die 4 isomeren  $\text{C}_8$ -Aromaten, das o-, m- und p-Xylol und das Äthylbenzol. Von diesen vier Isomeren lassen sich o- und p-Xylol verhältnismäßig leicht abtrennen, ersteres durch Feinfraktionierung, letzteres durch Ausfrierung bei etwa  $-70^\circ$ . Bei der Abtrennung des o-Xylols durch Destillation fallen o-Xylol-arme, bei der des p-Xylols p-Xylol-arme Gemische an, die nur noch als Lösungsmittel oder als Treibstoffe verwendbar sind.

Legt man darauf Wert, die technischen Xylolfractionen möglichst vollständig zur Gewinnung organisch-chemischer Grundstoffe, von o-Xylol (Ausgangsprodukt für Phthalsäureanhydrid) und bzw. oder von p-Xylol (Ausgangsprodukt für Terephthalsäure), zu verwerten, dann muß man die nach Abtrennung von o-Xylol bzw. von p-Xylol bzw. von o- und p-Xylol hinterbleibenden Xylolgemische wieder zu thermodynamischen Gleichgewichtsgemischen isomerisieren. Über die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes gibt Tab. 1 Auskunft<sup>2)</sup>, ebenfalls über die Zusammensetzung von Steinkohlen- und Reformatxylole und von Gemischen, wie sie nach Abtrennung des p-Xylols aus Steinkohlen- und Reformatxylole entstehen.

<sup>1)</sup> Dissertation H. KNOPEL, Leipzig 1959.

<sup>2)</sup> F. D. ROSSINI u. Mitarb., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Carnegie Press, Pittsburg 1953.

Tabelle 1  
Zusammensetzung von Xylolfractionen

Xylolfraction	Zusammensetzung in %			
	Et	o	m	p
Gleichgewichtsgemisch 525 °C . . . . .	10	23	46	21
Gleichgewichtsgemisch 25 °C . . . . .	1	16	60	23
Steinkohlenteerxylyl . . . . .	5	18	55	22
Mutterlauge aus Steinkohlenteerxylyl (p-Xylyl ausgefror.)	6	20	62	12
Reformatxylyl . . . . .	25	20	41	14
Mutterlauge aus Reformatxylyl (p-Xylyl ausgefroren) . .	27	22	44	7

Aus der wissenschaftlichen und der Patentliteratur ist bekannt, daß man Xylole durch Behandeln mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren<sup>3)</sup> oder durch Überleiten über „saure“ Kontakte, insbesondere Aluminiumsilikate<sup>4)</sup> und fluorierte Aluminiumoxyde<sup>5)</sup> isomerisieren kann. Viele Patente beschreiben auch die Isomerisierung über Katalysatoren, die Schwermetalloxyde, insbesondere Oxyde von Chrom, Molybdän und Wolfram, enthalten<sup>6)</sup>. Das einzige technisch ausgereifte Isomerisierungsverfahren, das „Octafining“ der Atlantic Refining Co., benutzt anscheinend als Katalysator ein platinhaltiges Aluminiumsilikat<sup>7)</sup>.

Im Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke wird die Isomerisierung von Xylole seit 1956 bearbeitet. Dabei setzten wir uns das Ziel, einen Katalysator zu entwickeln, der unter Mitteldruckbedingungen bei Gegenwart von Wasserstoff seine Wirksamkeit über mehrere Tage oder Wochen behält, so daß eine Regenerierung durch Abtrennen von Teer- und Koksbestandteilen möglichst selten nötig wird.

<sup>3)</sup> G. EGLOFF u. Mitarb., Isomerization of Pure Hydrocarbons, Reinhold Publishing Corp. New York 1942; G. BADDELEY, G. HOLT u. D. VOSS, J. Chem. Soc. (London) 1952, 100; H. C. BROWN u. H. JUNGK, J. Amer. chem. Soc. 77, 5579 (1955); A. P. 2683758 der Standard Oil Dev. Co.; A. P. 2782244 der Phillips Petrol. Co.

