

ÜBER DIE ROLLE DER KRISTALLINEN ALUMINIUMSILIKATE IN DER UMSETZUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN IV. UMSETZUNG DER C₈-ALKYLAROMATEN BEI ANWENDUNG EINES ZEOLITH-KATALYSATORS

Von

M. CZENCZ, J. SÜTÖ und I. SZEBÉNYI

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 28. Januar, 1977

Die früheren Mitteilungen dieser Serie [1, 2, 3] gaben eine kurze Übersicht über die wichtigsten Kennzeichen der kristallinen Aluminiumsilikate, der Zeolithe, und über ihre Anwendungsgebiete bei der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Ergebnisse von Versuchen, die wir mit einem ungarischen Molekularsieb auf natürlicher Zeolithbasis, mit dem Klinoptilolit zwecks Umsetzung der C₈-alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe durchführten.

Der fortwährend wachsende Bedarf der organisch-chemischen Industrie an aromatischen Kohlenwasserstoffen wird überwiegend durch technologische Verfahren auf Erdölbasis gedeckt. Die auf solche Weise hergestellten aromatischen Kohlenwasserstoffe genügen jedoch in der Regel nicht, um die Ansprüche der Verwendung zu befriedigen, daher wurde die gegenseitige Umsetzung von einzelnen Aromaten zu einer wichtigen Aufgabe der Industrie.

Die bei den petrolchemischen Vorgängen entstehende C₈-Fraktion enthält im allgemeinen — neben etwa 50% m-Xylol — ungefähr gleiche Mengen von p- und o-Xylol, ferner wenig Äthylbenzol. Bei den Synthesen der chemischen Industrie ist aber der Bedarf an p- und o-Xylol am größten, während die Verwendung des m-Xylols unbedeutend ist. Es liegt daher auf der Hand, das m-Xylol — hauptsächlich durch Isomerisation — umzusetzen.

Die Gestaltung der Weltproduktion und der Verwendung von p-Xylol und o-Xylol wird in den Abb. 1 und 2 gezeigt [4].

Die Isomerisation der C₈-aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde früher in Gegenwart von Aluminiumchlorid-, Platin- und Oxidkatalysatoren, von natürlichen und synthetischen Aluminiumsilikaten studiert. Heutzutage nimmt allmählich die praktische Bedeutung der Zeolithkatalysatoren auf verschiedenen Gebieten der petrolchemischen Industrie zu [5, 3].

Die Umsetzung der Xylole, unter anderem die des m-Xylols auf einem Zeolithkatalysator, wurde von mehreren Verfassern untersucht [6—9]. Diese Versuche wurden in einer Einrichtung von Laboratoriumsmaßstab durchgeführt.

