

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Ammoniaklaboratorium Oppau

W. K. K. F. Müller-Linn

Patentabteilung Lu.

Müller-Linn

7348

Dr. Jgl/Gg. - 1. 4. 43

Neuanmeldung / Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen.

In der Anlage übersenden wir Ihnen den Entwurf einer Neuanmeldung mit der Bitte um weitere Bearbeitung.

gez. Vogel

Blinck

geb. G. Wiatel

Anlage.

Durchschlag

26. März 1943

7349

NeuanmeldungIsomerisierung von Kohlenwasserstoffen.

Bei der Umwandlung geradkettiger Kohlenwasserstoffe, insbesondere

n-Butan, in verzweigt-kettige verwendet man Aluminiumhalogenid

(z.B. Aluminiumchlorid) oder Aluminiumhalogenid-haltige Mischungen als Kontakt. Diese Kontakte werden in Verbindung mit Aktivatoren

(z.B. wasserfreiem Chlorwasserstoff) angewandt. Beim kontinuierlichen Arbeiten in der Gasphase unter Druck haben sich Mischkontakte

als besonders wirksam erwiesen.

Beim kontinuierlichen Arbeiten in der Gasphase mit Aluminium-

halogenid (z.B. $AlCl_3$) als Kontakt wie auch Aluminiumhalogenid-

haltigen Mischkontakten ist es aber erforderlich, sehr weitgehend

von ungesättigten Verbindungen gereinigte Kohlenwasserstoffe zu

verwenden, da schon Spuren hiervon die Kontakte bald in ihrer

Wirksamkeit schädigen. Solche völlig olefinfreie Kohlenwasser-

stoffe sind aber techn. sehr schwierig und völlig unwirt-

schaftlich herzustellen.

Aluminiumchlorid z.B. reagiert sehr schnell mit ungesättigten

Kohlenwasserstoffen besonders bei Gegenwart von Chlorwasserstoff

unter Bildung von Oelen. Diese Oele fließen bei geeigneten Appa-

raturen z.Teil vom Kontakt ab. Dies abfließende Oel reagiert jeweils

Aluminiumchlorid mit sich, wobei es als Lösungsmittel zu dienen

scheint. Andererseits bleibt aber auch Oel am Aluminiumchlorid

haften und löst sich z.T. in Chlorid. Dieses wird hierdurch allmäh-

EAC7

lich weich und plastisch. Bei Verwendung von z.B. n-Butan mit nur Spuren ungesättigter Verunreinigungen bleibt dieser Vorgang sehr lange nur auf die untersten Schichten des Kontaktes beschränkt. Allmählich zieht sich aber das Oel, wohl durch Kapillarkräfte, am Kontakt in die Höhe, so daß auch in den oberen Partien die Oberfläche des Kontaktes von dünnen Schichten Schmiere bedeckt wird. Enthält das Butan größere Mengen ungesättigter Verunreinigungen (z.B. O, 1 % und mehr) so können die geschilderten Erscheinungen die Kontaktwirkung schnell herabsetzen oder auch Verstopfungen der Apparate durch weich und plastisch gewordenes Chlorid bewirken. Mischkontakte werden durch das adsorbierte und das abfließende Oel naturgemäß noch rascher geschädigt als reines Chlorid. Mit ihnen kann man praktisch überhaupt nur bei Verwendung sehr weit gereinigter Kohlenwasserstoffe arbeiten.

Bei der Arbeit in der Gasphase und unter Druck zeigen die erwähnten Kontakte aber noch eine durch Absublimieren von Aluminiumhalogenid, insbesondere Aluminiumchlorid, bedingte Schädigung. Nach unseren Versuchen steigt die Menge des in der Zeiteinheit von Kontakt absublimierenden Halogenids sehr erheblich mit steigendem Kohlenwasserstoffdruck über das auf Vakuum resp. Atmosphärendruck berechnete Maß.

Naturgemäß werden hierdurch die Mischkontakte, die nur wenig Halogenid enthalten, am meisten geschädigt. Nach unseren Befunden werden solche Mischkontakte verhältnismäßig schnell ausgespült. Auch die Verwendung adsorbierender Träger, wie aktives Al_2O_3 , konnte keine wesentliche Verbesserung schaffen. Aber auch unvermishtes Aluminiumchlorid zeigte bei längerer Versuchsdauer eine über das zu erwartende Maß hinausgehende Minderung des Umsatzes. Es ergab sich,

daß sich in dem im Kontakt eingefüllten Aluminiumchlorid bei längerer Versuchsdauer kanalartige Hohlräume bildeten, so daß die Kontaktberührung vermindert wurde. Dieser Umstand wurde besonders durch die erwähnte leichte Verschmierung der Oberflächen der Kontaktstücke befördert. Durch diese Verschmierung backen die Kontaktstücke bis zu einem gewissen Grade zusammen und hierdurch wird ein selbsttätiges Zusammenfallen der Kandle verhindert.

Diese Nachteile vermeidet man weitgehend dadurch, daß man vor den eigentlichen Kontakt, sei es im Kontaktofen selber oder in einem vorbestimmten Vorofen, eine abgetrennte Schicht Aluminiumhalogenid einschaltet. Zweckmäßig ordnet man dies Halogenid im Vorofen über Raschig-Ringen oder dergl. an, so daß das evtl. durch Polymerisation und Alkylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe entstandene Öl abfließen kann und mitgerissenes Aluminiumhalogenid voll ausgenutzt wird.