<sup>4)</sup> E. R. BOEDECKER u. W. E. ERNER, J. Amer. chem. Soc. 76, 3591 (1954); I. G. MAMEDALIEW, A. W. TOPTSCHIEW, G. M. MAMEDALIEW u. G. N. SULEIMANOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 106, 1027 (1956); A. W. TOPTSCHIEW, G. M. MAMEDALIEW u. I. G. MAMEDALIEW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss., 1956, 1390; A. P. 2532276 der Anglo Iranian Oil Co.; A. P. 2719183 der Houdry Process Corp.; A. P. 2741646 der Phillips Petrol. Co.; A. P. 2775628 der Esso Res. and Eng. Co.

<sup>5)</sup> A. P. 2656397 der Shell Dev. Co.; A. P. 2741646 der Phillips Petrol. Co.; E. P. 695947 der ICI; Belg. P. 563491 der Universal Oil Prod.

<sup>6)</sup> A. P. 2632779 der Standard Oil Dev. Co.; A. P. 2742519 der Phillips Petrol. Co.; E. P. 695583 der Standard Oil Dev. Co.; E. P. 744467 der ICI.

<sup>7)</sup> F. P. 1111586 der Atlantic Refining Co.; Petrol. Week 7, 1, 30 (1958); Petrol. Refiner 37, 8, 208 u. 210 (1958).

Zunächst prüften wir in Kleinversuchen, welche Kontakte überhaupt isomerisierungsaktiv sind. Wir fanden in Übereinstimmung mit den Literaturangaben drei geeignete Katalysatortypen.

1. Flußsäurebehandelte Aluminiumoxyde;
2. Flußsäurebehandelte Bleicherden;
3. Synthetische Aluminiumsilikate.

Unter diesen Kontakten erwiesen sich die synthetischen Aluminiumsilikate als die bei weitem aktivsten Isomerisierungskatalysatoren, deshalb wurden sie von uns eingehend untersucht. Synthetische Aluminiumsilikate werden seit etwa 30 Jahren in der Erdölindustrie als Crackkatalysatoren verwendet, bekannt sind vor allem die HOUDRY-Katalysatoren, die zu diesem Typ gehören. Als Erklärung für die Wirksamkeit dieser Katalysatoren findet man in der Literatur die Angabe, synthetische Aluminiumsilikate besäßen saure Eigenschaften und könnten deshalb bei hohen Temperaturen wie FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren wirken. Tatsächlich kann man viele Reaktionen, die unterhalb von  $100^\circ$  durch  $\text{AlCl}_3$  beschleunigt werden, z. B. die Alkylierung von Aromaten mit Olefinen<sup>8)</sup> und die Polymerisation von Olefinen<sup>9)</sup>, bei höherer Temperatur in Gegenwart von Aluminiumsilikaten durchführen. Hierher gehört ja auch die uns interessierende Isomerisierung der Xylole.

Wenn man annimmt, daß die Erklärung für die katalytische Wirkung der Aluminiumsilikate richtig ist, dann sollte es möglich sein, besonders aktive Kontakte ohne langwierige Aktivitätstestung nur auf Grund der Aziditätsbestimmung auszuwählen. Die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Azidität und Aktivität von Aluminiumsilikat-katalysatoren erschien uns deshalb nicht nur vom wissenschaftlichen, sondern auch vom praktischen Standpunkt aus sehr wichtig und interessant.

Derartige Untersuchungen sind schon in der Vergangenheit von anderen Autoren beschrieben worden, so wurde die Aktivität von Aluminiumsilikaten bei der Propylenpolymerisation, bei der Cumol-Entalkylierung und bei der Crackung von Mittelölen mit der Azidität ver-

---

<sup>8)</sup> J. P. FORTUIN, M. J. WAALÉ u. R. P. VAN OOSTEN, *Petroleum Refiner* **38** (6), 189 (1959); F. P. 1128239 vom 26. 7. 55/3. 1. 57 der N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. C. 1959, 626.

