

00002393

Key Gas

Abteilung für
Wirtschaftlichkeitsprüfung
Dr. Ka/K.

Leuna-Werke, den 2.6.1942
Akt. Notiz Nr.: 2118
Ex. 7

Streng vertraulich

A k t e n o t i z .

Betr. Verfahren zur Herstellung von n-Butylen.

Wir erhielten am 30.5.1942 Kenntnis von einer neuen Patentanmeldung von Oppau (O.Z.13381) betr. "Verfahren zur Herstellung von n-Butylen". Es handelt sich dabei ganz offensichtlich um dasjenige Verfahren (HCl-Abspaltung aus Butylchlorid unter Druck), das Herr Dr. Müller-Cunradi zur Herstellung von Butylen als Ersatz für die katalytische Hydrierung vorgeschlagen hat.

Bei der Verfahrens-Beschreibung ist bemerkenswert, dass uns für die HCl-Abspaltung für Normalbutylchlorid ein Temp.-Gebiet von 400-450 bis allerhöchstens 500° angegeben worden ist, während in der Beschreibung 500 und 570° genannt sind. Weiterhin ist mitgeteilt, dass auch Spaltgase- wie Methan und Wasserstoff - entstehen, wovon in den Besprechungen nichts erwähnt wurde.

Im Hinblick auf die bei den verschiedenen Besprechungen von Oppau genannten Zahlen ist es interessant, das in dem Patent angegebene Beispiel auf seine Ausbeute hin zu untersuchen. Danach werden aus

500 g n-Butylchlorid 270 g umgesetzt (Umsatz= 54%, bisher mitgeteilt 65 %)

| | |
|---|-------------------------|
| Theoretisch entstehen aus 270 g Chlorid | 163,5 g Normal-Butylen, |
| praktisch laut Beispiel | 135,0 g " " |
| (Ausbeute = 82,5 %). | |

Ferner entstehen lt. Beispiel

110 g Chlorwasserstoff = 103 % Ausbeute,

d.h. dass auch Polychloride zersetzt worden sind.

In der Besprechung am 28.5.1942 in der Länderbank Berlin wurde uns mitgeteilt, dass aus

100 kg Normal-Butan 92 kg Normal-Butylen
(Ausbeute 92 %)

entstehen. Wenn man annimmt, dass zur Bildung der umgesetzten Menge von

270 g Normal-Butylchlorid

nur die theoretisch mögliche Menge Butan ohne jede Verluste verwendet wurde, so ist hierzu eine Butan-Menge von

169,3 g Normal-Butan

erforderlich gewesen. Diese hat 135 g Normal-Butylen ergeben, d.h., dass bei der Chlorierung und HCl-Abspaltung eine

Gesamtausbeute von 79,8 %

erreicht worden ist. Da bei der Chlorierung von den Oppauer Herren nicht 100 % Ausbeute, sondern die an sich sehr hohe Ausbeute von 97 %

00002394

angegeben worden ist, sind für

270 g Chlorid mindestens 174,7 g Normal-Butan

erforderlich gewesen, die nach der HCl-Abspaltung 135 g ergeben haben, was einer praktischen Ausbeute von 77,3 % entspricht, gegenüber 92 %, die uns in der oben erwähnten Besprechung angegeben worden sind.

Da die Anmeldung vom 15. April 1942 stammt, darf man annehmen, dass für die Anmeldung die neuesten Unterlagen verwendet worden sind.

Anlage (O.Z. Lu 13381).

Herrn Dr. Ringer, Sp. I, Bln

Herrn Dir. Dr. Schneider

" Dir. Dr. v. Staden

" Dir. Dr. Giessen

" Dir. Dr. Herold

" Dr. Sackmann

" Ol. Keinke

" Dr. Köhler/DI Palzer

AWP Bln

AWP Me

Abschrift / 30. Mai 1942 / AWP Bu.

I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.

~~00002395~~
Unser Zeichen: O.Z. 13381Ludwigshafen a.Rhein, den 15. April 1942.
Fr./Va.Verfahren zur Herstellung von n-Butylen.

Es ist bekannt, n-Butylen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dampfförmigem n-Butylchlorid bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, herzustellen. Zur Abtrennung des n-Butylens aus dem dabei erhaltenen Gemisch hat man bereits vorgeschlagen, das chlorwasserstoffhaltige Umsetzungsgas mit verdünnter Salzsäure zu waschen, wobei sich der Chlorwasserstoff leicht löst. Dieses Aufarbeitungsverfahren bietet die Schwierigkeit, dass man wegen der Gefahr der Korrosion in nicht metallischen säurefesten Werkstoffen arbeiten muss.

Es wurde nun gefunden, dass sich die Herstellung von n-Butylen aus n-Butylchlorid besonders vorteilhaft gestaltet, wenn man die Spaltung des dampfförmigen Butylchlorids bei erhöhter Temperatur unter erhöhtem Druck durchführt, das unter Druck stehende Umsetzungsgemisch durch Kühlen verflüssigt und den Chlorwasserstoff durch fraktionierte Destillation unter erhöhtem Druck vom n-Butylen abtrennt. Da auf diese Weise die Trennung des Butylens von Chlorwasserstoff in Abwesenheit von Wasser gelingt, kann das Verfahren vollständig ohne Korrosionsgefahr in Vorrichtungen aus metallischen Werkstoffen ausgeführt werden.

