000426 ~~000994~~

Oberhausen-Holten, den 12. Februar 1944
Abt. HL Schr/Se.
J.-Nr. 44/2/4

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Dr. Rottig

Eingegangen ... 22.2.44 ... Nr. 222 ... Beantw.

Betrifft: Dehydrierung langkettiger Paraffin-Kohlenwasserstoffe.

Die Olefine langkettiger Paraffin-Kohlenwasserstoffe sind besonders wertvoll, da sie als Ausgangsstoffe zur Herstellung hochwertiger Produkte Verwendung finden. Im Gegensatz zu den kurzkettigen besteht bei den langkettigen Paraffin-Kohlenwasserstoffen der Nachteil, daß bei Reaktionen eine spezifische Lenkung außerordentlich schwierig ist. Der Zerfall der größeren Moleküle in kleinere, ringförmige oder Polymerisate wird unter sonst auch als normal zu bezeichnenden Bedingungen begünstigt.

Für die Wasserstoffabspaltung durch Dehydrierung liegen die Gleichgewichte insofern ungünstig, als bei Temperaturen, die zur Erzielung annehmbarer Umsätze erforderlich sind, die erwähnten Nebenreaktionen sich schon erheblich bemerkbar machen. Es liegt nahe, hier das Dehydrierungsgleichgewicht durch Partialdruckerniedrigung des Wasserstoffs günstig zu beeinflussen. Die Anwendung von Unterdruck ist somit empfehlenswert.

Zur Lösung des Problems der Olefin-Herstellung wurde nach folgendem Plan gearbeitet:

1) Kontakte und Verfahren auszuarbeiten, um Olefine grundsätzlich und unbeachtet etwa eintretender anderer Reaktionen darzustellen.

2) Die Art der Olefine zu untersuchen und ihre Verwendbarkeit für die Oxo- und Schmierölsynthese festzustellen.

3) Die Nebenreaktionen zu untersuchen und möglicherweise zu verhindern, evtl. zu vermindern.

Für die Dehydrierung schienen uns die Chromite von Metallen, wie Zn, Th, Cu, Ag, Co, Ni, Sr, Ba usw. günstig. Die Herstellung der Kontakte erfolgte durch Zersetzung der gefällten, komplexen Metallammoniumchromate. Insbesondere wurden Th-, Zn-, Cu-Chromite als geeignet für die Olefinierung gefunden. Für die Masse der weiteren Versuche wurde das Thoriumchromit verwendet, das für sich oder auf Kieselgur, Asbest, Bleicherde, Karborund usw. niedergeschlagen wird. Zusätze von Alkali, Alkalierd Metallen sowie von Metalloxyden verschiedener Art wurden ebenfalls auf ihre Wirksamkeit untersucht. Die beschränkte Lebensdauer der Kontakte einerseits, die Notwendigkeit der für die Feindestillation und Oxosynthese erforderlichen größeren Mengen an Kondensat andererseits zwangen zu weiteren Verbesserungen der Kontakte. Wir sind schließlich dazu übergegangen, auch zur Erhöhung der Formbeständigkeit die Mischkontakte aus den Nitratlösungen im Spritzverfahren auf Karborund niederzuschlagen.

000427

Wesentlich für die Aktivität ist:

1) Das Verhältnis der Mischkomponenten zueinander.
2) Die Konzentration der aufzuspritzenden Lösungen.
3) Die kontrollierte Erhitzung und Zersetzung der Nitrate auf der Trägermasse.
4) Die Kalzinierung bei höheren Temperaturen.

Grundsätzliche Ergebnisse:

Die Untersuchung der Kondensate führt bei Anwendung der Engler-Destillation zu unbrauchbaren Ergebnissen. Erst die Feindestillation erweist sich als geeignet für die Auswertung der Versuche.

Bei den Versuchen mit Thorium-Chrom-Kontakten ergaben sich je nach der Stärke der Kontaktauflage und der Arbeitsbedingungen entsprechende Olefinkonzentrationen.

