

350001002

Patent applications.

Preparation of Olefines

Bag 3041 — 35

Target 30/4.02

29. April 1939

Merseburg

350001003

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorstand: Hermann Schmitz, Vorsitz, Fritz Gajewski, Heinrich Wörten, August v. Kalerien, Carl Kranz, Fritz von Meer, Christian Schneider, Georg v. Schmitzler, Otto Ambros, Max Brüggemann, Ernst Börgin, Heinrich Böhrlich, Gerhard Buhl, Paul Hestiger, Max Jäger, Constantia Jacobi, Friedrich Jähne, Hans Kühne, Carl L. Lustenberger, Wilhelm E. Mann, Heinrich Oster, Wilhelm Otto, Otto Scharf, Hermann Walzel, Hans Wulther, Edward Weber-Andreas, Carl Würster.

Vorsitzer des Aufsichtsrats: Carl Bosch.

Unser Zeichen: O.Z. 11480.

Ludwigshafen a. Rh., den 12. April 1939. J/Bo.

D. chg. chg. in chg.

H. Kewold Kopie 29/4

Verfahren zur Herstellung von Olefinen.

Zusatz zu Patent (Anmeldung
I. 55196 IVd/12 o).

In dem Hauptpatent (Anmeldung I. 55 196 IVd/12 o) ist ein Verfahren zur Herstellung von gasförmigen Olefinen aus den entsprechenden gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur beschrieben, bei welchem die Umsetzung in Gegenwart von Chromoxyd-Katalysatoren durchgeführt wird, die einen Zusatz von Halogeniden der Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten.

Es wurde nun gefunden, dass man in Weiterbildung des Verfahrens des Hauptpatentes (Anmeldung I. 55 196 IVd/12 o) die Umsetzung vorteilhaft in Gegenwart von Katalysatoren durchführen kann, die ausser Chromoxyd und Alkali- oder Erdalkalihalogeniden die Oxyde des Zinks und/oder des Aluminiums oder Gemische dieser Oxyde enthalten.

Die Herstellung dieser Mischkatalysatoren kann in verschiedener Weise erfolgen. Man kann die Hydroxyde des Zinks und/oder des Aluminiums gemeinsam mit dem Chromhydroxyd fallen

und hierauf die Halogenide auf eine der im Hauptpatent angegebenen Arten zugeben oder auch die Hydroxyde getrennt fällen, diese oder die aus ihnen durch Trocknen erhaltenen Oxyde miteinander mischen und gleichzeitig oder anschliessend die Halogenide zusetzen.

Die Menge des Zink- bzw. Aluminiumoxyd-Zusatzes kann zwischen $1/6$ Mol und 10 Mol je Mol Chromoxyd liegen; zweckmässig gibt man die halbe bis etwa die gleiche molare Menge zu. Es kann auch vorteilhaft sein, sowohl Oxyde des Zinks wie des Aluminiums zuzusetzen. Auch in diesem Fall hält man die Gesamtmenge der zugesetzten Oxyde zweckmässig innerhalb der erwähnten Grenzen. Die Menge der Alkali- oder Erdalkalihalogenide kann wie bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent von Bruchteilen von einem Prozent ab bis zu 20 Prozent und mehr betragen; zweckmässig setzt man aber zwischen 1 und 5% von ihnen zu.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren sind den nach dem Hauptpatent angewandten Katalysatoren dadurch überlegen, dass sie viel langsamer abklingen. Bei gleichbleibender Temperatur im Reaktionsraum sinkt der Umsatz des zugeführten Kohlenwasserstoffs und die Ausbeute an dem gewünschten Olefin innerhalb eines bestimmten Zeitraumes viel weniger stark ab, und zur Einhaltung möglichst gleichbleibender Umsätze und Ausbeuten braucht man die Umsetzungstemperatur innerhalb eines bestimmten Zeitraumes in einem wesentlich geringeren Masse zu erhöhen. Die Betriebszeit, innerhalb deren der Umsatz und die Ausbeute unter eine bestimmte Grenze sinken, ist etwa vier- bis