<sup>9)</sup> V. C. F. HOLM, G. C. BAILEY u. A. CLARK, *J. phys. Chem.* **63**, 129 (1959); O. JOHNSON, *J. phys. Chem.* **59**, 827 (1955); A. P. 2404056 vom 12. 10. 44 der Secony Vacuum Oil Co. C 1947, 1436.

glichen, wobei eine Parallelität festgestellt wurde<sup>10</sup>). Da das Material uns aber noch lückenhaft erschien und da noch niemals die Isomerisierungsaktivität von Aluminiumsilikaten systematisch untersucht wurde, haben wir eine Reihe von Al-Silikaten mit wechselnder Zusammensetzung (von 0 bis 100 Mol-%  $\text{SiO}_2$ ) hergestellt und systematisch untersucht, wobei die Oberfläche, die Azidität und die Isomerisierungsaktivität bestimmt wurden.

Al-Silikate für katalytische Zwecke werden meist durch gemeinsame Fällung von Aluminiumhydroxyd und Kieselgel hergestellt, wobei man verschiedene Ausgangsprodukte und verschiedene Reaktionsbedingungen wählen kann. Bei den bisher beschriebenen Versuchen<sup>10</sup>) wurden stets derartig hergestellte Al-Silikat-Katalysatoren verwendet.

Wir stellten in Anlehnung an ältere Erfahrungen der Leuna-Werke unsere Katalysatoren aus einer reinen, trockenen Aktivtonerde der Leuna-Werke und aus Silicagel Wolfen A durch feines Vermahlen, inniges Mischen und Verkneten mit Wasser, dem eine geringe Menge Salpetersäure zur Peptisierung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zugesetzt wurde, her. Die so erhaltene Masse liefert nach dem Trocknen bei  $450^\circ$  einen formbeständigen Katalysator, der als Splitt eingesetzt wurde.

Die Oberflächen der so gewonnenen Al-Silikate wurden nach der BET-Methode<sup>11</sup>) sowohl mit Stickstoff wie mit Butan ausgemessen.

Für die Bestimmung der Kontakt-Azidität gibt es noch keine allgemein eingeführte und anerkannte Methode. In der Literatur beschrieben sind die direkte Titration mit Butylamin in Benzol<sup>12</sup>) und der Ionenaustausch mit Alkaliazetat oder Alkalichlorid in wäßriger Lösung<sup>13</sup>) mit anschließender Titration der freigesetzten Säure. Auch die Adsorption von Ammoniak oder Aminen aus der Gasphase wurde als Be-

---

<sup>10</sup>) M. W. TAMELE, Discuss Faraday Soc. 8, 270 (1950); V. C. F. HOLM, G. C. BAILEY u. A. CLARK, J. physic. Chem. **63**, 129 (1959); O. JOHNSON, J. physic. Chem. **59**, 827 (1955); A. G. OBLAD, T. H. MILLIKEN u. G. A. MILLS, Advances in Catalysis **3**, 199 (1951); T. H. MILLIKEN, G. A. MILLS u. A. G. OBLAD, Discuss, Faraday Soc. 8, 279 (1950); C. D. PRATER u. R. M. LAGO, Advances in Catalysis 8, 293 (1956); A. CLARK, Ind. Engng. Chem. **45**, 1476 (1953).

<sup>11</sup>) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT u. E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938); G. RIENÄCKER u. S. UNGER, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 47 (1953); S. UNGER, Wiss. Zeitschr. Univ. Rostock **2**, 81 (1952) (Reihe Mathematik—Naturwissenschaften).

<sup>12</sup>) M. W. TAMELE, Discuss. Faraday Soc. 8, 270 (1950); O. JOHNSON, J. physic. Chem. **59**, 827 (1955); H. A. BENESI, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5490 (1956); H. A. BENESI, J. physic. Chem. **61**, 970 (1957); H. SANDER u. B. KLÖPPEL, Chem. Techn. **10**, 476 (1958).

