

10. Juni 1942.

J. W. 42/6/2

3445 - 30/5.01 - 78

000342 B

Herstellung von Olefinen.

1.) Bearbeiter Wischermann:

Versuchsgruppe a):

Auf Grund der Anregungen von Dr. Rottig und Dr. Kalipke wurde die Dehydrierung an Aromatisierungskontakten (Cr_2O_3 , Al_2O_3) unter Zugabe von sauerstoffhaltigen Verbindungen (CO_2) studiert. Der Ofen entwickelt 40 ccm Kontakt, er hatte Vorwärmstufe und Verdrängerkörper. Gearbeitet wurde bei 50 mm Druck absolut. Aufgenommen wurden Kurven bei konstanter Temperatur unter Variation der Einsatzmengen. Temperaturbereich 460 bis 520°. Einsatzmaterial Heptan - Cetan, die meisten Versuche mit Cetan. Die Zusatzmenge Kohlensäure betrug 1 - 10 Mol. % gerechnet auf das eingesetzte Cetan. Resultat dieser Versuchsreihe ist kurz, daß bei Überschreiten eines Olefingehaltes von ca. 18 % unabhängig von Temperatur und Aufenthaltsdauer eine so starke Aromatisierung einsetzt, daß kein weiterer Olefinanstieg erreicht wird. Der Kohlensäureeinfluß erwies sich bei diesen Versuchen als so klein, daß man ihn mit Sicherheit nicht feststellen konnte.

Versuchsgruppe b):

In einer 2. Gruppe wurde ohne Kohlensäurezusatz und mit veränderten Kontakten gearbeitet, wobei als bester Kontakt sich ein Kontakt bestehend aus 88 % Zinkoxyd, 10 % Thoriumoxyd und 2 % Kupferoxyd bewährt hat. Dieser Kontakt ergab bei einer Ausgangsdichte von 0,775 bei Cetan 96 % Flüssigausbeute mit 0,782 Dichte und 40 % Olefingehalt. Im Dauerversuch wurden gleichfalls 96 % Ausbeute und 33 % Olefine erhalten. Bei der Ölsynthese ergaben die Produkte nur 11 % Olausbeute mit einer schlechten Polhöhe von 1,63, einer Dichte von 0,874 und einer V_{50} von 4,95.

2.) Dr. Rottig:

Versuchsgruppe a):

Die zweistufige Bromierung wurde so durchgeführt, daß sowohl Heptan wie Cetan bei Temperaturen in der Größenordnung von 100 - 200 mit Brom versetzt wurden. Der wesentliche Mangel ist die Bildung von mehrfach bromierten Kohlenwasserstoffen, die die Ausbeute in den gewünschten Monobromiden stark drücken.

Versuchsgruppe b):

Bei Einleiten von Chlor in Cetan wurde eine Reaktion schon in der Kälte beobachtet, die sich durch Temperaturanstieg zu er-

Durchschrift

./.

kennen gab. Auch hier wurden mehrfach Kohlenwasserstoffe gebildet. Es wurden nur mehrere Handversuche in dieser Richtung durchgeführt.

Versuchsgruppe c):

Die Versuche wurden mit Heptan und Cetan durchgeführt. Es wird eine Mischung von Brom und Kohlenwasserstoff in den Ofen geleitet. Als Kontakt ist Bimstein oder Bauxit vorgelegt. Die Geschwindigkeit des Durchleitens ist außerordentlich hoch. Durch einen Ofen mit 300 ccm Kontakt wurden 220 ccm Cetan - Brom - Gemisch in 2 bis 10 Minuten durchgeleitet. Die Ausbeute betrug 95 %, die Dichte der erhaltenen Produkte 0,795 bis 0,890. Der Olefingehalt mit Jodzahl bestimmt 40 - 45 %. An Brom wurde gebraucht 70 % der Theorie. Dabei wurden erhalten 40 - 45 % Olefine, d.h. es wurden ca. 40 % des angewendeten Broms für die vollständige Dehydrierung von Cetan zu Kohlenstoff-Bromwasserstoff verbraucht. Bei der Olsynthese wurden verhältnismäßig gute Resultate erhalten. Ein Produkt mit 40 % Olefinen ergab 20 % Öl mit einer V_{50} von 8,3, Polhöhe 1,54. Ein zweites Produkt mit 35 % Olefinen ergab 19 % Ölausbeute, eine V_{50} von 10 und eine Polhöhe von 1,70. Ein drittes Produkt mit 35 % Olefinen 13 % Ausbeute eine V_{50} von 8,6 und eine Polhöhe von 1,62.