Die Untersuchungen ergaben, daß

1) grundsätzlich eine wesentliche Steigerung der Olefin-Ausbeute über 23 % unzweckmäßig ist,
2) Reaktionstemperaturen von 540 - 560°C geeignet sind,
3) die Polhöhe der zu Schmierölen verarbeiteten Olefine auf gute Qualität der Öle schließen läßt,
4) die Oxosynthese sowohl hinsichtlich der Anlagerungsfähigkeit für Synthesegas als auch der Ausbeute an Alkoholen befriedigende Ergebnisse zeigt,
5) der Anteil an endstelligen Olefinen im Bereich der echten Olefine mit 36 %, im Bereich der Spaltolefine mit 70 % zu veranschlagen ist,
6) der Anteil an Aromaten durch Veränderungen der Zusammensetzung der Chromkontakte im Bereich der Olefin-Ausbeuten von 20 % nicht wesentlich beeinflußt wird. Neuere Versuche mit Kontakten, deren Träger nur ganz geringe Anteile an aktiver Substanz enthalten, ergeben zwar Verbesserungen, jedoch kann die bisher als notwendig erachtete Olefin-Ausbeute nicht erreicht werden. Weitere Versuchsreihen sind hier in Angriff genommen, insbesondere mit Kontakten, die Alkalierdmetalle enthalten.

   Die Dichten und Refraktionen als Maß der Cyclisierung haben wir bei den Kondensaten immer wieder nach der Feindestillation geprüft. Sie liegen entsprechend der Olefinkonzentration über den jeweiligen Kennzahlen für das Paraffin-Olefin-Gemisch. Die Berechnung der Aromaten ergab sich aus der Dichte bezw. Refraktion nach der Mischungsregel. Bei der Auswertung der Destillationsrückstände sind große Unterschiede im Verhältnis der Jodzahlen zu den Olefinzahlen (Kattwinkel) festzustellen, die auf erhebliche Diolefinbildung schließen lassen. Es besteht die Möglichkeit, daß wir hier den Anteil an Aromaten aufgrund der Dichtenauswertung als zu hoch eingesetzt haben.

Der Stand der Dehydrierungsversuche kann allgemein dahin festgelegt werden, daß grundsätzlich unsere Olefine für die Oxosynthese geeignet sind. Die Gas- und Kohlenstoffbildung hält

