

Die Untersuchung der Dehydratisierung von normalen Dodecylalkohol unter Anwendung von radioaktiven Katalysatoren

Von V. I. SPITZIN, I. E. MICHAILENKO und G. N. PIROGOWA

Mit 21 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird die katalytische Dehydratisierung von n-Dodecanol über Aluminiumoxyd untersucht, dem eine gewisse Menge radioaktiver Isotope zugesetzt wurde. In manchen Fällen besitzen die radioaktiven Katalysatoren eine erhöhte katalytische Aktivität.

Einleitung

Eine immer größere Bedeutung gewinnen heutzutage synthetische Waschmittel (Syndete) wie Salze der Sulfonsäuren und der Schwefelsäuremonoester, die im Vergleich zur Seife viel bessere Wascheigenschaften sogar im harten Wasser aufweisen. Als Ausgangsstoffe für derartige Detergentien dienen Fettalkohole und ihre Derivate. Dodecylalkohol, $C_{12}H_{25}OH$, und Dodecen, $C_{12}H_{24}$, spielen eine besonders wichtige Rolle bei der Darstellung solcher effektiver Detergentien.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, den Dehydratisierungsprozeß von normalem Dodecylalkohol an radioaktiven Katalysatoren zu studieren. Die Experimente wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom Januar 1960 bis September 1961 durchgeführt. Die Aufgabe des Instituts für Fettchemie war die Durchführung des katalytischen Prozesses an nicht radioaktiven Katalysatoren.

Im Zuge der Arbeit wurde auch die Zweckmäßigkeit der Anwendung einer äußeren Bestrahlung der Katalysatoren und des reagierenden Alkohols mit schnellen Elektronen untersucht.

Die Untersuchungen wurden also in mehreren Richtungen durchgeführt.

1. Es wurde der Einfluß der radioaktiven Bestrahlung auf den Dehydratisierungsprozeß von n-Dodecanol untersucht. Die radioaktiven Isotope

wurden entweder in den vorhandenen Katalysator eingeführt, oder in diesem durch Aktivierung des Grundstoffes und der Beimischungen durch Bestrahlung mit Neutronen im Kernreaktor gewonnen.

2. Es wurde der Einfluß des schnellen Elektronenstromes auf den katalytischen Prozeß untersucht.

I. Literaturangaben über den Einfluß der Bestrahlung auf die katalytischen Reaktionen

Es steht z. Z. fest, daß ionisierende Strahlen auf die heterogenkatalytischen Prozesse einen bedeutenden Einfluß ausüben¹⁾. Die Reaktionen wurden in der Regel auf vorher bestrahlten Präparaten durchgeführt. Noch ungenügend ist die Frage untersucht, wie sich die katalytische Aktivität ein und desselben Katalysators durch die Einwirkung verschiedenartiger ionisierender Strahlung verhält. Die Untersuchungen von TAYLOR²⁾³⁾ zeigten, daß die katalytische Aktivität von γ -Al₂O₃ beim Deuterium-Wasserstoffaustausch nach vorheriger Bestrahlung mit γ -Strahlen, α -Teilchen und Neutronen im gleichen Maße zunimmt. Das Rückglühen der Radiationseffekte ging im Falle der γ -Strahlen im Verlaufe einiger Stunden und im Falle der α -Teilchen und Neutronen im Verlaufe mehrerer Wochen vor sich. Die Untersuchung des Austausches H—D auf Silikagel⁴⁾ zeigte, daß nach einer Bestrahlung des Katalysators mit γ -Strahlen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um das 20fache und nach einer Bestrahlung mit Neutronen um das 10⁴fache zunimmt.

Die Bestrahlung kann die katalytischen Prozesse nicht nur beschleunigen, sondern auch verlangsamen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Äthylenhydrierung über ZnO⁵⁾ verringert sich, falls der Katalysator vor dem Versuch der Einwirkung von der γ -Strahlung unterworfen wurde. Die vorherige Bestrahlung des Katalysators NiO und SnO₂ mit thermischen Neutronen beschleunigt die Zerlegung des Stickstoffoxyduls über NiO und verlangsamt sie über SnO₂⁶⁾. Sind die Katalysatoren vor den Versuchen mit γ -Strahlen bestrahlt worden, so nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit des

1) E. H. TAYLOR, J. Chem. Educat., **56**, 18, 397 (1959).

2) H. W. KOHN u. E. H. TAYLOR, J. physic. Chem. **63**, 500 (1959).

3) E. H. TAYLOR, H. W. KOHN u. G. E. MOORE, Large Radiat. Sources Ind. Vol. **2**, 119 (1960).

4) H. W. KOHN u. E. H. TAYLOR, J. physic. Chem. **63**, 966 (1959).

5) E. H. TAYLOR u. J. A. WETHINGTON, J. Amer. chem. Soc., **76**, 971 (1954).

6) SAITO VASUKAZU, YONEDA YUKIO u. MAKISHIMA SHOJI, Nature, **183**, 388 (1959).

Wasserstoffperoxydes an platinierem Aluminiumoxyd⁷⁾ ab und an platinierem Silikagel⁸⁾ zu.

In den meisten der veröffentlichten Arbeiten wurden die Reaktionen an bestrahlten Katalysatoren bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durchgeführt, bei denen der Rückglüheffekt nicht so sichtlich zutage tritt. Im Isotopenaustausch H—D⁹⁾ über TiO₂ steigert die γ -Bestrahlung die katalytische Aktivität um 3 bis 4 Ordnungen, wenn der Versuch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs durchgeführt wird. Eine Erhitzung der bestrahlten Proben setzt ihre Aktivität stark herab. Es ist jedoch eine Reihe von Arbeiten bekannt, wo eine erhöhte katalytische Aktivität auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt. Bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ nach FISCHER-TROPSCH¹⁰⁾¹¹⁾ über Fe₂O₃ blieb die Aktivität des vorher mit γ -Strahlen bestrahlten Katalysators im Laufe von 30 Tagen bei einer Temperatur von 280° konstant. Eine Steigerung der katalytischen Aktivität des ZnO¹²⁾ unter dem Einfluß von γ -Strahlen ließ sich bei der Synthese von Methanol aus CO und H₂ im Temperaturbereich von 175°—250°C beobachten. Bei der Bildungsreaktion¹³⁾ von CO₂ aus CO und O₂ (bei einer Temperatur von 124°C) und der Zerfallsreaktion von N₂O (bei einer Temperatur von 375°C) wurde eine merkliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach Einwirkung von β -Strahlung auf die Katalysatoren, die in ihrer Zusammensetzung entweder Pt oder Pd auf NiO oder ZnO enthielten, nachgewiesen.

Es sind nur wenige Arbeiten bekannt, wo die Reaktionszone im Verlaufe des Prozesses von außen bestrahlt wurde. Bei der Wechselwirkung von CH₄ und NH₃¹⁴⁾ auf Platin wurde eine Verringerung der optimalen Temperatur unter den Bedingungen der äußeren Bestrahlung mit γ -Strahlen beobachtet. Dieser Effekt ließ sich auf den vorher bestrahlten Katalysatoren nicht nachweisen.

⁷⁾ H. M. MINATSCHEW u. J. S. CHODAKOW, Nachr. d. Akad. d. Wissensch. d. UdSSR, Abt. chem. Wissensch., 1430 (1961).

⁸⁾ H. M. MINATSCHEW, M. A. MARKOW u. J. S. CHODAKOW, Nachr. d. Akad. d. Wissensch. d. UdSSR, Abt. chem. Wissensch., 1227 (1961).

⁹⁾ J. A. MISTSCHENKO, G. K. BORESKOW, W. B. KASANSKI u. G. B. PARLJSKI, Kinetik und Katalyse, **2**, 296 (1961).

¹⁰⁾ R. W. CLARKE u. E. J. GIBSON, Nature, **180**, 140 (1957).

¹¹⁾ E. J. GIBSON, R. W. CLARKE, T. A. DORLING u. D. POPE, Proc. U. N. Sec. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, **29**, 312 (1958).

¹²⁾ T. J. BARRY u. R. ROBERTS, Nature **184**, 1061 (1961).

¹³⁾ H. C. ANDERSEN, G. COHN, C. D. KEITH u. P. N. RYLANDER, Nuclear Science abstracts, **15**, Nr. 9, 1404 (1961).

¹⁴⁾ R. MICHAIL u. J. HERSCOVICI, Proc. Sec. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, **29**, 317 (1958).

Sehr wenig wurde bisher auch die Frage des Einflusses der Bestrahlung auf Isomerisierungsprozesse untersucht. In einigen Fällen wurde eine Steigerung der Isomerisierung bei der Bestrahlung nachgewiesen, in anderen dagegen eine Abschwächung.

LUCCHESI und Mitarbeiter¹⁵⁾¹⁶⁾ stellten fest, daß nach der Bestrahlung des Aluminiumsilikatkatalysators mit thermischen und schnellen Elektronen sowie mit γ -Strahlen im Kernreaktor die katalytische Isomerisierung von Buten-1 zu Buten-2 abnimmt. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen nimmt die Isomerisierung von Hexen-1 zu Hexen-2 auf Silikagel nach dessen Bestrahlung mit Neutronen zu. Die Isomerisierung¹⁷⁾ von $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ und $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_9$ mit AlCl_3 unter der Wirkung von γ -Strahlen und der weichen Röntgenstrahlung sowie die Isomerisierung von Cyclohexen über Silikagel bei der Bestrahlung mit schnellen Neutronen¹⁸⁾ wird merklich beschleunigt.