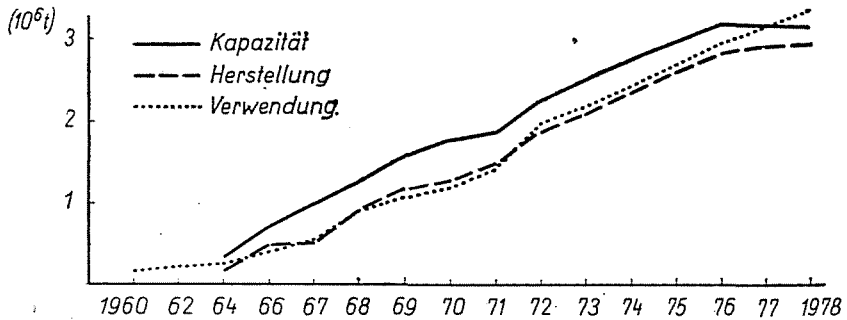


Abb. 1. Angaben über die Herstellung und Verwendung von p-Xylole

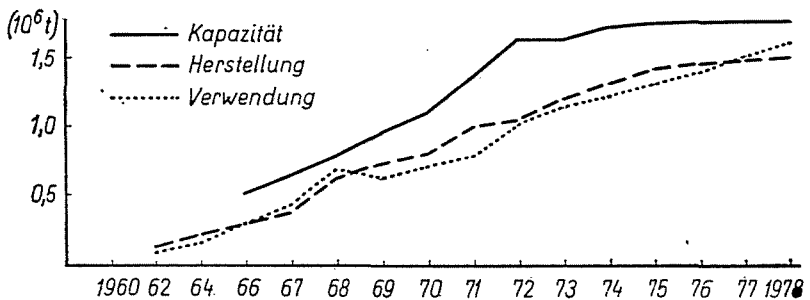


Abb. 2. Angaben über die Herstellung und Verwendung von o-Xylole

Auch ungarische Versuche zur Strukturforschung der Zeolithe und zu ihrer Verwendung bei der Umsetzung der Kohlenwasserstoffe sind bekannt [10, 11, 12].

Bei unseren Versuchsarbeiten wurde die Umsetzbarkeit der verschiedenen individuellen C_8 -alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe an der H-Form des Klinoptilolits, eines modifizierten natürlichen Zeoliths ungarischen Ursprungs, studiert.

Untersuchungen wurden mit den Modellverbindungen m-Xylole, p-Xylole, o-Xylole und Äthylbenzol in einem kontinuierlichen Mikroreaktorsystem unter Wasserstoffdruck im Temperaturbereich von 460–520 °C bei Raumgeschwindigkeiten von 0,5, 1,0 und 2,0 h⁻¹ durchgeführt.

Herstellung und Untersuchung des Katalysators

Der bei den Versuchen angewandte Katalysator wurde durch eine Modifizierung des handelsüblichen Molekularsiebs auf Klinoptilolithbasis ungarischer Erzeugung mit der Bezeichnung Klinosorb-4, neuerlich Ersorb-4, hergestellt.

Klinoptilolit ist ein mit dem Heulandit isomorphes Alkali- und Erdalkalimetallaluminiumsilikat von monoklinem Kristallsystem, mit einem hohen Gehalt an Wasser zeolithischer Bindung. Das Kristallgitter ist dabei aus durch 6-, 5- und 4-gliedrigen Tetraederringen gebildeten Schichten aufgebaut, die durch 8- und 10-gliedrige Tetraederringe locker aneinander geknüpft sind. Die Kationen und Adsorbate befinden sich in dem hier zurückbleibenden freien Raum [13]. In dem Raum zwischen den einzelnen Schichten ist ein Kanalsystem in drei Richtungen zu finden.

Zur Umsetzung der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind saure Katalysatoren erforderlich. Auch das H-Klinoptilolit, eine der Zeolithformen mit dem größten Säuregehalt, gehört zu diesem Typ. Die saure Natur der Zeolithe kann nämlich durch einen Austausch der mobilen Kationen gegen Protone oder durch die Erhöhung des Si/Al Verhältnisses, z. B. durch eine Säurebehandlung bedeutend erhöht werden.

Zur Herstellung des aktiven Katalysators wurden zuerst die Erdalkalimetallkationen gegen NH_4 -Ionen ausgetauscht, sodann wurde die H-Form des Zeoliths durch Erhitzung der ionenausgetauschten NH_4 -Form erhalten.

Der Ionenaustausch wurde mit einer 2molaren Ammoniumnitratlösung unter statischen Umständen vorgenommen.

Die Kennzeichnung des Katalysators erfolgte aufgrund physikalisch-chemischer, derivatographischer und Röntgendiffraktionsuntersuchungen.

Tabelle I enthält die physikalisch-chemischen Kennzeichen des Katalysators.

Tabelle I

Physikalisch-chemische Kenngrößen des Katalysators

| | |
|-------------------|---|
| Azidität | 3,2 Milligrammäquiv./g $\times 10^{-4}$ |
| Litergewicht | 848 g/l |
| Wahre Dichte | 1,870 g/cm ³ |
| Scheinbare Dichte | 1,500 g/cm ³ |
| Porosität | 20% |

Die derivatographische Aufnahme wurde mit einem Derivatographen Typ Erdey—Paulik—Paulik bereitet. Die auf Einwirkung der Temperaturänderung stattfindenden charakteristischen Umsetzungen der NH_4 -Zeolithe sind am Derivatogramm klar zu beobachten. Auch der Verlauf des Wasserverlustvorganges und der Entweichung des NH_3 im Temperaturbereich 400—500 °C ist aus dem Derivatogramm ersichtlich.

