

31. März 1941.

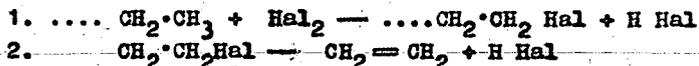
41/3/16

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann

Betrifft: Vorläufiger Bericht über die Herstellung von Olefinen aus Paraffinen durch Substitution mittels Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff.

1. Teil: Ergebnisse des zweistufigen Verfahrens.

Neben den Versuchen, bei der CO-Hydrierung primär zu olefinreichen Produkten zu gelangen, wurden Untersuchungen aufgenommen, welche die Einwirkung von Halogen - vornehmlich Chlor, Brom und Chlor-Brom - auf Kohlenwasserstoffe studieren sollten mit dem Ziele, durch Enthalogenisierung zu einem olefinischen Produkt zu gelangen. Formelmäßig ergäbe sich also folgendes Bild:



Ob die Doppelbindung tatsächlich endständig entstehen würde, war natürlich nicht vorauszusagen, die Möglichkeit einer mittelständigen Substitution und Enthalogenisierung war gleichfalls gegeben. Auch das Auftreten einer Isomerisierung der Olefine mußte - entsprechend den Reaktionsbedingungen - geprüft werden.

Bei den infrage kommenden Halogenen fiel die Wahl auf Brom, vor allem deshalb, weil Bromwasserstoff sich bedeutend leichter zu Bromoxydieren läßt als Chlorwasserstoff. HF und HJ schieden von vornherein aus Preisgründen und wegen Beschaffungsschwierigkeiten aus. Da pro Mol Olefin 2 Mole Halogenwasserstoff entstehen, ist die Wiedergewinnung des Halogens und Rückführung im Kreislauf von hervorragender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. In der Literatur finden sich einzelne Hinweise, in denen stets Chlor als Substitutionsmittel angewandt wird. Auch bei uns ist über das Problem einer Olefinherstellung durch Substitution mittels

Chlor und anschließendes Entchlorierung gearbeitet worden. Auf die Wiedergewinnung des Halogens wird fast überall verzichtet, wohl vor allem aus Rentabilitätsgründen, da die Oxydation von HCl zu Chlor viel teurer ist als der Verzicht auf die Rückgewinnung überhaupt, denn die molare Bildungswärme für HCl ist +22 WE, während bei der Bildung von 1 Mol HBr nur 8,4 WE frei werden.

Da Chlor viel energischer die Kohlenwasserstoffe angreift als Brom, wurden zunächst einige dahingehende Versuche angestellt. In 100 cm³ Cetan wurde bei 0 bis +10° Cl₂-Gas eingeleitet bis die Gewichtszunahme 24,7 g betrug, entsprechend einem Molverhältnis 1:1. Beim Einleiten fand trotz guter Kühlung eine starke Wärmeentwicklung statt, die anfänglich grüne Farbe des in Cetan gelösten Chlors verschwand und es trat starke HCl-Entwicklung auf. Nach Beendigung des Einleitens (5 Std.) wurde sofort eine Probe entnommen, diese durch achtmaliges Waschen mit ver. NaOH und anschließendes dreimaliges Waschen mit H₂O von gelüstem Chlor und Chlorwasserstoff befreit. Die bereits nach 5 Std. vorhandene Dichte von ungefähr 1, die sich auch nach längerem Stehen nicht mehr veränderte, zeigte eindeutig, daß bereits während des Einleitens praktisch völlige Substitution eingetreten war.

Ganz anders verhält sich Brom. 100 cm³ Cetan wurden mit 18 cm³ Brom gemischt - molare Mengen - und bei ca. 10° stehen gelassen. Untenstehende Tabelle zeigt sehr schön die äußerst langsame und später sogar zum Stillstand kommende Substitution durch Brom. Katalysatoren fanden bei beiden Versuchen keine Verwendung.

Tabelle I

Zeit vom Beginn der Sättig. an gerechnet	100 ccm Cetan und 24,7 g <u>Chlor</u> .	100 ccm Cetan und 18 ccm (55 g) <u>Brom</u> .
	D ₂₀	D ₂₀
5 Std.	1,001	-
48 "	-	0,787
54 "	1,000	-
96 "	-	0,800
140 "	1,001	-
192 "	-	0,803
264 "	-	0,803

Das verwendete Cetan besaß eine JZ. von 0,5 und eine Dichte von 0,775. (Herkunft I.G.)

Somit stand also fest, daß die Versuche, mit Brom allein eine Substitution, ohne Verwendung von Katalysatoren, zu erzielen, nur bei erhöhten Temperaturen Erfolg haben würden. Um die dahingehenden Untersuchungen möglichst eindeutig gestalten zu können, wurde die Olefinherstellung zunächst in 2 Stufen unterteilt: die erste Stufe umfaßt die Substitution (Cetan in flüssiger Phase mit Brom) bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, die 2. Stufen diene der Enthaloxygenisierung, die ja nur bei erhöhten Temperaturen möglich war und aller Voraussicht nach zur schnellen Einstellung des Gleichgewichtes auch die Anwesenheit von Katalysatoren erforderte.

Zunächst soll über die erste Stufe berichtet werden. Die hierzu verwendete Apparatur bestand aus einem Weithals-Schliffkolben, der ein Volumen von 750 ccm besaß. Am Kolbenhals waren 2 Ansätze vorhanden, der eine diente zum Aufsetzen des mit der Gasen-Brom-Mischung gefüllten Meßgefäßes, an den anderen war ein Rückfluskkühler angeschlossen, in dem das teilweise verdampfende Brom kondensiert wurde, welches dann in das Reaktionsgefäß zurücklief. Der entstehende Bromwasserstoff wurde nach Passieren des Rückfluskkühlers in 2 Waschflaschen mit Natronlauge aufgefangen. Durch den Kolbenhals ging ein Rührer, der mittels eines Quecksilberverschlusses gasdicht nach außen abgeschlossen war.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß 100 ccm Cetan in das Rührgefäß gegeben wurden. Dieses befand sich in einem Ölbad, dessen Temperatur über ein Kontaktthermometer mittels einer Heizplatte eingeregelt wurde. War die beabsichtigte Reaktionstemperatur erreicht, so wurde das Brom gleichmäßig innerhalb der angegebenen Zeit - meistens einer Std. - zugegeben. Die angewandten Temperaturen schwankten zwischen 100 und 250°, daher verdampfte stets ein Teil des Broms, das jedoch - wie schon erwähnt - durch Kondensation zurückgeführt wurde. Nach beendeter Bromierung wurde der Kolbeninhalt mit 5 %iger Bisulfitlösung, verdünnter Natronlauge und H₂O Brom- und Bromwasserstoff frei gewaschen und mit wenig CaCl₂ getrocknet. Vom Reaktionsprodukt wurde jeweils Dichte und Refraktion bestimmt, in einigen Fällen auch der Bromgehalt durch

Verbrennung ermittelt. Aus der gefundenen Menge Brom wurde mit Hilfe einer Cetan - Cetyl bromid-1 Dichte-Kurve auf den wahrscheinlich vorhandenen Anteil an Cetyl bromid extrapoliert. Genau konnte dies nicht ausgeführt werden, da das Vorhandensein von isomeren Bromiden nicht ausgeschlossen war. Außerdem konnte aber auch ein wenigstens teilweises Gemisch von Cetan und Mibromcetan auftreten. Hierüber werden erst weitere konstitutionelle Untersuchungen sowie Siedepunktbestimmungen und Isolierung wie auch Identifizierung der bei der Entbromierung entstehenden Cetene Klarheit schaffen können.

Die ersten Untersuchungen, die mit der für 100 ccm Cetan erforderlichen stöchiometrischen Menge Brom von 55 g (18 ccm) bei Temperaturen von 110° - 160° vorgenommen wurden, ergaben - nach Behebung einiger anfänglich aufgetretener Schwierigkeiten - etwa folgendes Bild: unter sonst gleichen Verhältnissen begünstigen steigende Temperaturen - bis 150° - die Bromierung, kenntlich daran, daß die Dichte des Reaktionsproduktes stetig zunimmt. Bei einigen Versuchen trat in geringer Maße Verharzung und Abscheidung von dunkel gefärbten Polymerisaten, die sich beim Waschen mit Wasser als - leider - ausgezeichnete Emulgatoren erwiesen, wodurch die Aufarbeitung erheblich beeinträchtigt wurde. Nachstehende Tabelle 2 veranschaulicht die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle II.

Reaktions- temperatur	Reaktions- prod. D ₂₀	Reaktions- dauer	Bemerkungen
110°	0,906	60'	keine harzigen Produkte
120°	0,920	60'	beginnende Harzbildung
130°	0,933	60'	schwache "
135°	0,937	60'	" "
140°	0,948	60'	" "
150°	0,950	60'	" "
160°	0,952	60'	teilweise "
200°	0,903	30'	starke "
250°	0,887	30'	" "

Bei ca. 150° ist eine optimale Grenze erreicht, es gelingt nun nicht mehr, durch weitere Temperatursteigerung eine Dichteerhöhung zu erzielen. Gleichzeitig nimmt von da ab die Bildung von dunkel gefärbten Polymerisaten sehr stark zu, so daß die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes sich recht schwierig gestaltet. Die Ursache für das Fallen der Dichten bei Reaktionstemperaturen über 160° lag darin begründet, daß 1. bei diesen Temperaturen bereits eine geringe Entbromierung auftrat - erkennbar an der nun auftretenden Jodzahl - und 2. die Bromierung nur unvollkommen verlief, da das Brom sich größtenteils dampfförmig über der Oberfläche des Cetans aufhielt, so daß die Reaktion im heterogenen System nur allmählich stattfinden konnte. Temperaturen über 200° schieden also für die Bromierung in flüssiger Phase zunächst aus.

Es gelang - wie aus Tab.II zu ersehen ist - nicht, über eine Dichte von 0,952 - entsprechend einem Bromgehalt von 20,4 % und einem sich daraus errechnenden Gehalt an Cetyl-bromid von ca. 78 % - herauszukommen. Um nun doch noch - bei Einsatz der stöchiometrischen Menge Brom - zu einem stärker bromierten Produkt zu gelangen, wurde der Einfluß von Lösungsmitteln für beispielsweise CCl_4 , untersucht, ferner der aktivierende Effekt geringer Mengen $SnCl_4$ und $AlCl_3$ auf die Substitution festgestellt. Siehe Tab.III.

Tabelle III.

<u>Reaktions- temperatur</u>	<u>Reaktions- dauer</u>	<u>Reaktions- prod. D_{20}</u>	<u>Aktivator</u>	<u>Lösungsmittel</u>
140°	60'	0,852	-	25 cm ³ $C Cl_4$
150°	60'	0,931	-	dto.
140°	60'	0,946	1 g $AlCl_3$ (H_2O -frei)	-
140°	60'	0,950	1 ccm $SnCl_4$	-

Die angewandte Menge Cetan betrug auch nur 100 ccm, dazu kamen 18 ccm Brom. Eine Erhöhung der Dichte gegenüber Versuchen ohne Lösungsmittel und Aktivator war praktisch nicht festzustellen, als einzige Verbesserung resultierte eine Verringerung der Harzbildung.

Hiunmehr wurden Versuche begonnen, bei denen die eingesetzte Menge Brom von 18 auf 30 com (65 % Überschuß) gesteigert wurde. Auf diese Weise gelang es, sofort glatt und ohne nennenswerte Harabildung bei Temperaturen von ca. 140-150° innerhalb 1 Std. zu bromierten Produkten mit Dichten von 1,03 bis 1,07 zu gelangen, wobei sich die Anwendung von Lösungsmitteln für Brom und von Aktivatoren erübrigte. Das Problem einer 100%igen Bromierung war damit gelöst. Es wurde eine größere Menge Cetyl bromid mit einer Dichte von 1,03 in mehreren Ansätzen hergestellt. Diese wurde für die im Folgenden geschilderten Entbromierungsversuche eingesetzt. Über die technische Durchführbarkeit der Bromierung größerer Mengen in flüssiger Phase kann vorläufig noch nichts gesagt werden, da Versuche in dieser Richtung noch nicht ausgeführt worden sind. Wichtig für einen glatten Ablauf der Bromierung scheint die schnelle Reaktion von Brom mit Cetan zu sein, ferner eine nicht zu lange Verweilzeit des Cetyl bromids im Reaktionsgefäß und rasche Abführung des entstehenden Bromwasserstoffs. Auch die Möglichkeit einer kontinuierlichen Bromierung war zu überprüfen.

Nachdem also ein völlig bromiertes Cetan jederzeit zugänglich geworden war, wurde die 2. Stufe, die Entbromierung, unter Öffnung einer Doppelbindung, in Angriff genommen. Die nachstehend angegebenen Versuche wurden in einem kleinen gasbeheizten Al-Blockofen durchgeführt, der eine Bohrung von 25 mm l.W. besaß und auf einem kleinen Eisengestell - im Winkel von ca. 30° gegen die Horizontale geneigt - mit Klammern gehalten wurde. Ofenlänge 35 cm. Eine 2. Bohrung dicht über der ersten ermöglichte die Temperaturmessung mittels Thermometers oder Thermoelementes. Die bei den Entbromierungsversuchen verwendeten Reaktionsrohre bestanden aus Duranglas, die an einer Seite zur Senkrechten emporgebogen und mit einem Schliff zur Aufnahme der Bürette mit dem Cetyl bromid versehen war. An der anderen Rohrseite befand sich gleichfalls ein Schliff, mit dem ein kleiner Kühler angeschlossen wurde. Nach dem Verlassen des Ofens passierte das entbromierte Produkt den Kühler und zwei gekühlte Kondensatfallen. Eine nachgeschaltete Wasserstrahlpumpe,

ermöglichte über 2 Sicherheitswaschflaschen auch die Anwendung von Vakuum, ein Manometer diente zur Ablesung des jeweiligen Druckes.

Die ersten Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff wurden mit einem Cetyl bromid durchgeführt, dessen Bromgehalt von 19 % - 21 % schwankte (Theorie 26,2), da s.Zt. die Bedingungen für eine 100%ige Substitution noch nicht vorlagen. Die Tabelle IV gibt einen Überblick über die mit verschiedenen Katalysatoren bei sonst fast gleichen Verhältnissen (Temperaturen 350°, Druck 760 mm absolut) durchgeführten Versuche. Der "Entbromierungseffekt" ist am besten aus der Jodzahl zu ersehen.

Die Ergebnisse aus Tabelle IV zeigen klar, daß bei 350° tatsächlich eine weitgehende Entbromierung möglich ist, wenn auch alle analysierten Reaktionsprodukte einen mehr oder weniger großen Restbromgehalt aufwiesen, zum Teil schon erkennbar an der Dichte über c,800 und der Refraktion über 1.4400. Daher dürften auch fast alle nicht analysierten Reaktionsprodukte noch eine mehr oder weniger große Menge Brom enthalten. Ein exakter Zusammenhang zwischen Dichte, Refraktion und Jodzahl besteht nicht. Es ist dies auch nicht möglich, da einmal geringe Mengen Spaltprodukte sämtliche Konstanten in verschiedener Richtung - z.B. Herabsetzung der Dichte und Refraktion, Erhöhung der Jodzahl - beeinflussen können, andererseits aber auch das Entstehen isomerer Verbindungen - besonders bei Verwendung von beispielsweise Granasil - gleichfalls eine Änderung von Dichte und Refraktion hervorrufen kann.

Wenn man sich mit der Jodzahl als Maßzahl für den Olefingehalt begnügt, kann man sagen, daß es unter voranstehenden Bedingungen gelungen ist, bis zu 45 Vol.% Olefine - siehe Bauxitkontakt E Br XVI - bei einmaligem Durchsatz zu erhalten, wobei noch hinzu kommt, daß an Stelle des theoretischen Bromgehaltes von 26,2 % das Einsatzprodukt für diesen Versuch nur 18 % enthielt, sonst wäre wahrscheinlich der Olefingehalt noch höher gewesen. Der Restbromgehalt betrug hierbei im Flüssigprodukt 1,01 %, entsprechend einer noch vorhandenen Menge

Cetyl bromid von 4 %. Die Entbromierungsprodukte wurden zur Entfernung von Bromwasserstoff und Brom dreimal mit 5%iger NaOH und dreimal mit H₂O gewaschen. Bei der Siedeanalyse war der Vorlauf bis 270° minimal - 2 bis 3 % -, die entstandene Menge an Spaltprodukten also sehr gering. Über die Lage der Doppelbindung der auf diese Weise hergestellten Olefine müssen noch Untersuchungen angestellt werden.

Es sei noch kurz erwähnt, daß auch Entbromierungsversuche mit den gleichen Kontakten bei 250°, unter sonst gleichen Bedingungen wie in Tabelle IV angegeben, durchgeführt wurden. Hierbei zeigte sich, daß die zur Abspaltung von H Br erforderliche Reaktionstemperatur nicht erreicht wurde - eine auf das Vielfache verlängerte Aufenthaltsdauer würde möglicherweise bessere Resultate zeitigen, wurde aber nicht geprüft -, die Reaktionsprodukte ergaben fast alle Dichten über 0,88 und einen Restbromgehalt von weit über 10 %. Die Jodzahlen lagen zwischen 11 und 18, der maximale Olefingehalt demnach bei 15 %. Weitere Versuche bei niedrigen Temperaturen wurden nicht mehr durchgeführt, die folgenden Untersuchungen dienten der Feststellung des Einflusses von Unterdruck bei Temperaturen oberhalb 350°. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt. Das Einsatzprodukt war stets das gleiche, die Dichte desselben betrug 1,06.

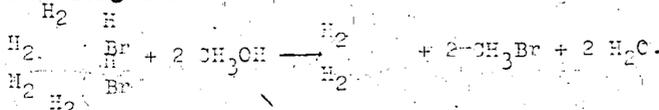
Die mit einem Kreuz versehenen Versuche zeigen, daß bei Anwendung eines hohen Vakuums (60 mm absolut) bei sonst völlig gleichen Bedingungen zwischen 350° und 500° Reaktionstemperatur keine - wann man von Differenzen absieht, die bei sehr kleinen Apparaturen auf sekundäre Ursachen und Fehler zurückzuführen sind - erheblichen Schwankungen im Olefingehalt des Flüssigproduktes auftreten: bei 350° beträgt die Jodzahl 79 und der Olefingehalt 70 Vol.%, während die entsprechenden Werte für 500° 73 und 65 % sind. Auch kann man hierbei die Kontaktbelastung außerordentlich hoch wählen, sie stellt sich für obige Versuche auf 200%/Std., bezogen auf den Flüssigeinsatz, man kann aber - ohne erhebliche Verringerung an Ungesättigten - auch auf 400 % Belastung heraufgehen, wie Versuch E Br 36 zeigt. (Vergl. dazu E Br 37 - 39).

Erhöhtes Vakuum beeinflusst natürlich die Entbromierung günstig - vergl. E Br 30 und E Br 26, ferner E Br 41 und E Br 40 -, doch wird man sich Überlegen müssen, ob ein Mengehalt von 12 - 15 Vol.% Olefine im Flüssigprodukt den Kosten der Aufrechterhaltung eines Vakuums von 60 mm absolut anstatt 360 mm abs. Äquivalent ist. E K III war ein synthetischer Entbromierungskontakt, der aus 210 g Ba Cl₂ + 2 H₂O und 70 g Kaolin bestand, die mit wenig H₂O zusammengerührt wurden. Eine nachfolgende kurze Zersetzung bei 600° diente der Verfestigung und der Formgebung des Kontaktes. Die Aktivität ist gleichfalls recht gut, jedoch der von Bauxit nicht überlegen.

Parallelitäten zwischen Dichte und Jodzahl sind jetzt einigermaßen vorhanden, im allgemeinen entsprechen tiefen Dichten hohe Jodzahlen und umgekehrt. Doch gibt es nach wie vor Ausnahmen. Nach den Dichten zu schließen, müssen in fast allen Reaktionsprodukten auch jetzt noch geringe Mengen Cetyl bromid vorhanden sein.

Bezüglich der optimalen Reaktionstemperatur dürfte noch der Hinweis angebracht sein, daß die Verschiebung einer endständigen Doppelbindung zur Mitte durch erhöhte Temperaturen begünstigt wird, ein Umstand, den man aber möglichst zu vermeiden trachtet, da die Herstellung von Olefinen mit endständiger Doppelbindung durch vorliegende Versuche gerade angestrebt wird. Doch müßten hier noch zur Klärung der konstitutionellen Unterschiede bei verschiedenen Temperaturen eingehende analytische Untersuchungen angestellt werden.