In der ersten Stufe des Verfahrens, der Spaltung des n-Butylchlorids, leitet man zweckmässig die Dämpfe des Ausgangsstoffs durch erhitzte Rohre aus gut wärmeleitendem Werkstoff, z.B. aus Eisen oder Stahlguss. Man kann die üblichen chlorwasserstoffabspaltenden Katalysatoren verwenden; das Arbeiten in leeren Rohren ist jedoch einfacher und führt ebenfalls zu guten Umsätzen. Die Temperatur richtet sich nach dem Durchsatz; im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa 500 und 570° und mit einer solchen Strömungsgeschwindigkeit, dass die Hälfte bis zwei Drittel des eingesetzten Butylchlorids umgesetzt werden. Man kann bei entsprechend tieferen Temperaturen und langsamerem Durchsatz und höheren Temperaturen mit schnellerem Durchsatz arbeiten, doch macht sich beim Arbeiten bei höheren Temperaturen die Bildung unerwünschter Spaltprodukte bemerkbar. Da bei hohen Spalttemperaturen hohe Durchsätze angewandt werden und andererseits grosse Wärmemengen zugeführt werden müssen, arbeitet man zweckmässig in Rohren von kleinem Querschnitt, um bei kleinem Reaktionsraum eine grosse Oberfläche darzubieten.

Den Druck wählt man zweckmässig so hoch, dass man durch Kühlen mit Wasser oder Sole von nicht zu tiefer Temperatur das Umsetzungsgemisch verflüssigen kann. Dies sind im allgemeinen Drucke zwischen etwa 8 und 20 Atmosphären. Überraschenderweise beeinträchtigt die Anwendung von erhöhtem Druck die Abspaltung des Chlorwasserstoffs nicht.

Das durch Kondensation unter Druck erhaltene flüssige Umsetzungsgemisch wird nun, gegebenenfalls nach dem Entspannen nicht kondensierter Beimengungen, die im wesentlichen aus Spaltgasen, wie Methan oder Wasserstoff, bestehen, fraktioniert unter Druck destilliert, wobei man zunächst den Chlorwasserstoff, dann das n-Butylen und zum Schluss das unveränderte Butylchlorid erhält. Man kann auch die Kondensation so leiten, dass zunächst nur das nicht umgesetzte Butylchlorid flüssig abgeschieden wird, worauf man durch tiefere Kühlung eine aus n-Butylen und Chlorwasserstoff bestehende Flüssigkeit für sich abscheidet. Die Destillation kann auch im fortlaufenden Betrieb ausgeführt werden.

Beispiel.

Durch ein 2 m langes, 13 mm weites, auf 550° elektrisch beheiztes Rohr aus Siliciumchromstahl leitet man stündlich unter 10 atü Druck den Dampf von 500 g n-Butylchlorid. Die das Rohr verlassenden Gase werden durch Kühlung auf -20° fast vollständig verflüssigt. Es entstehen nur geringe Mengen Krackgase, die von Zeit zu Zeit entspannt werden. Das flüssige Umsetzungsgemisch wird in einer unter 10 atü stehenden Kolonne fraktioniert. Man erhält dabei 110 g Chlorwasserstoff, 135 g n-Butylen, 230 g Butylchlorid und 20 g eines höhersiedenden Rückstandes.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von n-Butylen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus n-Butylchlorid bei erhöhter Temperatur in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, dass man die Spaltung unter erhöhtem Druck durchführt, das unter Druck stehende Umsetzungsgemisch durch Kühlen verflüssigt und den Chlorwasserstoff durch fraktionierte Destillation unter erhöhtem Druck vom n-Butylen abtrennt.

Den Druck wählt man zweckmässig so hoch, dass man durch Kühlen mit Wasser oder Sole von nicht zu tiefer Temperatur das Umsetzungsgemisch verflüssigen kann. Dies sind im allgemeinen Drucke zwischen etwa 8 und 20 Atmosphären. Überraschenderweise beeinträchtigt die Anwendung von erhöhtem Druck die Abspaltung des Chlorwasserstoffs nicht.

Das durch Kondensation unter Druck erhaltene flüssige Umsetzungsgemisch wird nun, gegebenenfalls nach dem Entspannen nicht kondensierter Beimengungen, die im wesentlichen aus Spaltgasen, wie Methan oder Wasserstoff, bestehen, fraktioniert unter Druck destilliert, wobei man zunächst den Chlorwasserstoff, dann das n-Butylen und zum Schluss das unveränderte Butylchlorid erhält. Man kann auch die Kondensation so leiten, dass zunächst nur das nicht umgesetzte Butylchlorid flüssig abgeschieden wird, worauf man durch tiefere Kühlung eine aus n-Butylen und Chlorwasserstoff bestehende Flüssigkeit für sich abscheidet. Die Destillation kann auch im fortlaufenden Betrieb ausgeführt werden.

Beispiel.

Durch ein 2 m langes, 13 mm weites, auf 550° elektrisch beheiztes Rohr aus Siliciumchromstahl leitet man stündlich unter 10 atü Druck den Dampf von 500 g n-Butylchlorid. Die das Rohr verlassenden Gase werden durch Kühlung auf -20° fast vollständig verflüssigt. Es entstehen nur geringe Mengen Krackgase, die von Zeit zu Zeit entspannt werden. Das flüssige Umsetzungsgemisch wird in einer unter 10 atü stehenden Kolonne fraktioniert. Man erhält dabei 110 g Chlorwasserstoff, 135 g n-Butylen, 230 g Butylchlorid und 20 g eines höhersiedenden Rückstandes.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von n-Butylen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus n-Butylchlorid bei erhöhter Temperatur in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, dass man die Spaltung unter erhöhtem Druck durchführt, das unter Druck stehende Umsetzungsgemisch durch Kühlen verflüssigt und den Chlorwasserstoff durch fraktionierte Destillation unter erhöhtem Druck vom n-Butylen abtrennt.