Einen besonderen Effekt bewirkt die radioaktive Strahlung, die von den in den Katalysator eingeführten Isotopen ausgeht. Bei der Dehydratisierung von Cyclohexanol über Mischungen von $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{MgSO}_4 + \text{CaCl}_2$ ¹⁹⁻²¹⁾ wurde eine Steigerung des Umwandlungsgrades des Alkohols durch die Einwirkung radioaktiver Bestrahlung nachgewiesen. Die Zunahme des Umwandlungsgrades ist der Bestrahlungsdosis direkt proportional, die von den im Katalysator vorhandenen Schwefel-35- oder Kalzium-45-Isotopen ausgeht.

Auf Grund der dargelegten Angaben der Literatur läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß die katalytische Aktivität durch eine vorherige Behandlung des Katalysators mit ionisierender Strahlung, durch eine Bestrahlung des Katalysators und der reagierenden Stoffe während der Reaktion und durch die Einführung radioaktiver Isotope direkt in den Katalysator verändert werden kann.

¹⁵⁾ P. J. LUCCHESI, D. L. BAEDER u. L. P. LONGWELL, J. Amer. chem. Soc., **81**, 3235 (1959).

¹⁶⁾ P. J. LUCCHESI, D. L. BAEDER, J. P. LONGWELL u. M. C. SCHRAEDER, J. chem. Physics **31**, 559 (1959).

¹⁷⁾ P. J. LUCCHESI, C. E. HEAPH u. D. L. BAEDER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4530 (1960).

¹⁸⁾ P. B. WEISS u. E. W. SWEGLER, J. chem. Physics **23**, 1567 (1955).

¹⁹⁾ A. A. BALANDIN, V. I. SPITZIN, N. P. DOBROSSELSKAJA u. I. E. MICHAILENKO, Ber. d. Akad. d. Wissensch. d. UdSSR, **121**, 495 (1958); **137**, 628 (1961).

²⁰⁾ Nuclear Science Abstracts, **14**, Nr. 24a, 3296 (1960).

²¹⁾ A. A. BALANDIN, V. I. SPITZIN, N. P. DOBROSSELSKAJA, I. E. MICHAILENKO, I. W. WERESTSCHINSKI u. P. J. GLASUNOW, Nachr. d. Akad. d. Wissenschaft. d. UdSSR, Abt. chem. Wissenschaft., 565 (1961).

II. Ausgangspräparate und Apparatur für die katalytische Dehydratisierung von n-Dodecanol

Als Ausgangspräparate für die katalytische Reaktion dienten chemisch reines n-Dodecanol und zwei betriebliche Katalysatorproben — reines Aluminiumoxyd und das mit Phosphorsäure behandelte Aluminiumoxyd, die beide aus dem Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin eingegangen waren. Die chemische Analyse zeigte, daß das Aluminiumoxyd (auf wasserfreie Substanz berechnet) 99,87% Al_2O_3 , geringe Menge (0,11%) Fe_2O_3 und Spuren von SiO_2 enthielt. Das mit Phosphorsäure behandelte Aluminiumoxyd enthielt 59,54% Al_2O_3 und 40,55% P_2O_5 . Mit der spektralanalytischen Methode konnte man in beiden Präparaten je 0,01% Mg und Si und Spuren von Ca, Cu und Fe bestimmen. Die Teilchengröße der Katalysatoren betrug 1,5–2 mm, die spezifische Oberfläche des Aluminiumoxydes betrug $245 \text{ m}^2/\text{g}$.

Der n-Dodecylalkohol besaß folgende Kennzahlen: $d_4^{30} = 0,8286$; $n_D^{30} = 1,4390$; $\text{MR}_D^{\text{berechnet}} = 59,14$; und $\text{MR}_D^{\text{gefunden}} = 59,19$.

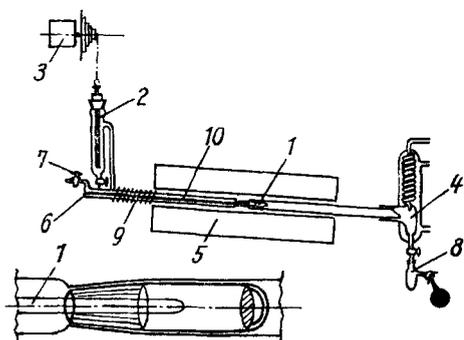


Abb. 1. Die waagerechte Apparatur zur Durchführung der katalytischen Dehydratisierungsreaktion des n-Dodecanols

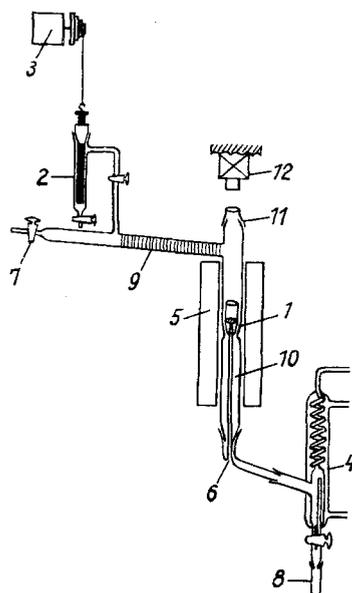


Abb. 2. Die senkrechte Apparatur zur Durchführung der katalytischen Dehydratisierungsreaktion des n-Dodecanols

Die Versuche der Dehydratisierung von n-Dodecanol wurden in verschiedenen Apparaturen durchgeführt, je nachdem mit radioaktiven Katalysatoren gearbeitet oder äußerlich bestrahlt wurde.

Die Reaktionen wurden im Durchlaufsystem bei atmosphärischem Druck durchgeführt. Vor dem Versuchsbeginn wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült. Die Apparaturen sind schematisch in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

Das Katalysatorrohr (10) und der Einsteckreaktor (1) sind aus Quarzglas, alle anderen Geräteteile aus Molybdänglas hergestellt. Das flüssige n-Dodecanol wurde mit einer bestimmten Geschwindigkeit mit Hilfe eines Synchronmotors mit Reduktor und Scheibensatz (3) aus der Glasspritze (2) mit einem Metallkolben dem Verdampfer (9) zugeführt. Aus dem Verdampfer gelangten die Alkoholdämpfe in den mit Katalysator gefüllten Reaktor (1). Das Katalysatorrohr (10) mit dem Reaktor wurde mit Hilfe eines elektrischen Ofens (5) mit offenem Rohrheizelement und indirektem Thermoregelungssystem erwärmt. Der Reaktor befand sich völlig im Temperaturfeld des Ofens. Die Einstellung der notwendigen Temperatur dauerte 5—10 Minuten. Die Genauigkeit der Temperatureinhaltung betrug $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Im Reaktionsbereich wurde die Temperatur mit Hilfe eines Chrom-Nickelthermoelementes und eines Gleichstrompotentiometers gemessen. Die Hülse des Thermoelementes (6) reichte in den Reaktor. Die Reaktionsprodukte destillierten in den Empfänger (4) und wurden dort mit einem Kühler kondensiert. Der Katalysator wurde im Stickstoff-Luftstrom, der durch den zweigängigen Hahn (7) zugeführt wurde, regeneriert. Die Reaktionen mit radioaktiven Katalysatoren wurden gewöhnlich in der waagerechten Apparatur (Abb. 1) und die unter dem Einfluß äußerer ionisierender Bestrahlung durchgeführten Reaktionen in der senkrechten Apparatur (Abb. 2) vorgenommen. Der Elektronenstrom wurde von der äußeren Quelle (12) durch das Fenster (11) mit einer Berylliummembrane von 0,3 mm Stärke zugeführt²²⁾.

Die Ausbeute der Produkte der katalytischen Reaktion hängt von der Volumengeschwindigkeit ab, die ihrerseits eine Funktion der Zufuhrgeschwindigkeit des Alkohols und der Katalysatormenge ist. Bei der Anwendung der waagerechten Anlage wird die Katalysatormenge durch die Temperaturzone des Ofens und die Reaktorausmaße festgelegt. In unseren Versuchen wurden 0,5—5 g Aluminiumoxyd verwendet. In der senkrechten Anlage durchstrahlt der von außen kommende Elektronenstrom die Katalysatorschicht aus Al_2O_3 , die höchstens 2 mm beträgt (0,15—0,17 g).

III. Analyse der Dehydratisierungsprodukte des n-Dodecanols

Das Hauptprodukt der Dehydratisierung des Dodecylalkohols ist ein Gemisch von Dodecen-Isomeren. Der Gesamtgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ließ sich durch bromometrische Titration bestimmen²³⁾. Die vorläufigen Versuche mit Gemischen von Dodecanol und α -Dodecen bekannter Zusammensetzung zeigten, daß diese Methode für die Analyse der

²²⁾ A. A. BALANDIN, V. I. SPITZIN, A. P. RUDENKO, N. P. DOBROSSELSKAJA, I. E. MICHAILENKO, G. N. PIROGOWA u. P. J. GLASUNOW, *Kinetik und Katalyse*, **2**, 626 (1961).

²³⁾ G. D. GALPERIN, Abhandlung des Erdölinstitutes (russ.), **4**, 141 (1954).

Dehydratisierungsprodukte des Dodecanols gut anwendbar ist. Für die qualitative und quantitative Charakteristik der dargestellten Olefine wurde die Infrarot-Spektralphotometrie herangezogen.