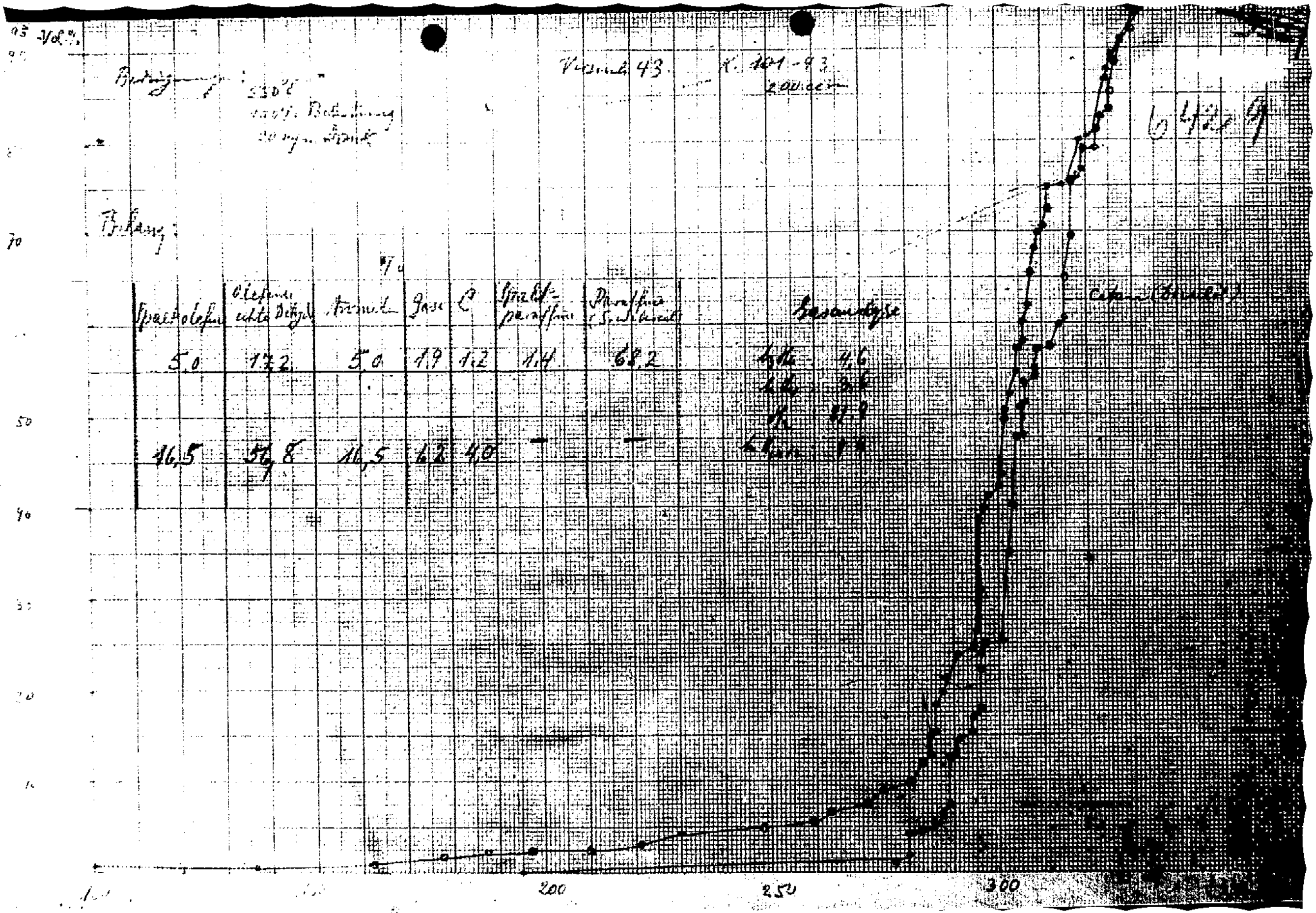
sich in mäßigen Grenzen, jedoch wirkt sich der Anteil an Aromaten hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit unseres Verfahrens zweifellos ungünstig aus.

Über die noch ausstehenden Versuche wird im Zusammenhang berichtet werden.

F. Schreiber

Anlagen

4 Kurvenblätter von Hauptversuchen
Untersuchungsergebnis einer Oxosynthese
" von Schmierölsynthesen



Spaltolefine	Olefine echte Destill.	Aromaten	Gase	C	Spalt-paraffine	Paraffine i. Einsatz
5,0	17,2	5,0	1,9	1,2	1,4	68,2
16,5	56,8	16,5	6,2	4,0	—	—

Gasanalyse

[illegible]	4,6
[illegible]	3,6
[illegible]	4,9
[illegible]	[illegible]