fünfmal so lang oder noch länger als bei Katalysatoren ohne Zusatz von Zink- oder Aluminiumoxyd. Es genügt nicht, einem Chromoxydkatalysator nur Zink- oder Aluminiumoxyd, aber keine Alkali- oder Erdalkalihalogenide zuzusetzen, da ein solcher Katalysator weder die Wirksamkeit noch die Selektivität und auch nicht die Lebensdauer besitzt wie die nach dem Hauptpatent angewandten Katalysatoren. Deshalb müssen zur Erreichung der genannten Wirkung die Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide neben dem Zink- und/oder Aluminiumoxyd zugesetzt werden.

Die erwähnten Katalysatoren können in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt werden. Infolge der Verlängerung der Betriebszeit wird das Verhältnis von Regenerationszeit zu Betriebszeit wesentlich herabgesetzt, was mit einer entsprechenden Leistungserhöhung eines gegebenen Reaktionsraumes gleichbedeutend ist.

Beispiel 1.

Leitet man über einen Katalysator, der aus 48% Zinkoxyd 50% Chromoxyd und 2% Bariumchlorid besteht, bei 575° und bei gewöhnlichem Druck stündlich 125 Volumeneinheiten Isobutan je Volumeneinheit Katalysator, so werden nach 10 Stunden Betriebszeit 35% des Isobutans mit einer Isobutylenausbeute von 88% umgesetzt. Nach 900 Stunden beträgt bei einer Temperatur von 620° der Umsatz noch 25%, während die Isobutylenausbeute auf 70% zurückgegangen ist.

Verwendet man dagegen einen zinkoxydfreien Chromoxydkatalysator, der mit 5% Bariumchlorid aktiviert ist, und leitet

man mit der gleichen Geschwindigkeit und bei denselben Temperatur- und Druckbedingungen Isobutan darüber, so muss man schon nach 130 Stunden die Temperatur auf 620° erhöhen, um einen Umsatz von 25% zu erhalten, der allerdings nur eine Isobutylenausbeute von 60% ergibt.

Beispiel 2.

Über einen Katalysator, der aus 39% Aluminiumoxyd, 58% Chromoxyd und 3% Bariumchlorid besteht, wird bei 575° und bei gewöhnlichem Druck Isobutan mit einer Verweilzeit von 6 Sekunden geleitet. Hierbei werden nach 10 Betriebsstunden 28% des Isobutans mit einer Isobutylenausbeute von 81% umgesetzt. Nach 520 Stunden beträgt bei einer Temperatur von 600° der Umsatz noch 25%, und die Ausbeute an Isobutylen ist auf 71% zurückgegangen.

Ein von Bariumchlorid freier Katalysator, der aus 34% Aluminiumoxyd und 66% Chromoxyd besteht, gibt unter den gleichen Bedingungen bei 575° nach 10-stündiger Betriebszeit 20% Umsatz und 82% Isobutylenausbeute und nach 390 Betriebsstunden bei 600° 17% Umsatz und 65% Isobutylenausbeute.

Beispiel 3.

Über einen Katalysator, bestehend aus 19,5% Aluminiumoxyd, 40% Zinkoxyd, 38% Chromoxyd und 2,5% Bariumchlorid, wird unter gewöhnlichem Druck stündlich das 130-fache Volumen Isobutan geleitet. Nach 10 Stunden Betriebszeit werden bei 575° 42% des eingeführten Isobutans umgesetzt mit einer Ausbeute an Isobutylen von 91%. Nach 700 Betriebsstunden werden bei 620° noch 23%

350001007

- 5 -

11480

Isobutan umgesetzt mit einer Ausbeute an Isobutylene von 70%.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von gasförmigen Olefinen aus den entsprechenden aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen nach dem Hauptpatent (Anmeldung I.55 196 IVd/12 o), dadurch gekennzeichnet, dass man als weitere Zusätze zu dem mit Alkali- oder Erdalkalihalogeniden aktivierten Chromoxydkatalysator Oxyde des Zinks oder des Aluminiums oder beide Oxyde zugeibt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT