

080414

080412

Oberhausen-Holten, den 24.2.1944

Abt. HL Rg/Se.

M.-Nr. 44/2/8

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Schrieber.

29.2.44
274

Betrifft: Die Dehydrierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe
(Cetan) unter Anwendung von Halogenen, vorwiegend Brom.

In einem Bericht vom 31.3.41 wurde über Ergebnisse mitgeteilt, die eine Herstellung von hochmolekularen Olefinen aus den entsprechenden Paraffinen zum Ziele hatten. Es wurde in der Weise gearbeitet, daß man den entsprechenden Kohlenwasserstoff bei niedrigen Temperaturen (um 150°) bromierte, um ihn anschließend bei höheren Temperaturen (400 - 500°) unter Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff in ein Olefin überzuführen. Es handelte sich also um ein zweistufiges Verfahren. Die Olefinausbeuten waren schon recht befriedigend.

Anschließend wurde nun untersucht, ob die Herstellung von Olefinen nicht auch im einstufigen Verfahren möglich wäre, d.h. ob sich eine Mischung von Brom und dem zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff unter bestimmten Reaktionsbedingungen direkt unter Heranziehung von Katalysatoren in Olefine umwandeln lassen würde. Zu diesem Zweck wurde eine größere Anzahl von Versuchen durchgeführt, deren Abschluß schon einige Zeit zurückliegt. Man wies darauf hin, daß eine Verwendung von Brom infolge von Beschaffungsschwierigkeiten im Moment technisch uninteressant sei. Da jedoch die Herstellung von Olefinen vor allem im hochsiedenden Bereich nach wie vor großes Interesse besitzt, soll im Folgenden auf die erhaltenen Ergebnisse näher eingegangen werden. Nach den Erfahrungen der zweistufigen Arbeitsweise war bekannt, daß die Bromierung schon bei tiefer, die Entbromierung aber erst bei erhöhten Temperaturen beginnt. Da die Entbromierung allein schon die Anwesenheit von Katalysatoren erforderte, wurde einstufig von Anfang an nur mit Kontaktgearbeitet.

Begonnen wurden die Versuche wie fast immer im kleinen Maßstabe. Ein Ofen von 35 cm Länge (Aluminium-Blockofen), der gasbeheizt wurde, diente zur Aufnahme des Reaktionsrohres. Dieses besaß eine Gesamtlänge von 45 cm und eine lichte Weite von 9 - 10 mm. Im allgemeinen konnten annähernd 30 cm Kontakt aufgenommen werden. Es zeigte sich, daß zwischen 150 und 250°, also bei tiefen Temperaturen, vorwiegend noch eine Bromierung des Kohlenwasserstoffs stattfand und eine Abspaltung von Bromwasserstoff in nur untergeordnetem Maße beobachtet werden konnte, demgemäß war die Olefinausbeute auch gering. Eingesetzt wurde ein Gemisch von 100 cm Cetan und 18 cm Brom entsprechend der für einen ca. 100 %igen Umsatz zu Olefinen notwendigen Menge. Die Reaktionsdauer betrug im allgemeinen 2 Std.

Ein Heraufsetzen der Reaktionstemperatur auf 450° und höher, dazu die Anwendung von Vakuum und zwar von Drucken zwischen 20 und 100 mm absolut, zeigten schon bald recht befriedigende Umsätze zu Olefinen bei sehr geringen Verlusten an Crackgas und Kohlenstoff. Als Katalysatoren wurden verwendet: Bauxit, ein kalsiniertes Aluminiumsilikat, Silikagel, Sterohamol, Al₂O₃