Bei den α -Isomeren wurde die Absorptionsbande bei 912 cm^{-1} , bei den trans-Isomeren bei 965 cm^{-1} nachgewiesen, was mit Angaben der Literatur²⁴⁾ übereinstimmt. Diese Ergebnisse zeigten, daß eine qualitative Bestimmung des α -Dodecen und des trans-Dodecen mit Hilfe von Infrarot-Spektren möglich ist. In Abb. 3 ist das Absorptionsspektrum des Gemisches von Dodecanol mit α - und trans-Dodecen Isomeren dargestellt. Für die quantitative Bestimmung des α -Dodecen wurde eine Eichkurve an Hand von Lösungen mit bekanntem α -Dodecen- und Dodecanol-Verhältnis ermittelt. Durch die lineare Abhängigkeit der optischen Dichte von der Konzentration des α -Dodecens ergibt sich eine Eichgerade.

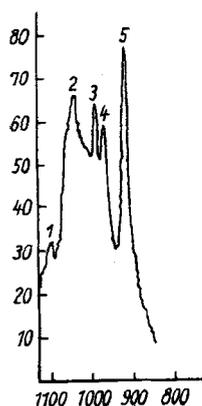


Abb. 3. Das Infrarot-Absorptionsspektrum des bei der Dehydratisierung von Dodecanol erhaltenen Katalysates Maxima: 1 und 2 – n-Dodecanol; 3 und 5 – α -Dodecen; 4 – trans-Dodecen

IV. Bestrahlung von Katalysatoren im Kernreaktor und mit schnellen Elektronen

Zwei Katalysatorproben, das Aluminiumoxyd und das mit Phosphorsäure behandelte Aluminiumoxyd, wurden unterschiedlich lange mit Neutronen und γ -Strahlen bestrahlt. Sodann wurde mit diesen Proben der katalytische Dehydratisierungsprozeß durchgeführt. Unter der Wirkung von langsamen Neutronen mit einer Strahlleistung von $\sim 0,8 \cdot 10^{13}\text{ cm}^2/\text{s}$ ließen sich die Isotope der Elemente aktivieren, die zur Zusammensetzung des Katalysators gehören oder als Beimischungen vorhanden sind. Zur Bestimmung der absoluten Aktivität der bestrahlten Katalysatoren wurden gewogene Mengen durch Zusammenschmelzen mit Soda bei 900 bis 950°C aufgeschlossen und die Schmelze mit Salzsäure gelöst. Danach wurden die Impulse mit Hilfe eines 4π -Zählers gemessen. Die entstandenen aktiven Isotope wurden mittels Aufnahme von β - und γ -Spektren mit dem Szintillationsspektrometer und dem 100-Kanal-Amplitudenanalysator identifiziert.

Durch die Bestrahlung des Aluminiumoxyds im Kernreaktor wurden einige Beimischungen aktiviert und einige radioaktive Isotope Na^{24} , Fe^{59} und Cu^{64} gebildet. Am dritten Tag nach der Bestrahlung wurde folgende Verteilung der induzierten Aktivität nachgewiesen: Na^{24} – 98%; Fe^{59} – 2%;

²⁴⁾ H. L. MURRY u. VERNON THORNTON, Anal. Chem. **24**, 318 (1952).

Cu⁶⁴ — Spuren. Nach einem Monat strahlt nur noch das radioaktive Isotop — Fe⁵⁹.

In den Abb. 4 und 5 sind die nach 3 und 30 Tagen nach der Reaktor-Bestrahlung aufgenommenen γ -Spektren des Aluminiumoxyd dargestellt.

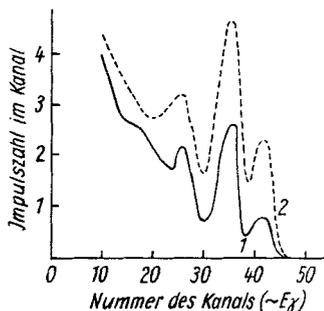


Abb. 4. Gamma-Spektrum des Katalysators 3 Tage nach der Bestrahlung im Reaktor aufgenommen. 1 — Katalysator (Al₂O₃); 2 — Na²⁴

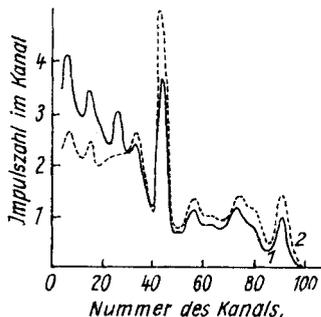


Abb. 5. Gamma-Spektrum des Katalysators 30 Tage nach der Bestrahlung im Reaktor aufgenommen. 1 — Katalysator (Al₂O₃); 2 — Fe⁵⁹

Aluminium und Sauerstoff bilden unter diesen Bedingungen keine langlebigen Radioisotope, ebenso auch Silizium, das im Präparat als geringe Beimischung vorhanden ist.

Eine andere Probe des Katalysators, es war mit Phosphorsäure behandeltes Aluminiumoxyd, wurde nach der Bestrahlung im Reaktor Phos-

Tabelle 1

Charakteristik der einer Bestrahlung im Kernreaktor unterworfenen Katalysatoren. Leistung des Neutronenflusses 0,8 · 10¹³ cm²/s

Nr.	Probe des Katalysators	Dauer der Bestrahlung im Reaktor in Tagen	Absolute Aktivität mC/g		Haltezeit in Tagen	Absolute Aktiv. d. Katalysators im Lf. des Versuchs, mC/g
			Na ²⁴ + Fe ⁵⁹	P ³²		
1	Aluminiumoxyd	5	0,130	—	35	0,001
		10	0,140	—	43	0,002
		30	0,683	—	270	0,002
2	Mit Phosphorsäure behandeltes Aluminiumoxyd	2	Spuren von Fe ⁵⁹	12,9	46	1,9
		30	Spuren von Fe ⁵⁹	65,3	37	10,5

phor- und Eisenisotope aktiviert. In Tab. 1 ist die Charakteristik der angewandten Katalysatoren angeführt, die mit langsamen Neutronen und γ -Quanten bestrahlt wurden.

Die Untersuchungen der Dehydratisierung von Dodecanol unter Bestrahlung des Katalysators und der Alkoholdämpfe mit Elektronen hoher Energie wurden immer in der senkrechten Apparatur durchgeführt. Als Quelle der schnellen Elektronen diente eine Elektronenröhre mit direkter Beschleunigung durch einen Reihenspannungsvervielfacher²⁵⁾. Der Elektronenstrahl gelangte durch ein Membranfenster in die Reaktionszone, das aus einer Berylliumplatte von 0,3 mm Stärke hergestellt wurde. Die Absorption der Elektronenenergie durch diese Membrane ist gering und beträgt 3–4%. Einige Bauteile der katalytischen Anlage wurden im Laufe der Versuche ferngesteuert. Temperatur, Erwärmung und Stoffzufuhr im Katalysatorrohr wurden auf dem Gesamtsteuerpult der Elektronenbeschleunigungsanlage überwacht. Das Öffnen und Schließen der Hähne wurde mit Hilfe von Servomechanismen verwirklicht. Da sich die Reaktionszone im Abstand von 25 bis 30 cm hinter dem Fenster des Beschleunigungsrohres befand, nahm die Anfangselektronenenergie (800 kV) an der Katalysatoroberfläche auf 760 kV ab. Die Gesamtdosis im Verlaufe des Versuchs (10 Minuten) ließ sich an Hand der Ferrosulfatmethode bestimmen.

Die Ferrosulfatdosimetrie wurde in einem, in das katalytische Gerät einsteckbaren Modellgefäß durchgeführt. Das Modellgefäß hatte dieselben Ausmaße und Formen, wie der Reaktor. Gleichzeitig wurde auch der in der Ionisationszelle — im Monitor — entstehende Strom gemessen. Der Dosiswert wurde nach der Zahl der in der dosimetrischen Lösung entstandenen Fe^{3+} Ionen berechnet.

V. Untersuchung der Dehydratisierung des n-Dodecanols über dem im Uranreaktor bestrahlten Aluminiumoxyd

Das Aluminiumoxyd wurde mehr oder weniger lange der Wirkung langsamer Neutronen und γ -Strahlen im Kernreaktor ausgesetzt und nach einer bestimmten Wartezeit zur katalytischen Reaktion eingesetzt. Die Charakteristik der Katalysatoren ist in Tab. 1 angegeben. Der n-Dodecylalkohol wurde mit einer Volumengeschwindigkeit von $0,16 \text{ min}^{-1}$ zugeführt. Das Gewicht des Katalysators betrug 0,5 g.