Versuch 32

K: 82-43
204 ccm

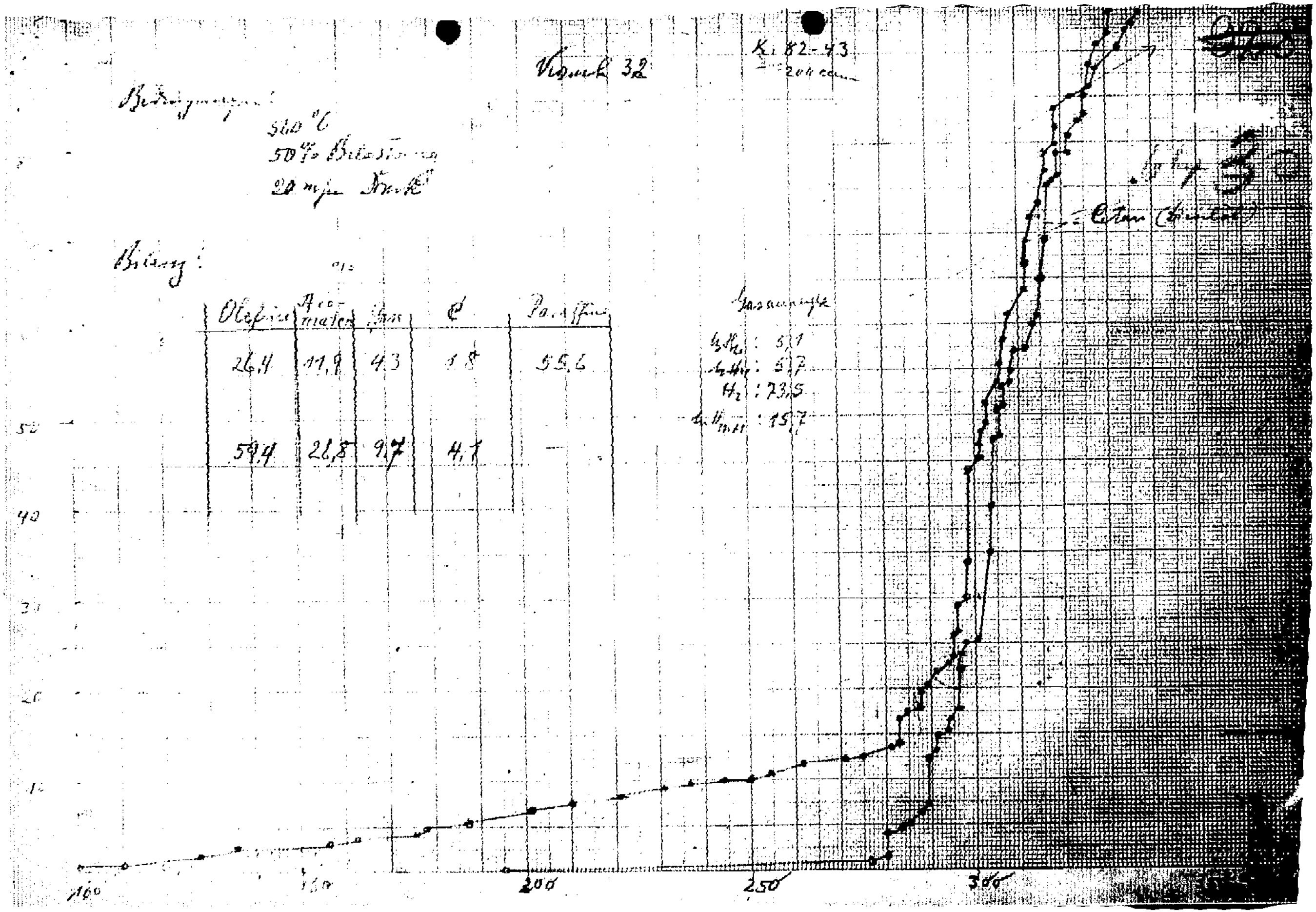
Bedingungen:
560 °C
50 % Belastung
20 mm Druck