Zur Feststellung der Zusammensetzung der kristallinen Phase des Katalysators wurde eine Röntgendiffraktionsaufnahme bereitet. Diese Unter-

suchungen wurden mit einem Instrument Typ Mikrometa-2 unter Anwendung des Debye-Scherrerschen Pulveraufnahmeverfahrens durchgeführt. Das ist eine halbquantitative Methode, die es ermöglicht, die Phasenzusammensetzung mit einer Genauigkeit von 5% abzuschätzen. Auf dieser Grundlage sieht die Zusammensetzung der kristallinen Phase des H-förmigen Klinosorbs prozentuell folgendermaßen aus:

| | |
|--------------------------------|-----|
| Klinoptilolit | 70 |
| Quarz | 10 |
| Kristobalit | 10 |
| Feldspat | 5 |
| Tonmineral (Montmorillonit) | 5—7 |

Analyse der Modellverbindungen und der Produkte

Die Reinheit der bei den Versuchen verwendeten Modellverbindungen, ferner die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte wurden mittels Gaschromatographie bestimmt. Die Reinheit der in den Versuchen verwendeten Mengen war über 95%.

Während der Versuche ergab sich ein flüssiges Gasprodukt in beträchtlichen Mengen von Gasprodukten. Um eine vollkommene Umsetzung der Modellverbindungen zu bekommen, wurde die Analyse des flüssigen Produkts jedesmal, die des gasförmigen Produktes von Zeit zu Zeit durchgeführt.

Bei der Untersuchung des flüssigen Produkts bestand die Säulenpackung aus 10% Benton 34 und 10% Dinonylphthalat auf einem Trägerstoff Chromosorb W von 0,2—0,3 mm Korngröße. Diese Packung ermöglichte die Abtrennung der Xylolisomere.

Als Beispiel wird in Abb. 3 ein Chromatogramm dargestellt, wo die Peaks aller gebildeten Verbindungen aufzufinden sind. Die Trimethylbenzole sind mit TMB bezeichnet.

Das gasförmige Produkt wurde bei 170 °C auf einer Phase aus aktiviertem Aluminiumoxid GSC-120 analysiert.

Versuchsumstände

Die Versuche wurden in einem kontinuierlichen Mikroreaktorsystem durchgeführt, wobei ein mit Katalysator von 1,0—1,3 mm Korngröße gefülltes Stahlrohr von 7×150 mm Größe als Reaktor diente.

Der Katalysator wurde im Reaktor aktiviert, wobei Wasserstoff bei 520° (dies war die bei den Versuchen angewandte höchste Temperatur) 4

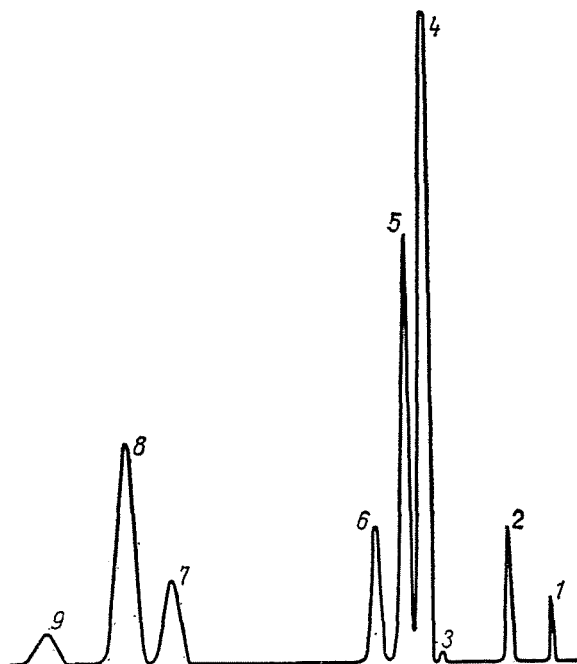


Abb. 3. Chromatogramm von alkylaromatischen Verbindungen. 1. Benzol; 2. Toluol; 3. Äthylbenzol; 4. p-Xylol; 5. m-Xylol; 6. o-Xylol; 7. 1,3,5-TMB; 8. 1,2,4-TMB; 9. 1,2,3-TMB
TMB = Trimethylbenzol

Stunden lang mit einer Geschwindigkeit von 10 Liter/Stunde durch den Reaktor durchgeleitet wurde.