Wie aus den erhaltenen Ergebnissen (Abb. 6) zu ersehen ist, verursacht die Bestrahlung des Aluminiumoxyds mit Neutronen eine Verringerung der

²⁵⁾ P. J. GLASUNOW u. G. B. RADSIEWSKI, Sammelbuch „Einfluß der Ausstrahlung auf die nichtorganischen und organischen Systeme“. Verlag d. Akad. Wissensch. d. UdSSR, M. 1958, S. 395.

katalytischen Aktivität. Der höchste negative Effekt zeigte sich an dem Präparat, das 30 Tage bestrahlt wurde. Die Wartezeit wurde nicht berücksichtigt. Die über eine Dauer von 5 und 10 Tagen bestrahlten Präparate zeigten eine geringere Differenz in der Aktivität, verglichen mit der unbestrahlten Al_2O_3 -Probe; diese Differenz nimmt bei Temperatursteigerung ab. So wur-

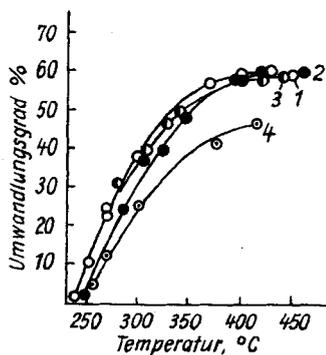


Abb. 6. Dehydratisierung von n-Dodecylalkohol über Al_2O_3 . 1 — Unbestrahlter Katalysator; Im Reaktor bestrahlte Proben: 2 — 5 Tage; 3 — 10 Tage; 4 — 30 Tage

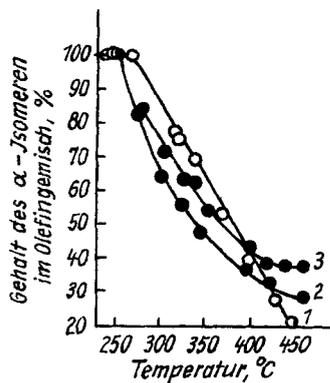


Abb. 7. Ausbeute des α -Isomeren bei der Bestrahlung der Katalysatoren in dem Kernreaktor. 1 — Aluminiumoxyd; 2 — das, im Laufe von 5 Tagen bestrahlte Aluminiumoxyd; 3 — das, im Laufe von 10 Tagen bestrahlte Aluminiumoxyd

den z. B. oberhalb 370 °C keine unterschiedlichen Ausbeuten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei Einsatz der Katalysatorproben 1, 2 und 3 gefunden. Im Falle einer längeren Bestrahlung mit Neutronen (30 Tage) wird die Zunahme des Umwandlungsgrades des n-Dodecanols verringert. Aber auch bei 400 °C läßt sich eine gewisse Differenz in der katalytischen Aktivität der unbestrahlten und der bestrahlten Al_2O_3 -Probe beobachten (Kurven 1 und 4, Abb. 6).

Es wurde ebenfalls der Gehalt an α -Olefin im gewonnenen Olefingemisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind aus Abb. 7 ersichtlich. Die Isomerisierung der Reaktionsprodukte nimmt nach vorheriger 5–10-tägiger Bestrahlung des Al_2O_3 mit Neutronen zu, wenn die katalytische Reaktion im Temperaturbereich 250–400 °C durchgeführt wird. Bei Temperaturen > 400 °C liegt die Ausbeute an α -Olefin mit bestrahltem Al_2O_3 etwas höher, als mit unbestrahltem Al_2O_3 .

Die Behandlung mit langsamen Neutronen verändert die Größe der Oberfläche des Aluminiumoxyds nicht. So hatte das 5 Tage bestrahlte Präparat

eine spezifische Oberfläche von $249 \text{ m}^2/\text{g}$. Unter der Wirkung von langsamen Neutronen nimmt offensichtlich die Zahl der aktiven Zentren im Katalysator ab und es geht eine eigenartige „Glättung“ der Oberfläche vor sich. Je länger diese Behandlung dauert, desto stärker nimmt die katalytische Aktivität des Al_2O_3 ab. Die entstehende induzierte Aktivität ist zweifellos zu gering um eine eigene Wirkung hervorzurufen. Dieselben Ursachen führen anscheinend dazu, daß die Elektronen der Doppelbindung, die von den Ladungen der Katalysatoroberfläche nicht festgehalten werden, bereits im Reaktionsprozeß leicht zur Molekülmitte abwandern.

Die Bestrahlung des Katalysators mit langsamen Neutronen und γ -Strahlen setzt also die Geschwindigkeit des Dehydratisierungsprozesses herab und steigert die Isomerisierung der Reaktionsprodukte. Man kann folglich die vorhergehende Bestrahlung des Aluminiumoxyds im Reaktor als eine Methode zur Steigerung seiner katalytischen Aktivität und damit zur Gewinnung größerer Ausbeuten an α -Isomeren nicht empfehlen.

VI. Dehydratisierung von Dodecanol über phosphatierten Aluminiumoxyd, das im Kernreaktor bestrahlt wurde

Der Dehydratisierungsprozeß wurde in der waagerechten katalytischen Apparatur untersucht. Die Reaktion wurde mit einer Geschwindigkeit von $0,085 \text{ min}^{-1}$ im Temperaturbereich $270\text{--}400^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das Gewicht des Katalysators betrug 1 g .

Auf Grund der Messung von Infrarot-Spektren wurde in den Reaktionsprodukten das Vorhandensein von α -Dodecen und trans-Dodecen neben nichtreagiertem Dodecanol nachgewiesen. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind in Abb. 8 dargestellt. Man sieht, daß oberhalb 320°C mit dem radioaktiven Katalysator 3, der Umwandlungsgrad von Dodecanol im Vergleich zum Umwandlungsgrad bei der Reaktion am nicht radioaktiven Katalysator stark zunimmt. Bei $350\text{--}400^\circ\text{C}$ beträgt die genannte Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit etwa das zweifache.

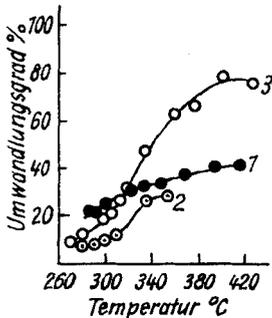


Abb. 8. Dehydratisierung von n-Dodecanol über phosphatiertem Aluminiumoxyd. 1—Nichtradioaktiver Katalysator; radioaktive Katalysatoren: 2— $1,9 \text{ mCu/g}$; 3— $10,5 \text{ mCu/g}$

Am Katalysator 2 mit der geringeren Radioaktivität wurden kleinere Ausbeuten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen gefunden als im Falle des nichtradioaktiven Katalysators 1. Die Form der Kurve 2 ähnelt mehr der Kurve 3 als der Kurve 1. Die Beschiebung mit Neutronen

verringert offensichtlich die gesamte katalytische Aktivität des Präparats und, es ist eine höhere spezifische Radioaktivität notwendig, um diesen negativen Einfluß zu überwinden.

Die Gehaltsbestimmung an α -Dodecen in den Reaktionsprodukten ergab eine Maximalausbeute von 40–50% bezogen auf die Gesamtmenge der gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die größte Ausbeute an α -Dodecen wurde in Gegenwart des Katalysators 2 beobachtet, obwohl in diesem Fall die Gesamtausbeute der ungesättigten Kohlenwasserstoffe am geringsten war. Die Maximalausbeute an α -Dodecen mit den Katalysatoren 2 und 3 ließ sich im Temperaturbereich 310 bis 330°C beobachten, was den Wendepunkten der Kurven in Abb. 8 entspricht.

Eine höhere Olefinausbeute läßt sich nach einer einmonatigen Bestrahlung des Katalysators mit Zusammensetzung 59,5% Al_2O_3 + 40,5% P_2O_5 im Kernreaktor erhalten. Die Isomerisierung von Dodecenen auf bestrahlten Präparaten bleibt genauso hoch wie auf einem nichtradioaktiven Präparat. Aus diesem Grunde lassen sich die erwähnten Katalysatoren für die Darstellung von α -Dodecen nicht ausnutzen.

VII. Dehydratisierung von n-Dodecanol über Al_2O_3 bei äußerer Bestrahlung mit schnellen Elektronen

Die Untersuchung der Dehydratisierung von Dodecylalkohol unter den Bedingungen der äußeren Elektronenbestrahlung wurde im Temperaturbereich 260–430°C durchgeführt. Das Dodecanol wurde mit einer Volumengeschwindigkeit von $0,68 \text{ min}^{-1}$ zugeführt. Das Gewicht des Katalysators betrug 0,17 g. Die Dosis der ionisierenden Bestrahlung betrug etwa 10^{20} eV/g . Unter denselben Bedingungen wurde zum Vergleich in derselben Anlage eine Reaktion ohne Bestrahlung untersucht. In Abb. 9 sind Angaben über die Abhängigkeit des Umwandlungsgrades des Dodecylalkohols von der Temperatur dargestellt. Die Beschießung mit Elektronen steigert die Ausbeute von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei tiefen Temperaturen um das 3fache und im Temperaturbereich 320–380°C um das 2fache.

Bei höheren Temperaturen beträgt infolge des Rückglühens der Radiationseffekte die Zunahme des Umwandlungsgrades des Alkohols 50%. Die Untersuchung der Infrarotspektren hat ergeben, daß das Hauptprodukt der Reaktion über Al_2O_3

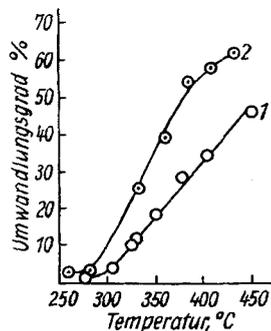


Abb. 9. Dehydratisierung von n-Dodecanol über Al_2O_3 durch Bestrahlung des Katalysators und der Alkoholdämpfe während der Reaktion mit Elektronen Dosis 10^{20} eV/g . Gewicht des Katalysators 0,17 g. 1 — ohne Bestrahlung; 2 — unter Bestrahlung

ohne Bestrahlung mit Elektronen das α -Isomere ist. Das trans-Isomere läßt sich in einer geringen Menge erst bei einer Temperatur über 400°C nachweisen (Abb. 10). Unter der Einwirkung der Elektronen nimmt die Isomerisation des α -Dodecens zu. Das trans-Isomere wurde schon bei 330°C nachgewiesen.

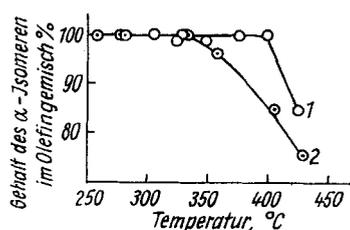


Abb. 10. Isomerisierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei der Dehydratisierung von n-Dodecanol über Al_2O_3 unter Bestrahlung mit Elektronen. Dosis 10^{20} eV/g. Gewicht des Katalysators 0,17 g. 1 — ohne Bestrahlung; 2 — bei der Bestrahlung

Es ist zu betonen, daß die absolute Ausbeute des α -Dodecens im gesamten untersuchten Temperaturbereich unter der Einwirkung der Elektronen um das 1,5- bis 2fache zunimmt. Bis zu 330°C läßt sich das α -Dodecen ohne Beimischungen anderer Isomere unter den Bedingungen der äußeren Bestrahlung mit Elektronen in einer größeren Menge darstellen als im Vergleich zu dem nicht bestrahlten Aluminiumoxyd.

Die Bestrahlung des Katalysators und der Alkoholdämpfe mit schnellen Elektronen ruft anscheinend Veränderungen im Kristallgitter des Aluminiumoxyds (Atomverschiebung, Ionisierung) hervor und erregt die Moleküle des Dodecylalkohols. Diese Erscheinungen erleichtern offensichtlich den Reaktionsverlauf der Dehydratisierung des Alkohols und der Isomerisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Entstehung von vorübergehenden negativen Ladungen beim Auftreffen von Elektronen auf der Oberfläche des Aluminiumoxyds soll die Verschiebung des Elektronendubletts der Doppelbindung zur Molekülmitte und die der H-Atome zum Molekülende unterstützen. Die Entstehung von negativen Ladungen auf der Oberfläche des Katalysators beschleunigt vielleicht die Zerfallsreaktion des Carboniumions, was zur Geschwindigkeitssteigerung der Dehydratisierung von Dodecanol und der Isomerisierung von Olefinen führt.

Die Bestrahlung des Katalysators und der Alkoholdämpfe mit schnellen Elektronen ruft anscheinend Veränderungen im Kristallgitter des Aluminiumoxyds (Atomverschiebung, Ionisierung) hervor und erregt die Moleküle des Dodecylalkohols. Diese Erscheinungen erleichtern offensichtlich den Reaktionsverlauf der Dehydratisierung des Alkohols und der Isomerisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Entstehung von vorübergehenden negativen Ladungen beim Auftreffen von Elektronen auf der Oberfläche des Aluminiumoxyds soll die Verschiebung des Elektronendubletts der Doppelbindung zur Molekülmitte und die der H-Atome zum Molekülende unterstützen. Die Entstehung von negativen Ladungen auf der Oberfläche des Katalysators beschleunigt vielleicht die Zerfallsreaktion des Carboniumions, was zur Geschwindigkeitssteigerung der Dehydratisierung von Dodecanol und der Isomerisierung von Olefinen führt.

VIII. Untersuchung der Dehydratisierungsreaktion n-Dodecanol über dem Katalysator der Zusammensetzung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\%$ CaCl_2

Die katalytische Reaktion wurde über einem Gemisch $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\%$ CaCl_2 durchgeführt. In einige Proben des Aluminiumoxyds wurde CaCl_2 eingeführt, das ein radioaktives Isotop, einen β -Strahler Ca^{45} ($E_{\text{max}} = 0,255$ MeV), enthielt. Die Körnchen des Aluminiumoxyds wurden mit radioaktiver Lösung durchtränkt, getrocknet und während 2 Stunden bei 400°C erwärmt. Parallel wurden Versuche an einem nichtradioaktiven Katalysator derselben chemischen Zusammensetzung, der auf dieselbe Weise vorbereitet wurde, durchgeführt. Um die Wirkung der β -Teilchen des im Katalysator verteilten

radioaktiven Strahlers mit der Elektronenwirkung zu vergleichen, wurde die Dehydratisierungsreaktion des n-Dodecanols parallel bei gleichzeitiger Bestrahlung mit schnellen Elektronen der Energie 800 kV durchgeführt. Das n-Dodecanol wurde mit einer Geschwindigkeit von $0,68 \text{ min}^{-1}$ zugeführt, das Gewicht des Katalysators betrug 0,15 g.

Bei der Durchführung der Dehydratisierung von n-Dodecylalkohol über dem mit CaCl_2 behandelten Katalysator wurde eine Verringerung des Umwandlungsgrades des Alkohols im Vergleich zum reinen Aluminiumoxyd nachgewiesen. Die Einführung des radioaktiven Isotopes in den Katalysator oder die Bestrahlung mit schnellen Elektronen während der Reaktion steigern die katalytische Aktivität (Abb. 11 und 12). Die Ergebnisse der Versuche mit radioaktivem Katalysator $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2$ bei gleichzeitigem Beschuß

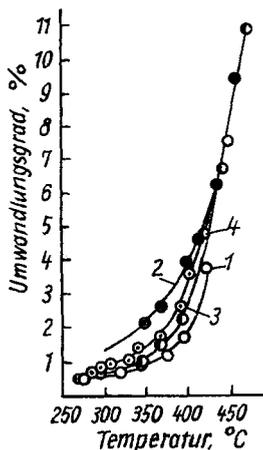


Abb. 11. Dehydratisierung von n-Dodecylalkohol über $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2$. 1 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2 (39,1 \text{ mCu/g})$; 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2$ bei äußerer Bestrahlung mit Elektronen, die Dosis -10^{20} eV/g ; 4 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2 (39,1 \text{ mCu/g})$ bei äußerer Bestrahlung mit Elektronen (Dosis -10^{20} eV/g .)

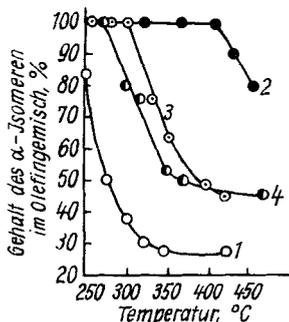


Abb. 12. Ausbeute des α -Isomeren bei der Dehydratisierung des n-Dodecylalkohols über $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2$. 1 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2 (39,1 \text{ mCu/g})$; 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2$ bei äußerer Bestrahlung mit Elektronen, die Dosis 10^{20} eV/g ; 4 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2 (39,1 \text{ mCu/g})$ bei äußerer Bestrahlung mit Elektronen (Dosis 10^{20} eV/g .)

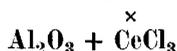
mit schnellen Elektronen ermöglichen die Frage über die Wirkung der Oberflächenladung auf den katalytischen Prozeß eindeutig zu lösen.

Da Ca^{45} ein β -Strahler ist, wird die Oberfläche des Katalysators $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2$ bei der Emission von β -Teilchen punktförmig positiv aufgeladen. Die Bestrahlung des Katalysators mit Elektronen neutralisiert in diesem Fall die vorhandenen positiven Ladungen und soll die Ausbeute von ungesättigten Kohlenwasserstoffen herabsetzen. Wie Abb. 11 zeigt, liegt tatsächlich die Kurve 4 unter der Kurve 2. Die Einwirkung schneller Elektronen auf den nichtradioaktiven Katalysator $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{ CaCl}_2$ steigert den Umwandlungsgrad des n-Dodecanols (Kurve 3, Abb. 11).

Die α -Olefinausbeute (Abb. 12) ist beim radioaktiven Katalysator am größten. Dabei bleibt der 100proz. Gehalt des α -Olefins im Olefingemisch bis 420 °C erhalten. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Dehydratisierung von n-Dodecanol über MgSO_4 beobachtet (s. S. 176), hier allerdings mit einer geringeren Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen verglichen mit nichtradioaktivem Magnesiumsulfat. Die Isomerisierung der Reaktionsprodukte nimmt bei der Bestrahlung mit schnellen Elektronen des Katalysators $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\%$ CaCl_2 und der n-Dodecylalkoholdämpfe im Vergleich zu einem radioaktiven Katalysator zu.

Der Abb. 12 ist zu entnehmen, daß beim Arbeiten mit nichtradioaktivem Katalysator $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2$ eine äußere ionisierende Bestrahlung eine Verringerung der Isomerisierung der Reaktionsprodukte hervorruft, obwohl diese noch wesentlich bleibt.

IX. Dehydratisierung von n-Dodecanol über dem Katalysatorsystem



Der Katalysator mit radioaktivem Ce^{144} wurde folgenderweise vorbereitet. Eine gewogene Menge Aluminiumoxyd wurde mit der Lösung des Cerechlorids getränkt. Dann wurde das Präparat getrocknet und bis zum konstanten Gewicht bei 430 °C gegläht. Der erhaltene Katalysator enthielt $7 \cdot 10^{-5}\%$ CeCl_3 . Die Salzverunreinigungen, bestehend aus Barium-, Calcium-, Chrom-, Mangan-, Magnesium und Eisenchloriden betragen 0,005%. Die spezifische Radioaktivität lag bei 12,7 mC/g, und die während 10 Minuten abgegebene Dosis betrug $3,6 \cdot 10^{17}$ eV/g.