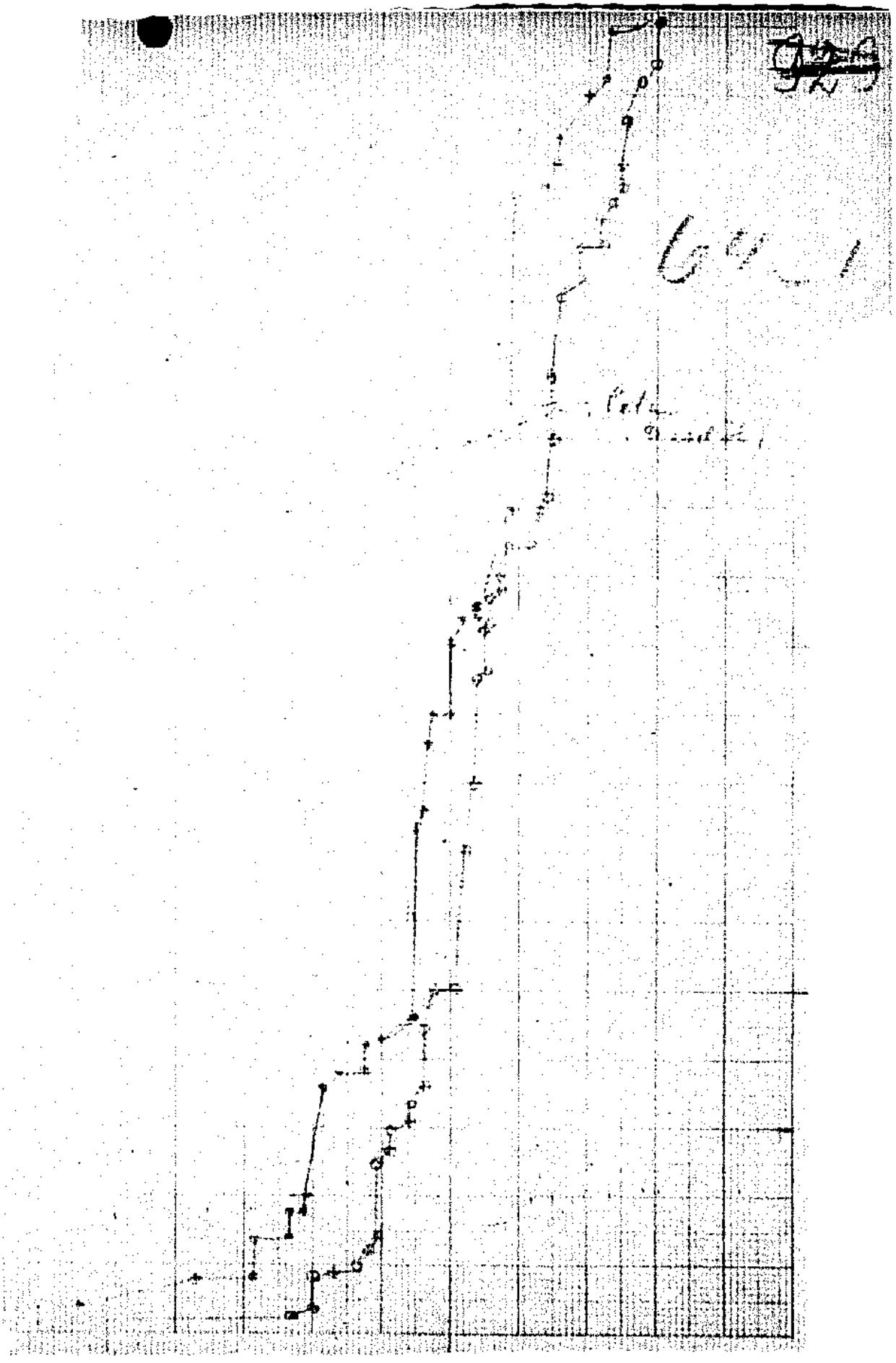
Befund:

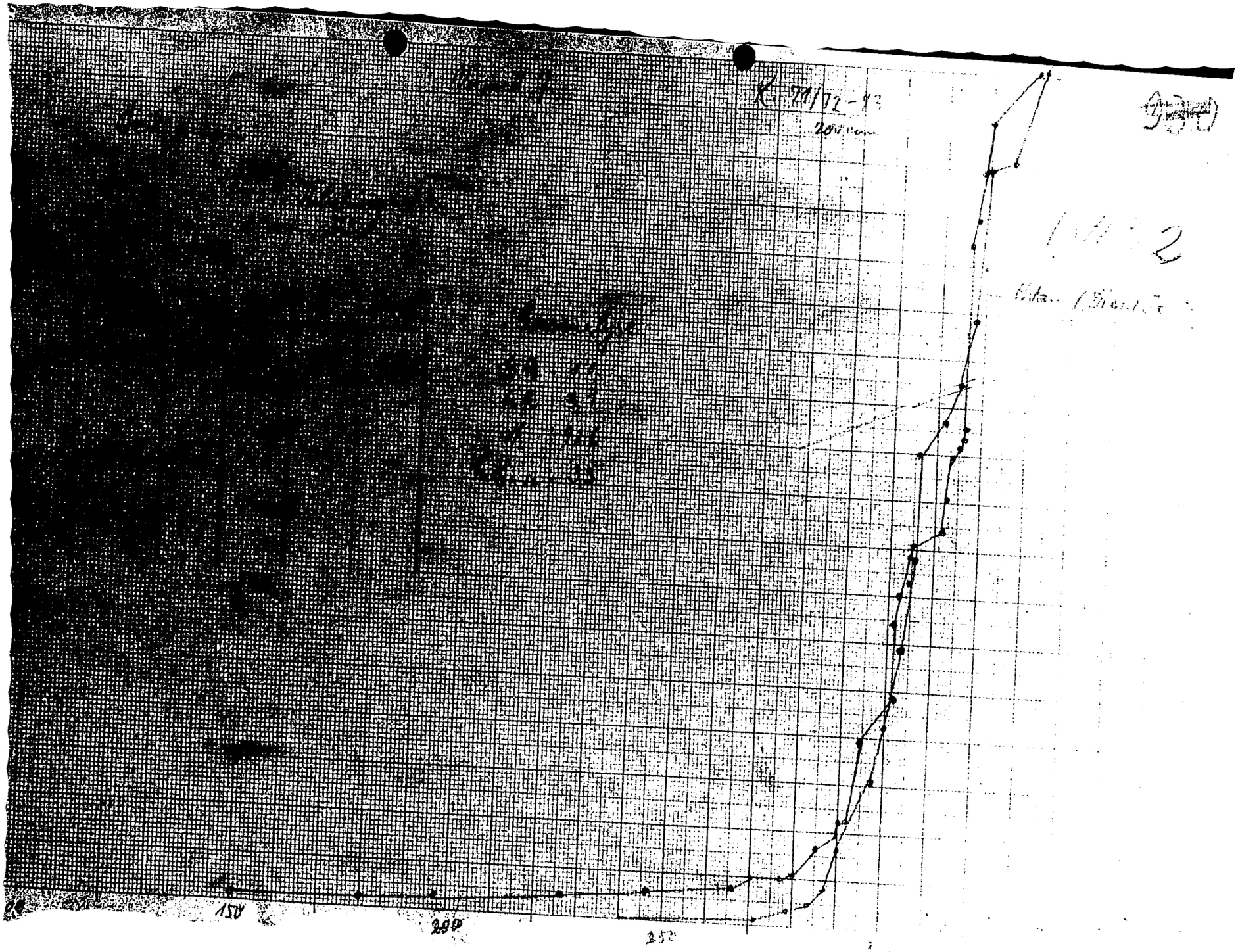
%

Olefine	Aromaten	Iso	C	Paraffine
26,4	11,9	4,3	1,8	55,6
59,4	21,8	9,7	4,1	—

Gesamtmenge
C_3H_6 : 5,1
C_4H_8 : 5,7
H_2 : 73,5
C_4H_{10} : 15,7

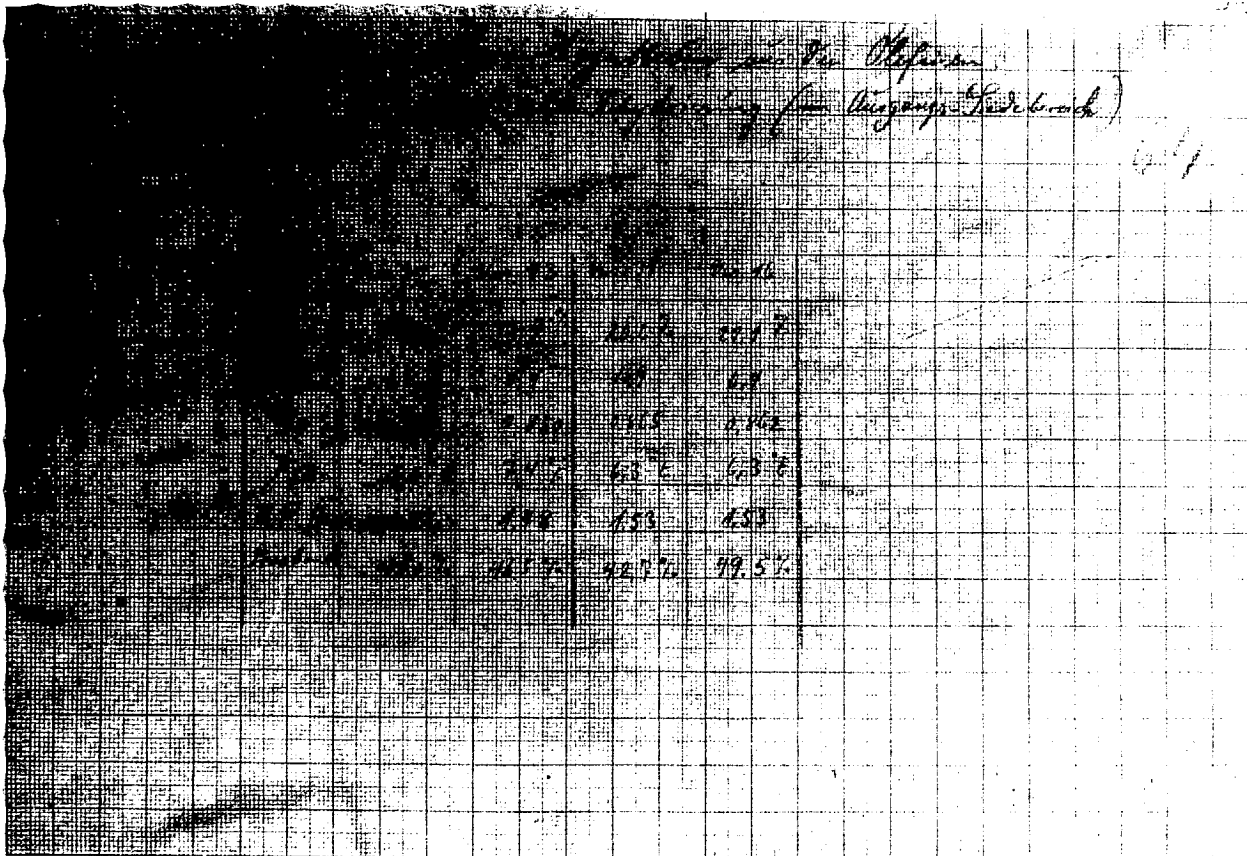





150
200
250

Versuch [illegible]

[illegible] Ölfraktion(?) Curtiss(?)

[illegible]	[illegible]	% Ausbeute(?) der Olefine	% Alkohol im Extraktionsprodukt
[illegible]	65	97	56
[illegible]	70	100	73
[illegible]	68	81	63
[illegible]	57	106	76
[illegible]			–
[illegible]	– 37	104	26
[illegible]	– 35	– 70	12
[illegible]		97	19

zu [illegible]