<sup>13</sup>) V. C. F. HOLM, G. C. BAILEY u. A. CLARK, J. physic. Chem. **63**, 129 (1959); A. GRENALL, Ind. Engng. Chem. **41**, 1485 (1949).

stimmungsmethode für die Azidität vorgeschlagen<sup>14</sup>). Alle diese Bestimmungsverfahren gestatten nur die Ermittlung der Säurekapazität, d. h. der Anzahl der sauren Zentren in einem Gramm Katalysator, sie sagen nichts aus über die Stärke der sauren Zentren. Auf diese kann man entweder durch Adsorption von HAMMETT-Indikatoren<sup>15</sup>) oder durch fraktionierte Desorption von chemisorbierten Aminen<sup>16</sup>) schließen. Alle bisher veröffentlichten Arbeiten über die Säurestärke der aziden Zentren von synthetischen Al-Silikat-Katalysatoren stimmen darin überein, daß diese Säurestärke sehr groß, größer jedenfalls als die von Kaliumhydrogensulfat, Phosphorsäure, Kieselwolframsäure und sogar Schwefelsäure ist<sup>15</sup>).

Wir begnügten uns mit der Ermittlung der Säurekapazität der von uns hergestellten Kontakte. Dabei wurden die Kontakte kurze Zeit mit einer benzolischen Aminlösung geschüttelt, dann wurde ein aliquoter Teil der Aminlösung abpipetiert und mit Perchlorsäure in Eisessig gegen Kristallviolett als Indikator zurücktitriert. Die erhaltenen Ergebnisse waren weit besser reproduzierbar als die der direkten Titration mit n-Butylamin<sup>12</sup>), sie hingen aber von der Art des verwendetenamins ab; gegenüber schwächer basischen Aminen war bei etwa gleicher Molekülgröße die Säurekapazität der Kontakte kleiner als gegenüber stärker basischen Aminen. Außerdem war auch eine Abhängigkeit von der Molekülgröße der Amine festzustellen; gegenüber Aminen größerer Raumerfüllung war bei etwa gleicher Basizität die Säurekapazität der Kontakte kleiner als gegenüber Aminen geringerer Raumerfüllung (Tab. 2).

Außer von der Art des verwendetenamins ist die nach unserer Methode bestimmte Azidität noch von der Konzentration der verwendeten Aminlösung abhängig (Abb. 1), sie steigt mit der Konzentration in derselben Weise, wie man das bei einer rein physikalischen Adsorption erwarten müßte (FREUNDLICHsche bzw. LANGMUIRSche Adsorptions-Isotherme). Diese Abhängigkeit von der Konzentration ist aber keineswegs ein Zeichen dafür, daß man bei der Aziditätsbestimmung nur eine rein physikalische Adsorption mißt. Vielmehr ist eine solche Konzentrationsabhängigkeit auf Grund des Massenwirkungsgesetzes auch für

<sup>14</sup>) M. W. TAMELE, *Discuss. Faraday Soc.* 8, 270 (1950); G. A. MILLS, E. R. BOEDECKER u. A. G. OBLAD, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1554 (1950); R. L. RICHARDSON u. S. W. BENSON, *J. physic. Chem.* 61, 405 (1957); A. G. OBLAD, T. H. MILLIKEN u. G. A. MILLS, *Advances in Catalysis* 3, 206 (1951).

<sup>15</sup>) H. WEIL-MALHERBE u. J. WEISS, *J. chem. Soc.* 1948, 2164; C. WALLING, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1164 (1950); H. A. BENESI, *J. physic. Chem.* 61, 970 (1957); O. JOHNSON, *J. physic. Chem.* 59, 827 (1955).