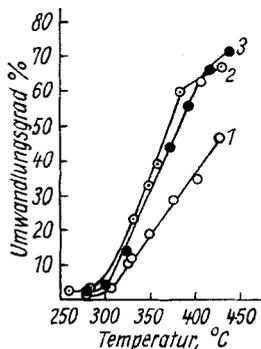


Abb. 13. Dehydratisierung von Dodecylalkohol über

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeCl}_3$ Gewicht des Katalysators 0,17 g. 1 — Al_2O_3 ; 2 — Al_2O_3 , bestrahlt mit Hochgeschwindigkeits-elektronen von einer Energie von 760 kV. Dosis 10^{20} eV/g. 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 7,10^{-5}\%$ CeCl_3 (12,7 mCu/g)

Die Dehydratisierungsreaktion des Dodecanols über $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeCl}_3$ wurde in der senkrechten katalytischen Anlage im Temperaturbereich 260 bis 330 °C durchgeführt. Das Dodecanol wurde mit der Geschwindigkeit $0,68 \text{ min}^{-1}$ zugeführt. Das Gewicht des Katalysators betrug 0,17 g. Die Ergebnisse der Versuche sind aus Abb. 13 ersichtlich. Der Umwandlungsgrad des Dodecylalkohols über dem radioaktiven Katalysator erhöhte sich (im Temperaturbereich 320–390 °C) im Vergleich zum reinen Aluminiumoxyd um 60–70%. Die Bestimmung des α -Dodecengehaltes ergab, daß die Isomerisierung von Olefinen zunimmt (Abb. 14).

Das trans-Isomere entsteht in Gegenwart von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeCl}_3$ bereits bei 330°C . Dagegen wurde über reinem Aluminiumoxyd das trans-Isomere erst bei Temperaturen über 400°C nachgewiesen.

Die Einführung des radioaktiven Cers in das Aluminiumoxyd steigert folglich sowohl die Isomerisierungs-, als auch die Dehydratisierungsgeschwindigkeit. Das beruht auf der Wirkung der radioaktiven Strahlung von Ce^{144} , da die Konzentration des Cerchlorides an sich gering ist und keine wesentliche Wirkung ausüben kann.

Es ist zu betonen, daß die absolute Ausbeute an α -Dodecen über $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeCl}_3$ im gesamten untersuchten Temperaturbereich im Gegensatz zum nichtradioaktiven Aluminiumoxyd zunimmt. Durch Zusatz von Ce^{144} zum Aluminiumoxyd kann man folglich im Temperaturbereich $280\text{--}330^\circ\text{C}$ höhere Ausbeuten an α -Dodecen erhalten.

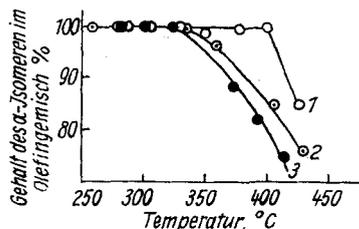


Abb. 14. Isomerisierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei der Dehydratisierung von n-Dodecanol über $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeCl}_3$. 1 — Al_2O_3 ; 2 — Al_2O_3 , mit Elektronen von der Energie 700 kV bestrahlt. Dosis 10^{20} eV/g; 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10^{-5}\%$ CeCl_3 (12,7 mCu/g)

X. Dehydratisierung von n-Dodecanol über dem Gemisch von phosphatier- tem Aluminiumoxyd und CeCl_3

Die Reaktion der Dehydratisierung wurde in der waagerechten katalytischen Apparatur durchgeführt. Der Katalysator wurde durch Tränken des phosphatierten Aluminiumoxyds mit einer Lösung des radioaktiven Cerchlorids hergestellt. Das Präparat wurde getrocknet und bis zum konstanten Gewicht bei 420°C geglüht. Der erhaltene Katalysator enthielt $6,4 \cdot 10^{-5}\%$ CeCl_3 und ebenfalls Barium-, Kalzium-, Chrom-, Mangan-, Magnesium- und Eisenchloride in einer Menge von 0,005%.

Die spezifische Radioaktivität betrug 15,6 mC/g. Der Prozeß der Dehydratisierung wurde im Temperaturbereich $280\text{--}400^\circ\text{C}$ untersucht. Das Dodecanol wurde mit einer Geschwindigkeit von $0,085 \text{ min}^{-1}$ zugeführt. Das Gewicht des Katalysators betrug 1 g.

Im Temperaturbereich $280\text{--}330^\circ\text{C}$ (Abb. 15) übt die Einführung des radioaktiven Isotopes keinen wesentlichen Einfluß auf die Dehydratisierung aus. Über 330°C aber nimmt die Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen über radioaktivem Katalysator im Vergleich zum nichtradioaktiven phosphatierten Aluminiumoxyd zu. Die Kurve geht steil nach oben. Bei 370°C steigt der Umwandlungsgrad auf 50% an. Diese Steigerung der

Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde durch die Wirkung der radioaktiven Strahlung des Ce^{144} hervorgerufen, da das Cerchlorid wegen seiner geringen Konzentration ($6,4 \cdot 10^{-5}\%$) an sich keinen Einfluß

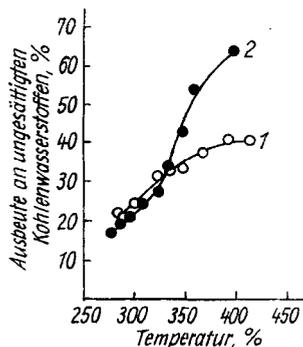


Abb. 15. Dehydratisierung von n-Dodecanol über phosphatiertem Al_2O_3 (40,5% P_2O_5) + $CeCl_3$ Gewicht des Katalysators 1 g 1 – phosphatiertes Al_2O_3 ; 2 – phosphatiertes Al_2O_3 + $CeCl_3$ (15,6 mCu/g)

auf die katalytische Aktivität ausüben kann. Die Untersuchung der Infrarotspektren ergab, daß die Isomerisierung der Reaktionsprodukte auch bei niedrigen Temperaturen verhältnismäßig hoch ist. Der untersuchte Katalysator kann aus diesem Grunde für die Gewinnung des α -Dodecen nicht ausgenutzt werden.

XI. Dehydratisierung von n-Dodecanol über Magnesiumsulfat

In früher veröffentlichten Arbeiten¹⁹⁾²¹⁾ wurde der Einfluß in den Katalysator eingeführter radioaktiver Isotope (S^{35} , Ca^{45}) auf den Prozeß der Dehydratisierung von Cyclohexanol über den Gemischen $MgSO_4 + Na_2SO_4$ und $MgSO_4 + CaCl_2$ untersucht. Dabei ließ sich eine Geschwindigkeitsveränderung der katalytischen Reaktion und eine Verringerung der Aktivierungsenergie des Prozesses beobachten.

Zum Vergleich mit den erwähnten Ergebnissen wurde der Einfluß der β -Strahlung von S^{35} und der äußeren Elektronenbestrahlung auf die Reaktion der Dehydratisierung von n-Dodecanol über Magnesiumsulfat untersucht. Gleichzeitig wurde die Wirkung der Elektronenbestrahlung auf die Isomerisierung der Reaktionsprodukte untersucht.

Die Versuche wurden in der waagerechten katalytischen Apparatur durchgeführt. Das Dodecanol wurde mit Volumengeschwindigkeiten von $0,16 \text{ min}^{-1}$ (bei der Dehydratisierung über radioaktiven Katalysatoren) und mit einer Volumengeschwindigkeit von $0,25 \text{ min}^{-1}$ (bei den Versuchen mit äußerer Bestrahlung) zugeführt. Die Menge des Katalysators betrug 0,4 bis 0,6 g, was ungefähr 1 ml Schüttelvolumen entspricht. Die Reaktion der Dehydratisierung wurde im Temperaturbereich 250–450°C durchgeführt.

Das Magnesiumsulfat wurde durch das Lösen des metallischen Magnesiums in verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure hergestellt. Zur Gewinnung der radioaktiven Katalysatoren wurde radioaktive mit S^{35} markierte Schwefelsäure verwendet. Die Lösung des Magnesiumsulfates wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei 400°C im Verlaufe von zwei

Stunden an der Luft geglüht. Die Analyse des Salzes ergab gefunden – 65,72% SO_3 (berechnet für das MgSO_4 – 66,51% SO_3). Daraus berechnet sich ein Molverhältnis der Oxyde von 1 MgO :0,96 SO_3 .

In unseren Untersuchungen wurden folgende MgSO_4 -Proben geprüft:
 1. das nichtradioaktive Präparat, 2. das Präparat von MgSO_4 mit der spe-

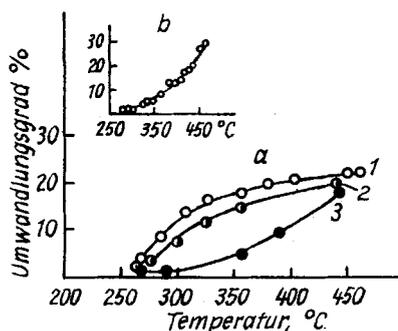


Abb. 16. Dehydratisierung von n-Dodecanol über Magnesiumsulfat
 a) 1 – MgSO_4 ; 2 – MgSO_4 , 16,6 mCu/g;
 3 – MgSO_4 , 19,1 mCu/g. b) bei äußerer Bestrahlung mit Elektronen; O – ohne Bestrahlung; ● – mit der Bestrahlung

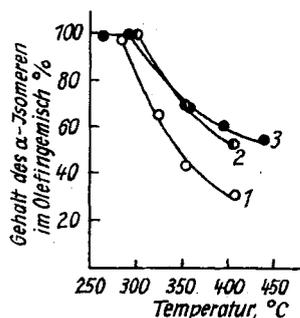


Abb. 17. Abhängigkeit der Ausbeute an α -Isomeren von der radioaktiven Strahlung des MgSO_4 -Katalysators 1 MgSO_4 ;
 2 MgSO_4 , 16,6 mCu/g; 3 MgSO_4 , 19,1 mCu/g

zifischen Aktivität 16,6 mC/g, und 3. dasselbe mit der Aktivität 19,1 mC/g. Die Ergebnisse der angeführten Versuche sind in den Abb. 16, 17, 18 dargestellt.