Bei den in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführten Vorversuchen zeigte sich eine starke Koksbildung im Katalysator, daher wurde im folgenden unter Wasserstoffdruck gearbeitet, um die Koksbildung zurückzudrängen.

Aufgrund der informativen Untersuchungen wurden die Versuche unter einem Druck von 40 at bei 5:1 Molverhältnis von Wasserstoff:Rohmaterial durchgeführt.

Im weiteren wurden von den Versuchsparametern die Temperatur und die Raumgeschwindigkeit verändert. Mit m-Xylol wurden bei einer Temperatur von 460 °C im Bereich 0,5—10,5 ml/ml.h informative Versuche durchgeführt. Mit der Erhöhung der Raumgeschwindigkeit verminderte sich der Umsetzungsgrad und die Ergebnisse wiesen darauf hin, daß es nicht lohnend sei, bei Raumgeschwindigkeiten über 2 ml/ml.h zu arbeiten.

Bei der Durchführung der Messungen war die Versuchsdauer eine Stunde. Inzwischen wurden von dem flüssigen Produkt 3 Proben genommen und analysiert.

Um die neben den katalytischen Reaktionen eventuell stattfindende thermische Reaktion zu untersuchen, wurden Versuche auch mit einem leeren Reaktor unternommen. Aus der gaschromatographischen Analyse der Produkte

ging jedoch hervor, daß die Modellverbindungen unter den gegebenen Umständen thermisch nicht zersetzt werden.

Ferner wurde die Ermüdung und Regenerierbarkeit des Katalysators untersucht. Die Regenerierung wurde bei einer Temperatur von 520 °C in Stickstoffatmosphäre durchgeführt, weil der Sauerstoffgehalt von 0,4–0,5% des verwendeten Stickstoffs zur Regenerierung der geringen Katalysatormengen genügend war.

Meßergebnisse

Im Verlauf der Untersuchungen wurde die Temperatur im Bereich 460–520 °C in Intervallen von 20 °C bei Raumgeschwindigkeiten von 0,5, 1,0 und 2,0 h⁻¹ variiert. Die Menge des in den Reaktor eingefüllten Katalysators war 4 ml. Beim Übergang zu einer neuen Modellverbindung wurde immer eine frische Katalysatormenge genommen.

Die Ergebnisse der mit *m*-Xylol durchgeführten Versuche sind in Tabelle 2 dargestellt.

Die in Tabelle 2 vorgeführten Prozentsätze der Umsetzung bezeichnen das Verhältnis des bei der Isomerisierungs- und der Nebenreaktion gebildeten Gesamtprodukts zu dem eingespeisten Material. Der Prozentsatz der Isomerisation zeigt wieviel Prozente des umgesetzten Produkts aus C₈-aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Aus den Angaben in Tabelle 2 geht hervor, daß der Umsetzungsgrad von allen angewendeten Raumgeschwindigkeitswerten bei 500 °C Temperatur

Tabelle II
Produktverteilung bei der Umsetzung von *m*-Xylol als Funktion der Temperatur

| Benennung | 460 °C RG, h ⁻¹ | | | 480 °C RG, h ⁻¹ | | |
|------------------|-------------------------------|------|------|-------------------------------|------|------|
| | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |
| Benzol | 0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,4 | 0,2 |
| Toluol | 1,8 | 2,0 | 0,8 | 7,3 | 7,4 | 6,1 |
| Äthylbenzol | 1,4 | 2,2 | 1,7 | 0,9 | 1,3 | 0,8 |
| <i>p</i> -Xylol | 15,4 | 9,8 | 8,1 | 18,2 | 16,4 | 17,4 |
| <i>m</i> -Xylol | 69,5 | 78,1 | 84,3 | 50,2 | 51,0 | 52,9 |
| <i>o</i> -Xylol | 10,6 | 6,7 | 4,7 | 17,3 | 16,2 | 16,7 |
| TMB | 1,1 | 0,7 | 0,2 | 4,5 | 6,4 | 4,6 |
| Sonstiges | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 1,2 | 0,9 | 1,3 |
| Umsetzung, % | 30,5 | 21,9 | 15,7 | 49,8 | 49,0 | 47,1 |
| Isomerisation, % | 89,5 | 85,5 | 91,0 | 73,0 | 69,0 | 74,0 |

der höchste war. Durch die Verteilung der gebildeten C_8 -Aromaten wurden die Gleichgewichtswerte am besten in diesem Falle angenähert.