<sup>16</sup>) R. L. RICHARDSON u. S. W. BENSON, *J. physic. Chem.* 61, 405 (1957).

die Salzbildung zwischen dem gelösten Amin und den sauren Zentren auf der Katalysatoroberfläche zu erwarten. Daß mit unserer Methode

wirklich die Säurekapazität, nicht nur eine physikalische Adsorption desamins gemessen wird, geht ja auch aus der Abhängigkeit der gemessenen Säurekapazität von der Basizität des eingesetztenamins hervor.

Weniger problematisch als die Aziditätsbestimmung war die Bestimmung der katalytischen Aktivität

Tabelle 2  
Säurekapazität eines Al-Silikat-Katalysators ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 60:40$  gegenüber verschiedenen Aminen in  $n/20$  benzolischer Lösung)

Amin	$p_K$	Azidität (Säurekapazität) mVal/g
Piperidin . . . . .	11,62 <sup>17)</sup>	0,35
Cyclohexylamin . . .	10,64 <sup>17)</sup>	0,41
Pyridin . . . . .	5,19 <sup>17)</sup>	0,19
Anilin . . . . .	4,58 <sup>17)</sup>	0,16
Diäthylamin . . . . .	11,00 <sup>17)</sup>	0,30
Di-n-Butylamin . . .	11,31 <sup>18)</sup>	0,24
Dicyclohexylamin . .	?	0,13

unserer Kontakte. Eine bestimmte Menge (20 ml) Kontakt wurde mit einer bestimmten Menge (400 ml) 96proz. p-Xylols in einen Drehautoklaven unter Wasserstoffatmosphäre 5 Stunden lang auf die gewünschte

Reaktionstemperatur erhitzt. Im Reaktionsprodukt wurde der p-Xylolgehalt kryoskopisch<sup>19)</sup> bestimmt; wenn dieser unter 60% gesunken war, wurde auch der m-Xylolgehalt<sup>20)</sup> bestimmt. Die aktivsten Katalysatoren ( $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 70:30$  bis  $60:20$ ) stellten schon bei  $400^\circ$  das thermodynamische Xylolgleichgewicht ein, das Reaktionsprodukt enthielt etwa

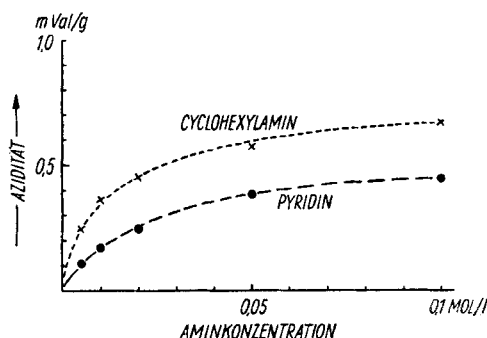


Abb. 1. Abhängigkeit der Säurekapazität eines Al-Silikat-Kontaktes mit 60 Mol-%  $\text{SiO}_2$  von der Konzentration des verwendeten Amins

<sup>17)</sup> B. E. CONWAY, Elektrochemische Tabellen. Govi-Verlag Frankfurt/Main 1957, S. 186.

<sup>18)</sup> N. F. HALL u. M. R. SPRINKLE, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3469 (1932).

<sup>19)</sup> BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Auflage, Springer-Verlag 1933, Bd. IV, S. 283.

<sup>20)</sup> H. P. REICHEL, Chem. Ztg. **55**, 744 (1931); BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Auflage, Springer-Verlag Berlin 1933, Bd. IV, S. 282.

20% p-Xylol und 40% m-Xylol. Die Aktivität dieser Katalysatoren wurde gleich 1 gesetzt und die Abnahme des p-Xylolgehaltes bei Verwendung der anderen Katalysatoren im Vergleich zu der bei den aktivsten Katalysatoren wurde als Maß der Isomerisierungsaktivität benutzt.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen ist in Abb. 2 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Oberfläche der Al-Silikatkontakte mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt gleichförmig ansteigt. Ebenso steigt auch die Azidität an, doch sinkt diese zwischen 97- und 99 Mol-% SiO<sub>2</sub> plötzlich stark ab; das reine Silicagel hat trotz seiner weit größeren Oberfläche etwa die gleiche Säurekapazität wie die reine Aktivtonerde.