Versuchsgruppe d):

Die Versuche wurden bei hohem Vakuum von 25 mm Hg ausgeführt. Die günstigste Anordnung war so, daß in einer erhitzten Bimsteinschicht Cetan aus einer Bürette über ein T-Stück mit Chlor zusammen kalt in den Ofen geleitet wurde. Der Ofen hatte 475 - 500°. Es wurden 45 ccm/h Kontakt angewendet. Der Cetaneinsatz betrug 25 bis 75 ccm/h, der Chlorsinsatz 5 - 7 l. Ein Sammelprodukt hatte eine Dichte von 795; J.Z. 44, entsprechend 39 % Olefinen. Es ergab in der Olsynthese 23,8 % Öl mit einer Dichte von 0,868, die auffallend hoch ist, einer V_{50} von 14,7 und einer Polhöhe von 1,51.

Versuchsgruppe e):

Weitere Versuche wurden schließlich gemacht, das Halogen durch Luft zu ersetzen, wobei das Cetan in einem Ofen in einer Vorstrecke verdampft und die Luft dann zu dem verdampften Cetan gesetzt wurde. Bei 30 ccm Kontaktraum wurden 6 ccm Cetan und 2 l Luft angewendet, der Druck betrug 100 mm abs. Als Kontakte wurden Nickelmangan und Kobalt-Thorium auf sauren Trägerkontakten wie Bleicherde, Tonsil, Kieselgur verwendet. Die Temperaturen betragen 500 bis 520°. Bei diesen Versuchen wurden schlechte Ausbeuten erhalten, und zwar ca. 80 %. Es wurden 6 - 15 % C-Abscheidungen beobachtet. Außerdem traten etwa 15 % Verluste auf. Hier handelt es sich vielleicht um Spaltprodukte, vielleicht auch um Zwischenoxydationsprodukte, vielleicht auch um zufällige Verluste.

Die J.Z. betrug 59, die Dichte 0,792. Ölsynthesen von diesen Versuchen liegen nicht vor.

3.) Dr. Schrieber:

Versuchsgruppe a):

Es wurden Versuche durchgeführt, um mit einem Gemisch von Salzsäure und Luft über Kontakten ähnlich wie sie beim Deacon-Prozeß verwendet werden, eine Dehydrierung zu erreichen, wobei die Vorstellung herrschte, daß die Salzsäure intermediär zu Chlor oxydiert, das Chlor substituierend auf die Kohlenwasserstoffe wirkt und die Salzsäure dann wieder zu Chlor oxydiert wird. Es wurde bei 280° gearbeitet. Es zeigte sich aber, daß nur bei sehr kleinen Olefinausbeuten keine gleichzeitige starke Oxydation eintrat. Im allgemeinen wurden sehr große Mengen von Oxydationsprodukten wie Ketonen, Kohlensäure usw. beobachtet, die die Ausbeute sehr stark drückten. Ölsynthesen sind nicht gemacht worden.

Versuchsgruppe b):

Eine weitere Versuchsgruppe sollte sich damit beschäftigen, die Salzsäure an einem Vorkontakt zu verbrennen und dann das Chlor-Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch für die Dehydrierung zu verwenden. Als Modellversuch hierfür wurden 150 ccm Cetan mit 500 l Stickstoff verdampft, so daß der Partialdruck des Cetans etwa 15 mm Hg. betrug und 25 g Chlor = etwa 75 % der theoretischen Chlormenge einleitete. Die Aufenthaltsdauer am Kontakt betrug etwa $\frac{1}{10}$ sec. gerechnet unter den Versuchstemperaturbedingungen. Bei 91,4 % Ausbeute und einer Dichte von 0,795 wurden Olefinzahlen von 50 % nach Kattwinkel erreicht, während eine J.Z. von 72 beobachtet wurde. Bei der Ölsynthese wurden nur 10,4 % Ausbeute erhalten bei 1,52 Polhöhe. Ein sehr merkwürdiges Resultat, da im allgemeinen bei der verhältnismäßig guten Polhöhe von 1,5 eine gute Ausbeute von mindestens 60 % der anwesenden Olefine hätte erwartet werden sollen. Bei 380° durchgeführte Versuche, bei denen 18,6 ccm Cetan mit 20 l-Stickstoff unter Zugabe von S_2Cl_2 mit 2,5 g Chlor in den Ofen eingesetzt wurden, wurden bei 91 % Ausbeute 34 % Olefine erhalten. Die Jodzahl betrug 46. Der Ölversuch ergab 16,8 % Ausbeute bei einer V_{50} von 28 und einer Polhöhe von 1,69.

Versuchsgruppe c):

Weitere Versuche wurden durchgeführt über Thorium-Wolfram-Kieselgur-Kontakten, Kupfer-Kobalt-Kontakten usw., bei denen über 150 bis 200 ccm Kontakt bei 300 bis 320° 10 - 30 ccm Cetan mit 5 l Luft und 100 l Stickstoff geleitet wurden. Es wurden Jodzahlen bis zu 60 erreicht, wobei aber die Dicht

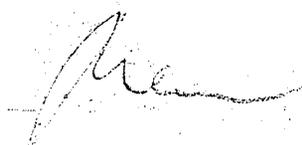
000345

Ruhrwerke Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höfen

von 0,802 darauf hindeutet, daß auch noch andere Oxydationsprodukte vorhanden sind. Auch der Anilinpunkt mit 66,5 erscheint verhältnismäßig tief. Es wurde eine Spaltung von 10 - 20 % beobachtet. Untersuchungen liegen nicht vor.

Versuchsgruppe d):

Eine letzte Gruppe von Dr. Schrieber beschäftigte sich mit der rein katalytischen Verarbeitung. Bei 160 mm Druck und 530° wurde im wesentlichen von Chromoxydkontakten, beispielsweise aus Silbernitrat und Ammonchromat gefällten und durch Zersetzung in die Oxyde übergeführten Kontakt Cetan geleitet. Die Dichte des Reaktionsproduktes betrug 0,788, der Anilinpunkt 95, die J.Z. 23. Es wurde eine Ausbeute von 81 % beobachtet. Ein anderer Versuch bei 510° ergab bei einer Belastung von 30 % eine Dichte von 0,798 mit einer J.Z. von 28 bei einer Ausbeute von 90 %.



Ddr. Wi.
Rg.
Schr.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HL-Schrb/Hm.

N.-Nr. 42/10/7.

748000

000346

B

9. Oktober 1942.

Herrn Professor Martin.

Betr.: Herstellung von Olefinen durch Dehydrierung von
n-Cetan.

Die Anwendung von auf bestimmte Weise hergestelltem Thoriumchromit als Dehydrierungskontakt ergibt unter den üblichen Bedingungen (~515°C, 40 - 60 % Belastung) zwar erhebliche Mengen an Olefinen (~26 %), jedoch zeigt die Schmieröl- sowie Oxo-Synthese, daß nur zu einem Teil endstellige Olefine gebildet werden.

Außer durch Isomerisierung fördernde Mittel, wie z.B. Kieselsol, kann das durch Zersetzung hergestellte Thoriumchromit nur schwer zu haltbaren Granulen verarbeitet werden. Durch Zusatz von Thoriumnitrat jedoch wird einerseits die Haltbarkeit der Granulen außerordentlich erhöht, andererseits der Chromgehalt im Endkontakt variabel gestaltet. Es sind nun Versuche in Angriff genommen, durch geeigneten Zusatz von Verbindungen der alkalischen Erden wie Nitraten, Sulfaten, Sulfiden, Karbonaten, Oxyden u.s.w., insbesondere des Strontiums, eine weitere Senkung der Dehydrierungsreaktion im gewünschten Sinne zu erzielen. Es besteht außerdem die Möglich-

PAE000

000348

Wohrchemie Aktiengesellschaft
 • Oberhausen-Holtten
 , Abt. EL - Roe/Fu.

Abschrift.

Oberhausen-Holtten, den 28.9.1942.

Herrn Dr. Schrieber.

Betr.: Dehydriertes Dieselöl.

Nachstehend überreichen wir Ihnen die zahlenmäßigen Ergebnisse der Oxo-Synthese mit den von Ihnen überreichten fünf Proben dehydriertes Dieselöl.

Probe Nr.	Ausgangsl. Jodzahl	Oxo-Produkt OH-Zahl	Dehydrierungs-kontakte
363	44	43	ThO ₂ -Cr ₂ O ₃ ohne Zusätze
138	38,5	27	
139	33,5	43	
397	30	43	ThO ₂ -Cr ₂ O ₃ + Th (NO ₃) ₄
400	42,5	58	(Zusatz von SMSO ₄ z. Kontakt).

Aus den Zahlen geht hervor, daß die in den Ölen enthaltenen olefinischen Doppelbindungen grundsätzlich zur Anlagerung von Wassergas geeignet sind. Da wir aber weder über die Molekülgröße noch sonst über die chemische Natur der Kohlenwasserstoffe Näheres wissen, so können wir nicht sagen, ob alle Doppelbindun-

./.