Untersucht man die Ergebnisse als Funktion der Raumgeschwindigkeitswerte, so ist festzustellen, daß sich die Umsetzung mit der Erhöhung der Raumgeschwindigkeit vermindert und daß die Isomerisation bei einer Raumgeschwindigkeit von 2 h^{-1} ihren Höchstwert erreicht.

Gasproben wurden zweimal genommen, die Verteilung der Kohlenwasserstoffe wird in Tabelle 3 gezeigt.

Die bei der Umsetzung von *o*- und *p*-Xylol erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, daß der höchste Umsetzungsgrad des *p*-Xylols bei 480°C erreicht wird, in Gegensatz zu *m*-Xylol, wobei die optimale Zersetzung bei 500°C stattfand. Das *o*-Xylol setzt sich jedoch nur bis zu 22–27% um, also in einem niedrigeren Grad als die beim *m*- und *p*-Xylol gemessenen Werte, unter den Produkten war jedoch das Äthylbenzol nicht einmal in Spuren nachweisbar.

Die Abb. 4–6 zeigen die Verteilung der bei der Einspeisung unterschiedlicher individueller Xylole entstandenen Isomere im Produkt bei einer Raumgeschwindigkeit von 1 h^{-1} . Aus diesen Abbildungen geht hervor, daß aus *m*-Xylol beinahe gleiche Mengen vom *o*- und *p*-Xylol gebildet werden, während bei der Umsetzung von *o*- und *p*-Xylol immer die Menge des *m*-Isomers die größte war.

Bei der Untersuchung der gegenseitigen Umsetzung des *p*- und *o*-Xylols kann festgestellt werden, daß sie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten stattfinden. Bei der Einspeisung von *p*-Xylol enthält das Produkt immer mehr *o*-Xylol als im entgegengesetzten Fall.

und der Raumgeschwindigkeit (RG), in Mol%-en

| Benennung | 500 °C RG, h ⁻¹ | | | 520 °C RG, h ⁻¹ | | |
|------------------|-------------------------------|------|------|-------------------------------|------|------|
| | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 0,5 | 1,0 | 2,0 |
| Benzol | 0,7 | 0,5 | 0,2 | 0,7 | 0,8 | 0,4 |
| Toluol | 12,2 | 8,6 | 7,2 | 10,4 | 8,9 | 7,6 |
| Äthylbenzol | 0,4 | 0,9 | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 0,2 |
| <i>p</i> -Xylol | 16,1 | 17,8 | 20,4 | 15,6 | 12,2 | 14,0 |
| <i>m</i> -Xylol | 43,7 | 46,9 | 45,8 | 54,2 | 60,1 | 60,3 |
| <i>o</i> -Xylol | 16,4 | 18,2 | 19,9 | 12,3 | 11,7 | 12,9 |
| TMB | 8,8 | 6,0 | 5,4 | 6,5 | 5,8 | 4,4 |
| Sonstiges | 1,7 | 1,1 | 0,8 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| Umsetzung, % | 56,3 | 53,1 | 54,2 | 45,8 | 39,9 | 39,7 |
| Isomerization, % | 59,5 | 69,5 | 75,0 | 61,5 | 62,0 | 68,0 |

Tabelle III

Ergebnisse der Analyse der Gasprobe
(bei der Umsetzung des m-Xylols)

| Komponenten | Volumprozent | |
|-------------|--------------|------------|
| | bei 480 °C | bei 520 °C |
| Methan | 73,4 | 92,0 |
| Äthan | 19,7 | 7,7 |
| Propan | 6,3 | 0,3 |
| Butane | 0,6 | Spuren |