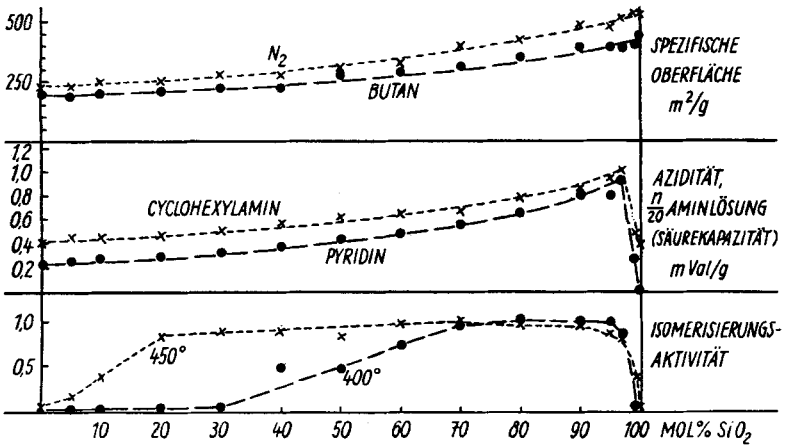


Abb. 2. Oberfläche, Azidität und relative Aktivität von Al-Silikat-Kontakten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Die Isomerisierungsaktivität der Katalysatoren, zeigt ein breites Maximum zwischen 60 und 95 Mol-% SiO<sub>2</sub>, eigenartigerweise fällt das Maximum nicht mit dem Maximum der Azidität (97 Mol-% SiO<sub>2</sub>) zusammen, vielmehr ist bei 97 Mol-% SiO<sub>2</sub> die Isomerisierungsaktivität erheblich kleiner als bei 95 Mol-% SiO<sub>2</sub>.

Die Ergebnisse lassen drei Schlüsse zu:

1. Die nach unserer Methode bestimmte Säurekapazität ist tatsächlich ein Maß für die Azidität der Kontakte und nicht nur durch eine physikalische Adsorption der Basen am Kontakt vorgetäuscht. Sonst müßte die Säurekapazität zwischen 97 und 100 Mol-% SiO<sub>2</sub>-Gehalt mit der steigenden Oberfläche des Kontaktes weiter steigen, dürfte aber auf keinen Fall so stark absinken, wie es die Abb. 2 zeigt.

2. Die Isomerisierungsaktivität ist nicht einfach von der Azidität der Kontakte abhängig. Sonst müßte das Maximum der Aktivität mit dem Maximum der Azidität zusammenfallen und bei etwa 97 Mol-%  $\text{SiO}_2$ -Gehalt liegen.

3. Die höchste Isomerisierungsaktivität besitzen Al-Silikatkatalysatoren mit 70 bis 90 Mol-%  $\text{SiO}_2$ .

Während die ersten zwei Schlüsse rein theoretischer Natur sind, war der dritte von großer Bedeutung für unsere weitere Arbeit. Es gelang uns, in kontinuierlichen Versuchsofen über Al-Silikat-Kontakten mit 60 bis 90 Mol-%  $\text{SiO}_2$  bei  $500^\circ$  mehrere hundert Stunden lang p-Xylol-arme Xylolmutterlaugen in Gleichgewichtsgemische zu überführen, aus denen sich wieder etwa 10 Gew.-% p-Xylol ausfrieren ließen. Diese Katalysatoren mußten allerdings alle 10 Stunden durch Abbrennen regeneriert werden, weil sich auf ihnen teer- und koksartige Bestandteile absetzten. Die Regenerierung gelang durch Abbrennen mit Luft bei  $525^\circ$  ohne Ausbau des Katalysators. Eine Fahrperiode von nur 10 Stunden zwischen zwei Regenerationen schien uns unwirtschaftlich zu sein, und wir haben uns deshalb bemüht, durch hydrierende Zuschläge und Arbeiten unter Wasserstoffdruck die Lebensdauer der Katalysatoren zu verbessern. So haben wir Katalysatoren entwickelt, die nur alle 800 bis 1500 Stunden regeneriert zu werden brauchen und deren Gesamtlebensdauer größer als 5000 Stunden ist. Diese Katalysatoren stellen, ausgehend von o- oder p-Xylol-armen Fraktionen, das thermodynamische Gleichgewicht der drei Xylole ein, während Äthylbenzol an der Reaktion nur in geringem Ausmaß teilnimmt. Neben der gewünschten Isomerisierung tritt stets noch in geringem Umfang eine Entalkylierung unter Bildung von Toluol und Methan ein; diese Reaktion läßt sich nicht ganz unterdrücken, weil sie thermodynamisch stark begünstigt ist<sup>2)</sup>.