12. April 1943

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n

Zur Dehydrierung von Dieselöl.

Die Herstellung von Olefinen aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen kann durch Spaltung bewirkt werden, wo in einem Falle die C-C Bindung bricht und ein Paraffin + Olefin resultieren. Im anderen Falle besteht die Möglichkeit des Bruches der C-H Bindung. Es kommt dann zur Abspaltung von Wasserstoff unter Olefinbildung.

Die Zerfallsmöglichkeit in Olefin + Wasserstoff ist gegenüber der anderen erwähnten stark benachteiligt, wie aus thermodynamischen Überlegungen hervorgeht. Sie ist jedoch keineswegs unmöglich, wie unsere Versuche ergeben haben.

Die Olefinischen Kohlenwasserstoffe entstehen bei gemässigten Temperaturen im wesentlichen durch Bruch der C-C Bindung und nicht der C-H Bindung. Bei den niedrigen Kohlenwasserstoffen (C₃, C₄) jedoch kann der Bruch der C-H Bindung leicht erzwungen werden. Für die Dehydrierung höherer Kohlenwasserstoffe (C₇-C₂₀) ist erwogen worden, ob nicht gegebenenfalls durch katalytische Abspaltung von CH₄ eher eine Olefinierung erreicht werden kann. (Siehe auch Oel u. Kohle, 38 Jahrgang, Heft 47)

Die grossen Schwierigkeiten bei der echten Dehydräerung zur Herstellung langkettiger Olefine gehen aus den vorstehenden Erörterungen hervor.

Die Anwendung von Dehydrierungskontakten und von mässigen Temperaturen führt bei Normaldruck überwiegend zum Bruch der C-C Bindung. Die echte Dehydrierung ist dem gegenüber stark zurückgedrängt. Bei unseren auf Karborund, evtl. Quarzglas, Tonscherben, Metallgranulen u.s.w. in feiner Schicht und Verteilung im Spritzverfahren niedergeschlagenen Kontakten tritt eine wesentliche Wirksamkeit erst bei höheren Temperaturen ein. Bei der Suche nach geeigneten Kontakten und Arbeitsbedingungen muss man darauf bedacht sein, Temperaturen anzuwenden, die bei hohem Unterdruck annehmbare Ausbeuten (ca. 20 %) an Olefinen ergeben, dabei aber Spalt- und Aromatisierungs-Reaktionen auf ein Minimum beschränkt bleiben. Die Anwendung von Temperaturen

von etwa 540° und 560°C je nach der Vorbehandlung ist wichtig.

Bei gleichbleibender Temperatur geht bei Erhöhung des Unterdruckes die Spaltung stark zurück und wie aus den Eigenschaften der zu Schmierölen polymerisierten Olefine hervorgeht, werden die Olefine anscheinend stärker endstellig.

Bei einer Olefinkonzentration von ca. 20 % wurden gegenüber dem bereits untersuchten dehydrierten Dieselloil folgende Verbesserung erzielt:

- 1) Weitere Herabsetzung des Spaltanteils
- 2) die gefundenen Dichten und Refraktionen lassen auf geringen Aromatengehalt schliessen.
- 3) Steigerung der Flüssig-Ausbeute auf über 98 %.
Der Wasserstoffgehalt des Endgases stieg von ca. 48 % auf 78 %.
- 4) Die Schmierölsynthese ergab Werte, die etwa denen der Ölsynthese unserer Dieselcrackprodukte (in ungefähr gleichem Siedebereich) gleichkommen.
Schmierölsynthese Versuch 675: $d_{20} = 0,846$
 $v_{50} = 9,6^{\circ} E$
VPH = 1,47.

Schmierölausbeute ca. 77 %

- 6) Die Kohlenstoffbildung ist sehr gering. (0,1-0,2%)

Versuche sind in Vorbereitung weitere 10 l Produkt nach den neuen Bedingungen herzustellen und dem Forschungs-Laboratorium zur speziellen Untersuchung zu überweisen.

Andere Versuche sollen ausgeführt werden, die Reaktion kontinuierlich ohne Regenerierung durchzuführen. Es besteht die Möglichkeit, durch Einblasen ganz minimaler Mengen Luft in die direkte Kontaktzone eine notwendige begrenzte Aufoxydierung der reduzierten Kontaktanteile zu erzielen.

Anlage: 1 Skizze (Kurvenblatt)