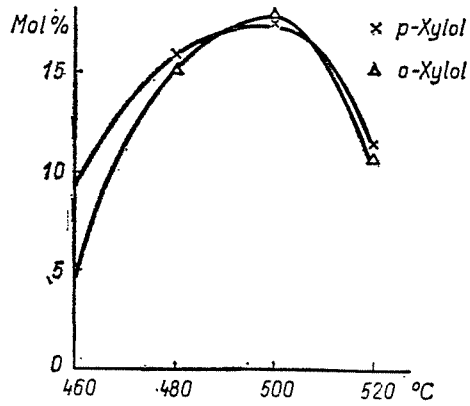


Abb. 4. Aus m-Xylol entstandene Isomere (Raumgeschwindigkeit = 1 h⁻¹)

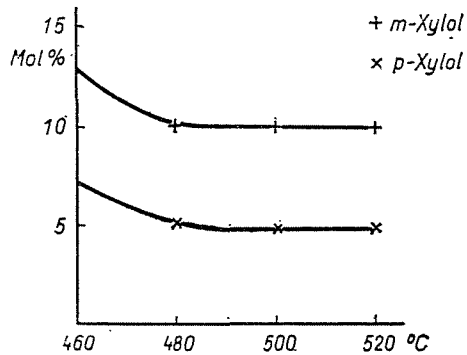


Abb. 5. Aus o-Xylol entstandene Isomere (Raumgeschwindigkeit = 1 h⁻¹)

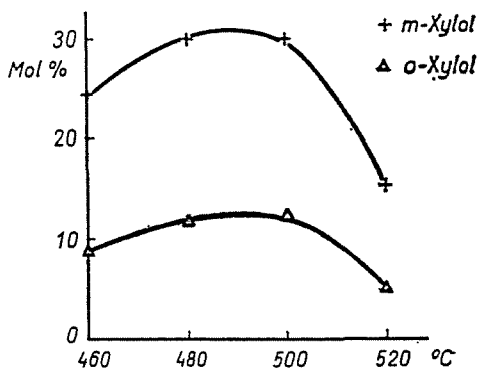


Abb. 6. Aus p-Xylol entstandene Isomere (Raumgeschwindigkeit = 1 h^{-1})

Mit Äthylbenzol wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, wobei die Temperatur immer bei einer Raumgeschwindigkeit von 1 h^{-1} verändert wurde. Unter den gegebenen Umständen entstanden Benzol, Toluol, Diäthylbenzole und ein wenig Styrol. Die höchste Umsetzung wurde bei einer Temperatur von 520 °C beobachtet, wobei der Umsetzungsgrad $29,5\%$ betrug. Dabei enthielt das Produkt keine Xylole.

Bei diesen Untersuchungen bestimmten wir in der bei einer Temperatur von 500 °C genommenen Gasprobe neben $32,3\%$ Methan $65,7\%$ Äthan, weniger als 1% Äthylen und Butane.

Ermüdung und Regenerierung des Katalysators

Während der Versuche wurde der Verlauf der Aktivitätsänderungen des verwendeten H-Klinoptilolit-Katalysators als Funktion der Zeit studiert. Die Analysendaten wiesen darauf hin, daß sich die Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Zeit ändert. Ausgehend aus m-Xylol als Grundmaterial vergrößerte sich die Menge des unveränderten m-Xylole während der einstündigen Meßperioden um $1-3\%$, während das Verhältnis von p- und o-Xylol zueinander praktisch unverändert blieb. Bei der Fortsetzung der Versuche zeigte die Zusammensetzung der nach der zweiten Stunde genommenen Proben eine weitere Verminderung der Umsetzung um etwa $5-10\%$, das Verhältnis der Isomere blieb aber auch in diesem Fall unverändert. Nach der dritten Stunde wies die Aktivität des Katalysators eine etwa 30% -ige Verminderung im Vergleich mit dem Ausgangswert (in Prozenten der Umsetzung) auf, und diese veränderte sich bei einer Messung nach 16 Stunden nicht mehr. Die Raumgeschwindigkeit betrug 1 h^{-1} , was einer Einspeisungsgeschwindigkeit von 4 ml/h entspricht.

Beim Katalysator austausch war sogar mit unbewaffnetem Auge zu erkennen, daß in der Reaktion auch Koks gebildet wird. Bei dem angegebenen Versuch war die Menge etwa 6–7%, auf das Gewicht des Katalysators bezogen.

Infolge der Verminderung der Aktivität des Katalysators erfolgte eine Regenerierung nach jeder Versuchsperiode. Es wurde durch Kontrolluntersuchungen festgestellt, daß der Katalysator nach der Regenerierung seine ursprüngliche Aktivität praktisch zurückgewinnt.

Auswertung der Ergebnisse

Aufgrund der Meßergebnisse kann festgestellt werden, daß das H-Klinoptilolit eine katalytische Aktivität in der Umsetzung von C_8 -Alkylaromaten aufweist.

Bei der Untersuchung von Xylole bestand diese Umsetzung hauptsächlich aus Isomerisation und Disproportionierung. Die geringen Mengen von Benzol im Produkt weisen auf eine Desalkylierungsreaktion hin, jedoch kann dies auch ein Ergebnis der Disproportionierung von Methylbenzolen sein. Das Maß der Desalkylierung vergrößert sich mit der Temperaturerhöhung, was auch durch den erhöhten Methangehalt der Gasprobe gezeigt wird. Die Umsetzungen finden gleichzeitig statt, die Wirkung der Parameter ist jedoch unterschiedlich.

Im untersuchten Parameterbereich entstehen aus *m*-Xylol beinahe gleiche Konzentrationen von *p*- und *o*-Xylol. Dies weist darauf hin, daß sich die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Sind *p*- und *o*-Xylol die Ausgangsstoffe, so ist die Menge des entstandenen *m*-Xylols immer größer als die der gebildeten beiden anderen Isomere. Unter den angewandten Versuchsbedingungen wurde *o*-Xylol am geringsten umgesetzt, aber — im Gegensatz zu den anderen Isomeren — entstand dabei kein Äthylbenzol.

In Abb. 7 wird die Verteilung der im Produkt anwesenden C_8 -Aromaten im Verhältnis zueinander im Vergleich mit den thermodynamischen Gleichgewichtsdaten dargestellt. Daraus geht hervor, daß — von *m*-Xylol ausgehend — die Gleichgewichtswerte am besten bei einer Temperatur von 500 °C angenähert werden.

Bei der Untersuchung der Disproportionierungsprodukte wurde beobachtet, daß das Molverhältnis Benzol: Trimethylbenzol immer größer als Eins ist, was darauf hinweist, daß auch eine Desalkylierung stattfindet. Dies wird auch durch die Gegenwart von Toluol gezeigt.

In bezug auf den Reaktionsmechanismus läßt sich feststellen, daß man dabei mit einer Oberflächenreaktion rechnen muß, da die Porengröße des

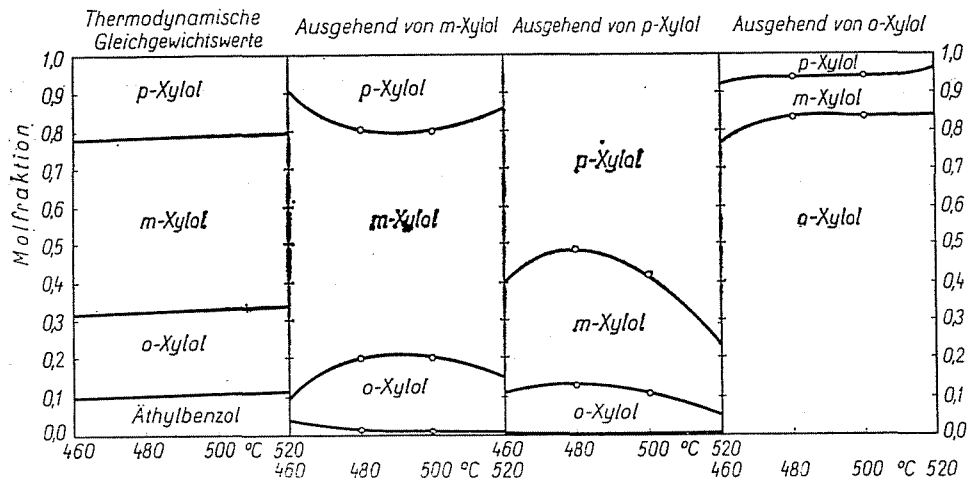


Abb. 7. Verhältnis der C₈-alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe zueinander

angewandten Zeoliths etwa 4 Å beträgt, während die kritische Molekülgröße des m-Xylols 7,6 Å ist. Die Oberflächenreaktion wird auch dadurch bewiesen, daß die Aktivität durch die Ablagerung von Koks verringert wird, daher werden die aktiven Zentren an der Oberfläche blockiert.

Die Isomerisation verläuft nach einem von dem der Hydroisomerisation abweichenden Mechanismus, weil der Katalysator keine hydrierende-dehydrierende Komponente enthält. Die Analyse des flüssigen bzw. gasförmigen Produktes beweist, daß die Isomerisation das Resultat einer Wanderung der Methylgruppe ist.

Bei der Untersuchung der Umsetzungen der Xylole in Abhängigkeit von der Temperatur erhielten wir bei allen untersuchten Raumgeschwindigkeitswerten das Ergebnis, daß sich die Umsetzung bei 520 °C bedeutend vermindert. Dies wird dadurch erklärt, daß die Oberfläche des Katalysators bei dieser

*

Temperatur vermutlich in einem erhöhten Grad verkocht wurde.

Die Verfasser sprechen dem Herrn Cand. Sci. Chem. Dr. János PAPP für seine wertvollen Ratschläge und Herrn Gábor KLOPP, wiss. Abteilungsleiter, für seine Mitwirkung bei der Herstellung des Katalysators ihren Dank aus.

Zusammenfassung

In der vierten Mitteilung der Aufsatzfolge berichten die Verfasser über die Ergebnisse von Versuchen, die mit einem modifizierten ungarischen Molekularsieb auf natürlicher Zeolithbasis, mit der H-Form des Klinoptilolits zwecks Umsetzung der C₈-alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe durchgeführt wurden.

Literatur

1. SZE BÉNYI, I.—GÖRÖG, É.—KLOPP, G.—SÜTŐ, J.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* **13**, 9 (1969)
2. SZE BÉNYI, I.—KLOPP, G.—GÖRÖG-KOCSIS, É.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* **14**, 131 (1970)
3. SZE BÉNYI, I.—KLOPP, G.—GÖRÖG-KOCSIS, É.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* **15**, 269 (1971)
4. MEYER, F. J.: *Chem. Ind.* **25**, 805 (1973)
5. MALINSKI, R.—RATAJCZAK, J.: *Chemik* **25**, 209 (1971)
6. WARD, J. W.: *Journal of Catalysis* **13**, 321 (1969)
7. MATSUMATO, MORITA: *Bull. Jap. Petrol. Inst.* **10**, 8 (1968)
8. SCHUMAKOWA, D. V.—HOLDJAKOW, N. I.: *Neftepererabotka i Neftehimija* **8**, 22 (1972)
9. USOV, JN. N.—WEDENJAEWA, A. G.: *Neftehimija* **13**, 41 (1973)
10. PAPP, J.: *Hydrodemethylierung von Toluol an einem ungarischen Molekularsiebkatalysator auf Klinoptilolithbasis. Dissert. zur Erlangung des Titels Cand. Sci. Chem. Budapest (1971). (In ungarischer Sprache)*
11. BEYER, H.—PAPP, J.—KALLÓ, D.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **84**, 7 (1975)
12. PAPP, J.—VALYON, J.—CZÁRÁN, L. (Frau): *Magyar Kémiai Folyóirat* **81**, 442 (1975)
13. MERKLE, A. B.—SLAUGHTER, M.: *Am. Mineralogist* **53**, 1120 (1968)

| | | |
|--------------------|---|-----------------|
| Dr. Mária CZENCZ | } | H-1521 Budapest |
| Dr. József SÜTŐ | | |
| Dr. Imre SZE BÉNYI | | |