Zum Schluß sei noch das Ergebnis bei der kontinuierlichen Isomerisierung von reinen Xylolisomeren über einem Al-Silikat-Kontakt mit 60 Mol-%  $\text{SiO}_2$  bzw. über einem modifizierten Al-Silikat-Kontakt (VK 9062) erwähnt, das in Tab. 3 dargestellt ist. Tab. 3 enthält außerdem das Ergebnis, das wir mit einem platinhaltigen Kontakt (0,5% Platin auf einer mit 2% Fluorwasserstoff aktivierten Tonerde), erhielten, die entsprechend einer Patentangabe<sup>21)</sup> hergestellt worden war (VK 57/42).

Die Tab. 3 zeigt, daß m- und p-Xylol leicht, o-Xylol etwas schwerer und Äthylbenzol überhaupt nicht isomerisiert wird. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen älterer Veröffentlichungen überein<sup>22)</sup>,

<sup>21)</sup> A. P. 2656397 v. 8. 3. 52/20. 10. 53 der Shell Development Co.

<sup>22)</sup> P. M. PRITS, I. E. CONNOR u. L. N. LEUM, Ind. Engng. Chem. 47, 770 (1955).



in denen auch schon der Weg angegeben ist, wie man durch Arbeiten unter hydrierend-dehydrierenden Bedingungen das Äthylbenzol doch in das Xylol-Gleichgewicht einbeziehen kann.

Tabelle 3  
Isomerisierung von reinen Xylolisomeren bei 500°

Einspritzprodukt	Katalysator	Abstreiferprodukt (Angaben in %)					Anal. Meth.*)
		Toluol	Et-B	o-X	m-X	p-X	
p-Xylol . . . . .	Al-Silikat	7	0	14	43	36	GC
	VK 9062		5	33	39	23	JR
	VK 57/42				47	28	KI
m-Xylol . . . . .	Al-Silikat	6	0	20	46	28	GC
	VK 9062		3	26	52	19	JR
	VK 57/42				48	23	KI
o-Xylol . . . . .	Al-Silikat	4	0	28	40	28	GC
	VK 9062		3	59	28	10	JR
	VK 57/42				39	12	KI
Äthylbenzol . . . . .	Al-Silikat	1	60	1	0	0	GC**)
	VK 9062		100	0	0	0	JR
	VK 57/42				0	0	KI

\*) GC Gaschromatographie; IR Infrarotspektroskopie; KI Klassische Methoden (p-Xylol kryoskopisch, m-Xylol gravimetrisch als Trinitroderivat).

\*\*\*) Rest auf 100% ist Benzol.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ ausgeführt. Dem Leiter des Zentralen Versuchslaboratoriums, Herrn Dr. K. SMEYKAL, schulden wir Dank für seine wohlwollende Förderung und seine Ratschläge; Herrn Dr. S. UNGER haben wir für wertvolle Diskussionen zu danken. Den Mitarbeitern des Analytischen Laboratoriums der Leuna-Werke danken wir für die Ausführung der gaschromatographischen und der ultrarotspektrographischen Xylol-Analysen.

*Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“;*

*Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1959.