Die katalytische Aktivität des MgSO_4 auf die Dehydratisierungsreaktion von n-Dodecanol nimmt bei der Einführung von S^{35} in den Katalysator im Vergleich zum nichtradioaktiven Magnesiumsulfat ab (Abb. 16a). Die äußere Elektronenbestrahlung während der Reaktion blieb ohne Wirkung (Abb. 16b).

Abb. 17 zeigt den Gehalt an α -Olefinen im Olefingemisch, das bei der Dehydratisierung von n-Dodecanol auf nichtradioaktiven und radioaktiven Präparaten des Magnesiumsulfates gebildet wird. Die Ergebnisse zeigen, daß der Prozeß der Isomerisierung, wie auch der der Dehydratisierung über radioaktiven Katalysatoren langsamer vor sich geht. Die Veränderung der spezifischen Radioaktivität des Magnesium-

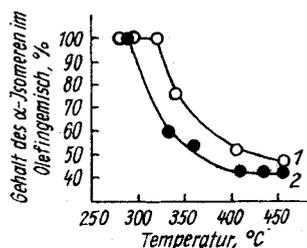


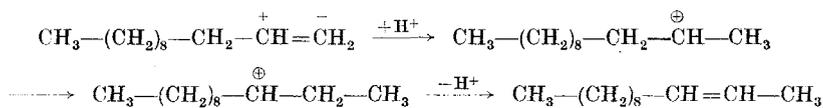
Abb. 18. Ausbeute an α -Isomeren über MgSO_4 bei der Einwirkung äußerer Elektronenbestrahlung; Dosis 10^{20} eV/g in 10 Minuten. 1 – ohne Bestrahlung; 2 – mit der Bestrahlung

sulfates auf den Wert 2,5 mC/g übt dabei einen stärkeren Einfluß auf den Prozeß der Dehydratisierung von Dodecanol aus, als auf die Isomerisierung der erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wie bereits betont wurde verändert sich die Ausbeute der Olefine im Falle der Dehydratisierung von n-Dodecanol bei der Bestrahlung mit schnellen Elektronen nicht. Die Bestrahlung mit Elektronen während der Reaktion übt aber einen merklichen Einfluß auf die Isomerisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus, und zwar verringert sich merklich die Ausbeute an α -Olefinen (Abb. 18).

Bei Anwendung des radioaktiven Katalysators, der S^{35} enthält, wird die Ausbeute an α -Olefinen gesteigert und die Isomerisierung der Olefine verringert. Die Wirkung der äußeren Bestrahlung mit schnellen Elektronen ruft den gegenteiligen Effekt hervor. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß auf die katalytischen Prozesse der Dehydratisierung von Alkohol und der Isomerisierung von Olefinen die Oberflächenladung des Katalysators einwirkt. Bei Emission der β -Teilchen wird die Katalysatoroberfläche positiv und im Falle der äußeren Bestrahlung mit Elektronen negativ aufgeladen.

Es ist möglich, daß der Prozeß der Isomerisierung nach dem Carbonium-Ionen-Mechanismus vor sich geht:



wobei das entstehende positive Carboniumion mit der negativ geladenen Katalysatoroberfläche leicht in Wechselwirkung tritt.

XII. Präparative Darstellung von α -Dodecen unter Anwendung von radioaktiven Katalysatoren

Abschließend wurde die Frage der Anwendungsmöglichkeit von radioaktiven Katalysatoren zur präparativen Darstellung von α -Dodecen untersucht. Es wurden Versuche der Dehydratisierung von n-Dodecanol mit größeren Katalysatormengen (4–5 g) und geringeren Volumengeschwindigkeiten ($0,02 \text{ min}^{-1}$) im Temperaturbereich $220\text{--}280^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Auf das Aluminiumoxyd wurden radioaktive Isotope S^{35} ($E(\beta) = 0,167 \text{ MeV}$) und Cs^{137} ($E(\beta)_{\text{max}} = 0,51 \text{ MeV}$ und $E(\gamma)_{\text{max}} = 0,66 \text{ MeV}$) als Lösungen von H_2SO_4 , Na_2SO_4 und CsNO_3 aufgebracht. Das Cs^{137} wurde in den Katalysator ohne Träger aber mit Salzbeimischungen ($\sim 0,001\%$) eingeführt. Das mit radioaktiven Lösungen durchtränkte Aluminiumoxyd wurde getrocknet und 2 Stunden bei 400°C erhitzt. Die Gemische wurden dann als Katalysatoren verwendet.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind aus den Abb. 19, 20, 21 ersichtlich.

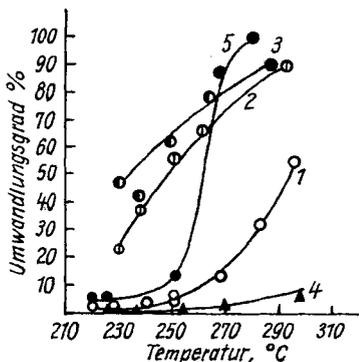


Abb. 19. Dehydratisierung von n-Dodecanol bei tiefen Temperaturen. 1 - Al₂O₃; 2 - Al₂O₃ + 45,5% H₂SO₄; 3 - Al₂O₃ + 45,5% H₂SO₄ (1,0 m Cu/g); 4 - Al₂O₃ + 23,1% Na₂SO₄ (52,0 mCu/g); 5 - Al₂O₃ + 4,2 · 10⁻³% CsNO₃ (2,5 mCu/g)

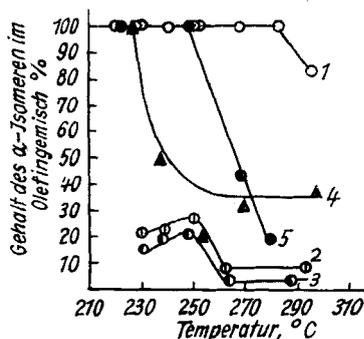


Abb. 20. Ausbeute an α -Dodecen im Olefingemisch. 1 - Al₂O₃; 2 - Al₂O₃ + 45,5% H₂SO₄; 3 - Al₂O₃ + 45,5% H₂SO₄ (1,0 mCu/g); 4 - Al₂O₃ + 23,1% Na₂SO₄ (52,0 mCu/g); 5 - Al₂O₃ + 4,2 · 10⁻³% CsNO₃ (2,5 mCu/g)

Die radioaktive Strahlung von S³⁵ (eingeführt als H₂SO₄) steigert bis zu einem gewissen Grade die katalytische Aktivität des Al₂O₃ in den Prozessen der Dehydratisierung und Isomerisierung (Abb. 19 und 20). Die größte Ausbeute an α -Dodecen erhält man jedoch bei 250–260 °C mit Aluminiumoxyd, das mit einer Lösung von Cs¹³⁷NO₃ behandelt wurde und die geringe spezifische Aktivität von nur 2,5 mC/g besitzt (Abb. 21).

Zusammenfassung

1. Es wurde die Anwendung radioaktiver Katalysatoren bei der Dehydratisierungsreaktion von n-Dodecanol zwecks Temperaturverringerung des Prozesses und Steigerung der Ausbeute an α -Dodecen untersucht. Als Katalysatoren wurden in der Hauptsache reines Aluminiumoxyd und phosphatiertes Aluminiumoxyd angewandt.

Es wurden zwei Methoden zur Darstellung radioaktiver Katalysatoren untersucht: 1. Die

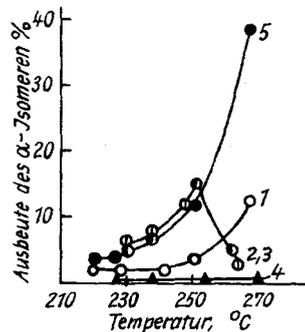


Abb. 21. Ausbeute an α -Dodecen bei tiefen Temperaturen. 1 - Al₂O₃; 2 - Al₂O₃ + 45,5% H₂SO₄; 3 - Al₂O₃ + 45,5% H₂SO₄ (1,0 mCu/g); 4 - Al₂O₃ + 23,1% Na₂SO₄ (52,0 mCu/g); 5 - Al₂O₃ + 4,2 · 10⁻³% CsNO₃ (2,5 mCu/g)

Bestrahlung des Ausgangskatalysators mit langsamen Neutronen im Kernreaktor und 2. die Einführung von verschiedenen radioaktiven Isotopen in einen nichtradioaktiven Katalysator.

2. Die Reaktion der Dehydratisierung von *n*-Dodecanol zwischen 230 bis 450° wurde in einer katalytischen Durchflußapparatur mit Einsteckreaktor untersucht. Die Menge des Katalysators betrug gewöhnlich 0,15 bis 0,5 g. Die Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde durch bromometrische Titration bestimmt. Die Identifizierung der Olefine erfolgte mit Hilfe der Infrarotspektrometrie.

3. Die Bestrahlung von Aluminiumoxyd mit langsamen Neutronen und γ -Strahlen im Kernreaktor ruft eine Verringerung der katalytischen Aktivität hervor. Gleichzeitig wird die Isomerisierung der erhaltenen Produkte gesteigert und die Ausbeute an α -Dodecen verringert. Wegen des geringen Gehaltes der Beimischungen (Na, Fe, Cu) im verwendeten Aluminiumoxyd war die Größe der induzierten Aktivität des Präparates nicht hoch.

Die Bestrahlung des Aluminiumoxyds mit langsamen Neutronen zwecks Verbesserung der Ausbeuten der untersuchten Reaktion kann nicht empfohlen werden.

4. Durch kurze Bestrahlung (2 Tage) von phosphatierten Aluminiumoxyds mit langsamen Neutronen und γ -Strahlen wird die katalytische Aktivität verringert und bei längerer Bestrahlungsdauer (30 Tage) wesentlich gesteigert. Es wird hier der Einfluß von zwei gegenteiligen Faktoren angenommen: die Beschießung mit langsamen Neutronen verringert an sich die Aktivität des Katalysators, aber durch eine induzierte Aktivität (Bildung von P^{32}) bei längerer Bestrahlung wird sie wesentlich gesteigert.

Die Isomerisierung der Reaktionsprodukte über nichtradioaktiven phosphatiertem Aluminiumoxyd geht schon bei 230 °C vor sich. Mit radioaktiven Katalysator, der P^{32} enthält, tritt die Olefinisomerisierung ebenfalls bei niedrigen Temperaturen (230–240 °C) ein, was die Ausbeute an α -Dodecen stark herabsetzt. Auch dieser Katalysator hat daher keine Perspektive.

5. Es wurde der Einfluß von radioaktiven Zusätzen auf die katalytische Aktivität des reinen und des phosphatierten Aluminiumoxyds untersucht. Zu diesem Zweck wurden folgende radioaktive Isotope verwendet: S^{35} , Ca^{45} , Cs^{137} und Ce^{144} . Der Vergleich der katalytischen Wirkung wurde mit nicht-radioaktiven und radioaktiven Katalysatoren durchgeführt, die in der Regel von gleicher chemischer Zusammensetzung sind und auf analoge Weise vorbereitet wurden.

6. Die Einführung des Calciumchlorids in das Aluminiumoxyd verringert die katalytische Aktivität bezüglich der Dehydratisierungsreaktion von *n*-Dodecanol und steigert den Isomerisationsgrad der dabei erhaltenen Olefine. Der Zusatz des $CaCl_2$ mit dem radioaktiven Isotop Ca^{45} steigert die De-

hydratisierungsgeschwindigkeit etwa um das 2,5fache und verringert die Isomerisierungsgeschwindigkeit im Vergleich zum nichtradioaktiven Katalysator derselben chemischen Zusammensetzung ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{CaCl}_2$).

7. Die Einführung des Ce^{144} ohne Träger in das Aluminiumoxyd (spezifische Radioaktivität 12,7 mC/g) steigert die Dehydratisierungsgeschwindigkeit des n-Dodecanols und die Isomerisierungsgeschwindigkeit des Dodecens. Die absolute Ausbeute an α -Dodecen nimmt im Vergleich zum nicht-radioaktiven Aluminiumoxyd um das 1,5fache im gesamten untersuchten Temperaturbereich zu. Über Aluminiumoxyd, das Ce^{144} enthält, läßt sich bis 330°C das α -Dodecen ohne Beimischungen anderer Isomere in größerer Menge darstellen, als über reinem Aluminiumoxyd. Der Zusatz von radioaktivem Ce^{144} scheint für die Steigerung der katalytischen Aktivität des Aluminiumoxyds aussichtsreich.

Der Zusatz von radioaktivem Ce^{144} zum phosphatierten Aluminiumoxyd steigert die Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Isomerisierung der Reaktionsprodukte verändert sich dabei nicht.

8. Bei der Ausarbeitung der Methode der präparativen Darstellung von α -Dodecen über radioaktiven Katalysatoren wurden als Zusätze zum Aluminiumoxyd die Isotope des S^{35} und Cs^{137} benutzt. Die Untersuchungen wurden bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ($230\text{--}280^\circ\text{C}$) mit einer größeren Katalysatormenge (bis 5 g) durchgeführt.

9. Die Einführung des S^{35} (als Na_2SO_4) in das Aluminiumoxyd verringert die Dehydratisierungsgeschwindigkeit von n-Dodecanol und steigert die Isomerisierungsgeschwindigkeit von Dodecen bei einer spezifischen Radioaktivität des Präparates von 52,0 mC/g. Ein Zusatz von radioaktiver H_2SO_4 bei einer spezifischen Aktivität des Katalysators von 1,0 mC/g steigert die Dehydratisierungs- und Isomerisierungsgeschwindigkeit.

Wegen der geringen Ausbeute und der starken Isomerisierung des α -Dodecen über Al_2O_3 , das H_2SO_4 und Na_2SO_4 enthält, kann der Zusatz des S^{35} zum Zweck einer präparativen Darstellung von α -Dodecen nicht empfohlen werden.

10. Die Einführung des Cs^{137} in das Aluminiumoxyd (spezifische Radioaktivität 2,5 mC/g) steigert die Dehydratisierungsgeschwindigkeit von n-Dodecanol und die Isomerisierungsreaktion von α -Dodecen. Die absolute Ausbeute an α -Dodecen über Aluminiumoxyd, das Cs^{137} enthält, nimmt im Temperaturbereich $230\text{--}280^\circ$ um 250–300% zu. Mit diesem Katalysator läßt sich α -Dodecen (bis zu einer Temperatur von 270°C) herstellen, ohne daß Beimischungen anderer Isomere in einer größeren Menge entstehen, wie es z. B. mit dem nichtradioaktiven Aluminiumoxyd der Fall ist.

11. Zum Vergleich der Ergebnisse dieser Untersuchungen mit denen der früher untersuchten Reaktion der Dehydratisierung von Cyclohexanol wurde die Verwendung von Magnesiumsulfat als Katalysator geprüft. Über radioaktives MgSO_4^{\times} (spezifische Aktivitäten 16,6 mC/g und 19,1 mC/g) entstanden α -Isomere ohne Isomerisierungsprodukte bis zu einer Temperatur von 320 °C. Deswegen läßt sich das MgSO_4 mit einem Gehalt von S^{35} als Katalysator für die Darstellung des reinen α -Olefins empfehlen.

12. Es wurde der Einfluß der äußeren Elektronenbestrahlung auf die Dehydratisierungsreaktion des n-Dodecanols im Vergleich zum Einfluß der β -Strahlung des Katalysators untersucht.

Die Bestrahlung des Aluminiumoxyds und der Alkoholdämpfe während der Reaktion mit schnellen Elektronen der Energie von 760 kV steigert die Dehydratisierungs- und die Isomerisierungsgeschwindigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe im Temperaturbereich 250–450 °C. Die durch die Beschießung mit Elektronen hervorgerufene Ionisation von Atomen auf der Katalysatoroberfläche trägt offensichtlich zur Geschwindigkeitssteigerung der Dehydratisierungs- und Isomerisierungsreaktion bei. Die absolute Ausbeute an α -Dodecen wurde im gesamten untersuchten Temperaturbereich um das 1,5- bis 2fache gesteigert.

Unter den Bedingungen der äußeren Bestrahlung mit schnellen Elektronen bis zu einer Temperatur von 330 °C läßt sich das α -Dodecen ohne Beimischungen anderer Isomere in größeren Mengen darstellen, als über Al_2O_3 ohne Bestrahlung. Diese Methode kann für die praktische Anwendung empfohlen werden.

13. Die Bestrahlung des Katalysators $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{CaCl}_2$ mit schnellen Elektronen steigert die Dehydratisierungsgeschwindigkeit des n-Dodecanols und verringert die Isomerisierungsgeschwindigkeit des α -Dodecen im Temperaturbereich 260–460 °C. Die äußere Bestrahlung des radioaktiven Katalysators der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19,4\% \text{CaCl}_2^{\times}$ und der spezifischen Aktivität 39,1 mC/g verringert die katalytische Aktivität. Die Isomerisierung von Reaktionsprodukten wird gesteigert. Das hat eine wichtige theoretische Bedeutung: die Erzeugung positiv geladener Zentren auf der Katalysatoroberfläche durch Emission von β -Teilchen trägt zur Protonenabspaltung und zur Bildung des Carboniumions bei. Bei der Beschießung mit Elektronen von außen wird die Zahl der positiv geladenen Zentren verringert, was zur Abnahme der Geschwindigkeit der Dehydratisierungsreaktion führt.

14. Die oben erwähnten Resultate zeigen, daß die Radiationsmethoden in der heutigen Katalyse aussichtsreich sind.

An neuen Beispielen wurde der positive Einfluß der Einführung bestimmter Mengen radioaktiver Isotope in die Katalysatoren bestätigt. Es wurde

gezeigt, daß die äußere Bestrahlung des Katalysators mit schnellen Elektronen ebenfalls von bedeutendem Interesse ist.

Einige Ergebnisse dieser Arbeit finden eine praktische Anwendung bei der Darstellung von α -Dodecen aus n-Dodecanol²⁶⁾.

²⁶⁾ V. I. SPITZIN u. W. W. GROMOV, Abhandlungen der Zweiten Allunionstagung in der Strahlungschemie, Verlag d. Akad. Wissensch. d. UdSSR, M. 1962, S. 646.

Moskau, Institut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Laboratorium für Radiochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1963.