E Br 28 und E Br 31 sind 2 Versuche, die analog den Angaben einer Anmeldung der I.G. (J. 52 534 IVd/12 o (2/o1)) - wonach die Zugabe von Alkoholen während der Entbromierung die Olefinausbeute steigern soll - durchgeführt wurden. Daß dem tatsächlich so ist, zeigen obige Versuche im Vergleich zu E Br 25. Der Reaktionsverlauf soll, der Anmeldung entsprechend, etwa folgendermaßen sein:



analog bei alifat. Kohlenwasserstoffen.

Genauere Bilanzen mit Angaben der Ausbeute lassen sich zur Zeit noch nicht aufstellen. Die kleine bisher verwendete Apparatur ist bei der geringen Einsatzmenge und den verhältnismäßig großen Kondensatfallen, wodurch überall ungeklärte Verluste auftreten, hierzu nicht geeignet. Anscheinend sind aber die Verluste recht gering. Spaltprodukte sind praktisch kaum vorhanden, dagegen tritt etwas Kohlenstoffabscheidung und Harzbildung ein. Auf apparative Verbesserungen zwecks Aufstellung genauer Bilanzen wurde vorübergehend verzichtet, da die Olefinherstellung im einstufigen Verfahren - gleichzeitige Bromierung und Entbromierung bei erhöhten Temperaturen - aussichtsreicher erschien. Eine neue, vergrößerte und verbesserte Apparatur ist aber in Vorbereitung.

Über Versuchsergebnisse des einstufigen Verfahrens soll in Kürze Näheres mitgeteilt werden.

Roth

000888

Inbelle IV

Reaktionstemperatur 200°

Verwendete Edukte	Quantität Edukte	Reaktionszeit in min	Kontakt	Temp. in °	Verhältnis in ein Produkt	Quantität Produkt	Verhältnis in ein Produkt	Verhältnis in ein Produkt	Verhältnis in ein Produkt
Er IX	0,65	30	Silberpl	24	0,65	1,461	23		
• X	0,50	•	Al ₂ O ₃ gemischt mit 0,2 ein BaSO ₄ (schw. Gemisch)	12	0,75	1,432	14	Verhältnis 1-3 ein, bestr. bei 700°	
• XI	•	•	Gemisch	19	0,77	1,476	18	Verhältnis 1. Reaktionsprod. 2,55%	
• XII	0,65	•	Stechblei mit 0,5 ein bestr.	19	0,68	1,432	40		
• XIV	0,65	•	Al-silber + Al ₂ O ₃ bestr. bei 700°	19	0,67	1,461	32	Verhältnis 1. Reaktionsprod. 1,32%	
• XV	0,270	•	Stechblei bestr.	6,5	0,72	1,430	39	Verhältnis 1. Reaktionsprod. 2,45%	
• XVI	0,29	•	Gemisch bestr. b. 700°	33	0,71	1,433	51	Verhältnis 1. Reaktionsprod. 1,41%	
• XVII	0,42	•	Al ₂ O ₃ ein getrenntes Al ₂ O ₃ -Platten	55	0,86	1,442	34	Verhältnis 1. Reaktionsprod. 5,55%	
• XVIII	•	•	Stechblei nicht bestr.	22	0,66	1,400	35		
• XIX	0,49	•	Gemisch, 4 Bechen bestr. mit 1,5 ein bestr.	18	0,82	1,448	41	Verhältnis 1. Reaktionsprod. 3,55%	
• XX	•	•	Gemisch, 4 Bechen bestr. mit 0,2 bestr.	14	0,816	1,400	35	Verhältnis 3,0%	
• XXI	•	•	Gemisch, 8 Bechen bestr. mit 0,2 bestr.	16	0,69	1,436	19		
• XXII	0,63	•	Orthoklasit, Temperatur 2-3 ein	15	0,75	1,472	15	Verhältnis 1. Reaktionsprod. 2,66%	
• XXIII	•	•	Stechblei bestr. bei 200°	17	0,65	1,412	37		
• XXIV	0,67	•	Gemisch bestr.	33	0,70	-	39	Überholung von Er IX	