aktiviert, Magnesit kalsiniert, Natronkalk, Sinterkorund, Chlorkalzium usw. Als bester Katalysator für vorliegende Versuche erwies sich Sterchamol, wahrscheinlich infolge seiner hohen Porosität und Oberfläche. Vor allen Dingen war bei Anwendung von Sterchamol auch die Dichte des Reaktionsproduktes sehr niedrig. Während sie im allgemeinen über 0,800 lag, betrug sie hier zwischen 0,785 und 0,795. Dies bedeutet, daß praktisch eine vollständige Wiederabspaltung evtl. substituierten Broms stattgefunden hat, da die Dichten über 0,8, wie die Untersuchungen ergab, nicht auf die Anwesenheit von Aromaten zurückzuführen sind, sondern auf das Vorhandensein von Mono- und geringen Mengen Polybromiden im Flüssigprodukt. Es gelang, durch Vakuumdestillation einwandfrei eine Trennung in Paraffine - Olefine, Monobromide und Polybromide zu erreichen. Als Ergebnis der Kleinversuche wurden Olefingehalte zwischen 35 und 50 % im Flüssigprodukt festgestellt, die höchsten Ausbeuten, wie schon erwähnt, unter Verwendung von Sterchamol als Katalysator. Wahrscheinlich infolge der relativ langen Reaktionsdauer von 2 Std. trat eine, allerdings nicht sehr erhebliche, Aufspaltung des Cetans ein. Bei der destillativen Aufarbeitung wurden ca. 3 - 5 % tiefsiedende Anteile gefunden, die Kohlenstoffbildung betrug meistens weniger als 1 Gew. %.

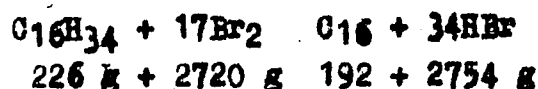
Nachdem so die Versuche im kleinen Maßstabe schon recht befriedigende Ergebnisse gezeigt hatten, wurde dazu übergegangen, in einem normalen Laboratoriumsversuchssofen, der ein Kontaktvolumen von 280 ccm aufzunehmen gestattete, die erhaltenen Werte zu überprüfen. Trotzdem Sterchamol als Katalysator recht befriedigende Ergebnisse gezeigt hatte, wurde zunächst als Kontakt für größere Versuche kalsinierter Magnesit verwendet. Hierbei war die Überlegung maßgebend, daß 1. Magnesit neben Sinterkorund ebenfalls im kleinen Versuch recht gute Olefinausbeuten ergeben hatte und daß 2. durch die Verwendung alkalisch reagierender Kontakte eine Verschiebung der Doppelbindung der entstehenden Olefine, die in Gegenwart sauer reagierender Kontaktmaterialien bekanntlich immer eintritt, auf diese Weise vermieden werden sollte. Der Druck während der Reaktion wurde zunächst auf 0,5 ata bemessen. Zum Einsatz kamen jeweils 200 ccm eines Cetan-Brom-Gemisches, das aus 580 ccm Cetan und 50 ccm Brom entsprechend der für einen 50 %igen Umsatz an Olefinen theoretisch notwendigen Brommenge bestand. Variiert wurden die Reaktionstemperaturen und -zeiten, und zwar die Temperaturen zwischen 450 und 500° und die Reaktionszeiten zwischen 2 und 15 Min. Das beste Ergebnis wurde bei 500° und 2 Min. Reaktionsdauer festgestellt. Der Olefingehalt im Flüssigprodukt betrug 17 %. Die Dichte des Reaktionsproduktes lag bei 0,794 entsprechend einem Gehalt an bromiertem Cetan (Cetylbromid) von annähernd 2 %. Eine Erhöhung der Reaktionsdauer bis auf 15 Min. ergab keine Steigerung des Olefingehaltes, eigentümlicherweise dagegen eine Steigerung der Dichte, was auf eine vermehrte Bildung bromierter Produkte hindeutete. Die Kohlenstoffverluste lagen bei 1 Gew. % und tiefer. Nach dem Magnesit wurde ein kalsinierter deutscher Bauxit als Katalysator eingesetzt, der aber neben geringen Olefinausbeuten (6 - 8 %) erhebliche Mengen an Kohlenstoff (3 - 4 %) ergab. Silikagel als Katalysator war wieder erheblich besser. Bei 475° und 5 Min. Reaktionsdauer wurden 20 % Olefine im Flüssigprodukt erhalten (Dichte 0,797). Der Kohlenstoffverlust lag unter 0,3 %. Ein geformtes aktiviertes Aluminiumoxyd lieferte bei

X Es kann hier schon vorweggenommen werden, daß dieses Ziel nicht erreicht wurde.

475° und 5 Min. Reaktionsdauer 25 % Olefine im Flüssigprodukt bei einer Dichte von 0,787 und einem Kohlenstoffverlust von 0,45 Gew. %. Aluminiumoxyd (Sinterkorund) ergab bei 500° und 5 Min. Reaktionsdauer praktisch die gleichen Werte. Ein Versuch mit 2 Min. Reaktionsdauer zeigte sogar einen Olefingehalt von 28 %.

Aus den obigen Werten ersieht man, daß maximal 60 % des eingesetzten Broms zur Olefinisierung verbraucht wurden. Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, daß das restliche Brom neben geringen Mengen an Monobromiden vorwiegend unter Bildung von Polybromiden verbraucht wird. Durch anschließende Abspaltung von mehreren Molekülen Bromwasserstoff aus einem Molekül Kohlenwasserstoff treten Nebenreaktionen ein und bedingen letzten Endes die Kohlenstoffbildung.

Wie außerordentlich hoch der Bromverbrauch bei der vollständigen Substitution und Wiederabspaltung von HBr aus einem Mol Cetan ist, soll folgende Gleichung veranschaulichen:



Somit entstehen 192 g Kohlenstoff bei quantitativer H-Abspaltung aus Cetan mit 2720 g Brom und somit verbrauchen ca. 2 g C ca. 30 g Brom. Bei einem Einsatz von 184 ccm Cetan und 16 ccm Brom würden somit für 2 g C entsprechend 1,2 % Kohlenstoffverlust 10 ccm Brom erforderlich sein, d.h. über 60 % des eingesetzten Broms.

Da ein Umsatz zu Olefinen zwischen 25 und 30 Vol. % für verschiedene Zwecke, beispielsweise Oxo-Synthese, Schmieröl-Synthese und dergleichen, nicht ausreicht, wurde bei den folgenden Versuchen die Brommenge verdoppelt. Es entsprach also das Gemisch, das jetzt zum Einsatz kam, in der Zusammensetzung genau dem der Kleinversuche (100 % Brom auf vollständigen Umsatz zu Olefinen berechnet). Als Katalysator diente für diese Versuche zunächst wieder Sinterkorund. Die besten Ergebnisse lagen bei Temperaturen um 475°, 380 mm absolut und Reaktionszeiten zwischen 3 und 5 Min. Hierbei wurden maximal 35 % Olefine im Flüssigprodukt erhalten bei einer Dichte von 0,798 und 0,8 Gew. % Kohlenstoff. Eine Erhöhung des Vakuums auf 100 mm absolut vermochte den Olefinanteil auf 40 % zu erhöhen. Bei einer Reaktionsdauer von 5 Min. betrug der Kohlenstoffverlust 0,3 %. Spaltgas entstand nicht, ebenso kein Spaltbenzin. Aus der Dichte von 0,793 errechnet sich ein Anteil an Monobromid von ca. 4 - 5 %. Steigerte man die Reaktionstemperatur auf 500°, sank die Olefinausbeute auf 30 %, aber auch 450° ergab nur unbefriedigende Jodzahlen zwischen 25 und 30, entsprechend ca. 27 % Olefinen. Vor allen Dingen stieg bei 450° die Dichte des Flüssigproduktes auf 0,805 an, sodaß hier bereits wieder eine gesteigerte Bromierung erkennbar ist. Einige abschließend durchgeführte Versuche mit Reaktionszeiten von 30 und 60 Min., ebenfalls bei 475°, zeigten, daß hierbei eine nur geringe Erhöhung des Olefingehaltes eintritt, daß aber die Dichte auf 0,810 steigt (ca. 12 - 14 % Monobromide) und daß vor allen Dingen jetzt die Ausbeute wahrscheinlich infolge Bildung von Crackgas zurückgeht. Jedenfalls konnten im Gegensatz zu den Versuchen mit Reaktionszeiten zwischen 2 und 5 Min. und in Analogie zu

den Kleinversuchen bei der destillativen Aufarbeitung hier kleine Mengen niedrig siedender Produkte aufgefunden werden.

Olefinausbeuten von 50 %, wie sie bei Kleinversuchen einige Male erhalten wurden, konnten hier nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist der geringe Anteil an Spaltbenzin, der in den Kleinversuchen nachgewiesen werden konnte, für die Differenz verantwortlich.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß anstelle Brom auch Chlor zur Dehydrierung eingesetzt wurde. Die hiermit erhaltenen Ergebnisse wichen im Wesentlichen nicht von den unter Verwendung von Brom erhaltenen Werten ab. Chlor greift schon bei erheblich tiefer Temperatur an, so kann z.B. Cetan schon bei Zimmertemperatur chloriert werden, während eine Bromierung erst oberhalb 100° stattfindet. Trotzdem werden zur Entchlorierung ebenfalls Temperaturen zwischen 400 und 500° benötigt. Es wurden bei 100 % Chlor, bezogen auf vollständige Olefinisierung, 50 % Olefine erhalten bei einer Flüssigausbeute von über 95 %. Crackgas und Crackbenzin waren nur unter 2 Gew. % vorhanden, die CH-Bildung belief sich auf 1,5 Gew. %. Die Dichte von 0,796 deutete auf ca. 5 % Monochloride, die durch Vakuumdestillation ohne weiteres abgetrennt werden und erneut zur Umwandlung in Olefine eingesetzt werden können. Also kann auch Chlor anstelle von Brom ohne weiteres zur Dehydrierung verwendet werden. Legt man auf eine noch höhere Umwandlung in Olefine als 50 % bei einmaligem Durchgang Wert, so sind die Verluste etwas größer, man erhält beispielsweise mit 200 % Chlor (bezogen auf quantitative Olefinisierung) 70 - 80 % Olefine, wobei die Ausbeute an Flüssigprodukt 90 - 92 % beträgt. An Koks wurden 2 - 2,5 Gew. % gebildet, Spaltgas und Spaltbenzin sind anteilig zu etwa 3 - 6 % vorhanden. Der Gehalt an Mono- und Polychloriden ist bei dem beträchtlichen Chlorüberschuß etwas höher, mit 8 - 10 % muß gerechnet werden, von dem aber die Monobromide in den Kreislauf zurückgeführt werden können.

Die Kontaktbelastungen konnten sowohl bei der Chlor- wie bei der Bromdehydrierung sehr hoch gehalten werden. Im allgemeinen lagen sie zwischen 1000 Vol.% und 1500 Vol.% Flüssigeinsatz.

Über die Konstitution der entstehenden Olefine sowohl bei der Chlor- wie bei der Bromdehydrierung kann - ohne auf die analytische Bearbeitung hier näher eingehen - gesagt werden, daß auch hier - genau wie bei der katalytischen Dehydrierung - vorwiegend mittelständige Olefine gebildet werden. Eine Isomerisierung, also eine Umlagerung zu verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffen findet nur in geringem Maße statt, was in Anbetracht der vorhandenen großen Halogen- und Halogenwasserstoffmenge zumindest überraschend ist. Einige Ölsynthesen, die mit obigen Olefinen durchgeführt wurden, ergaben Öle mit einer V_{ph} von 1,5 - 1,6 und η_{50} von 8 - 10°E. Die Dichten lagen zwischen 0,855 und 0,875, die reine Ölausbeute, ohne Kontaktöl gerechnet, schwankte zwischen 40 % und 60 %, bezogen auf die eingesetzten Olefine.

Über die Wiedergewinnung des Halogens aus dem entstehenden Halogenwasserstoff finden sich einige Angaben in dem beiliegenden Bericht "Über die Dehydrierung niedrig molekularer Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Halogen".

Zusammenfassung

- 1) Die Dehydrierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Chlor und Brom wurde untersucht.
- 2) Die optimalen Reaktionstemperaturen lagen bei ca. 475°.
- 3) Von den untersuchten Kontakten zeigten Aluminiumoxyd (Sinterkorund) und Sterohamol die besten Ergebnisse bezüglich Olefinisierung.
- 4) Die Olefinausbeuten, bezogen auf Brom, betrugen maximal 64 %. Bei einem Einsatz von 100 % der zur vollständigen Umwandlung in Olefine notwendigen Brommenge wurden bis zu 41 % Olefine gebildet, bei Chlor konnte ein 50 %iger Umsatz erreicht werden. Die Reaktionsbedingungen lagen bei 100 mm absolut und einer Kontaktbelastung zwischen 1000 und 1300 Vol. % Flüssigeinsatz.
- 5) Wie die analytische Bearbeitung ergab, besitzen die entstandenen Olefine vorwiegend mittelständige Doppelbindungen, Isoolefine sind nur in geringem Maße vorhanden.
- 6) Ölsynthesen unter Verwendung der voranstehend geschilderten Olefine ergaben Polhöhen zwischen 1,5 und 1,6 bei Ausbeuten zwischen 40 und 60 %, bezogen auf die eingesetzten Olefine.
- 7) Die Wiedergewinnung des Broms aus dem entstandenen Bromwasserstoff kann nahezu quantitativ unter Verwendung entsprechender Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 400 und 500° unter Zugabe von Luft erfolgen.

Hom-