Die Temperatur des Vorofens wird im allgemeinen unter der des Hauptofens liegen, da ja in letzterem die Reaktionswärme des hauptsächlichsten Umsatzes eine Temperatursteigerung hervorruft und daher das Gas kälter in den Kontaktofen hineingeht als es ihn verläßt. Der

Arbeits-Druck in der Apparatur ist aber zweckmäßig so zu wählen, daß

keine Verflüssigung des Gases am Aluminiumhalogenid eintritt. Andernfalls besteht die Gefahr einer Lösung des Kohlenwasserstoffs im Halogenid und damit einer Erweichung und Abschwemmung desselben. Die

Anordnung des zur Vorreinigung dienenden Halogenids in einem Vorofen hat den Vorteil, daß nach Verbrauch des Halogenids evtl. auf einen parallel geschalteten zweiten Vorofen umgeschaltet und der erste neu beschickt werden kann. Neben der erforderlichen Reinigung des Gases erreicht man durch die Vorschaltung des Aluminiumhalogenids vor den

eigentlichen Kontaktofen, daß in diesen jeweils nur soviel Halogenid verdampfen kann, wie der Temperaturspanne zwischen dem Eingangs- und Ausgangsgas entspricht, da ja das Gas für die Eingangstemperatur mit Halogenid gesättigt in den Kontaktraum eintritt. Daneben tritt selbstverständlich schon im Vorofen eine gewisse Umsetzung des geradkettigen Kohlenwasserstoffs zu verzweigt-kettigen ein. Auch dieser Umstand bewirkt eine Milderung der Wärmetönung im Kontaktofen und damit eine gewisse Verlängerung der Lebensdauer der Füllung des Hauptofens. Diese Umstände machen sich besonders bei Mischkontakten mit geringem Gehalt an Aluminiumhalogenid vorteilhaft bemerkbar.

Ein besonderer Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist es, daß man bei ihm die Menge des zugesetzten Aktivators (z.B. Chlorwasserstoff) gering und praktisch während der ganzen Arbeitszeit der Kontakte konstant halten kann, während man ohne die Reinigung im Vorofen den Verlust an Aktivität des Kontaktes schnell durch Verstärkung der zugefügten Menge Aktivator ausgleichen müßte, um überhaupt im technisch ausnutzbaren Gebiet des Umsatzes zu bleiben.

Beispiel.

In einen Druckofen von ca 300 cm³ Inhalt, der mit einem zugleich als Vorwärmer dienenden Vorofen in Verbindung stand, wurden jeweils 200 cm³ eines aus 35 Tl. reinem subl. Aluminiumchlorid und 65 Tl. Al₂O₃ bestehenden Kontaktes eingefüllt. Beim ersten Versuche wurden in den oberen Teil des Vorofens ca 60 cm³ stückiges Aluminiumchlorid gefüllt. Der untere Teil war mit Raschigringen aus Eisen angefüllt. Beim zweiten Versuch blieb der Vorofen leer.

- 5 -

Als Versuchs-gas diente ein techn. n-Butan mit unter 0,1 % ungesättigten Verbindungen, ca 8 % iso-Butan und 90 % n-Butan. Der Rest bestand aus geringen Mengen Propan und Pentan.

Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Temperatur im Kontaktofen:

Gaseingang: ca 90°.

Heißeste Zone (Gasaustritt): 95 - 96°

Temperatur im oberen Teil des Vorofens: ca 90°

Durchsatz: 100 cm³/Std. n-Butan (berechnet bei 0°C) = ca 1 Mol/Std.

Zusatz an Aktivator: 2 Vol.% HCl, bezogen auf Butan.

Arbeitsdruck: 12 - 13 Atm.

Ergebnis.

Versuch 1 (mit Vorreinigung)

Nach 11 Tagen, bezogen auf 100 Tl. Butan

1. 67

2. 70

3. 68

11. 64

18. 53

Der nach 22 Tagen ausgebaute Kontakt war nur in den heißesten (oberen) Teilen verbraucht, im übrigen aber völlig trocken. Das Aluminiumchlorid im Vorofen war nur in der untersten Schicht verschmiert. Die Hauptmenge war völlig rein.

Versuch 2 (ohne Vorreinigung)

Nach Tagen	% n-Butan bezogen auf 100 Tl. Butan
1.	60
2.	55
3.	55
10.	43
18.	40

Dann fiel der Umsatz schnell, da der Kontakt verbraucht war. Der nach 24 Tagen ausgebaute Kontakt enthielt nur noch Spuren $AlCl_3$ und war zur Hälfte verschmiert.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung verzweigtkettiger Kohlenwasserstoffe aus techn., nicht völlig olefinfreien, geradkettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere n-Butan, unter Druck und bei erhöhten Temperaturen an Aluminiumhalogenid-haltigen Kontakten, dadurch gekennzeichnet, daß man vor den eigentlichen Kontakt eine abgetrennte Schicht Aluminiumhalogenid schaltet, zweckmäßig in einem gesonderten und auswechselbaren Vorofen.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß man vor Aluminiumhalogenid-haltige Mischkontakte eine abgetrennte Schicht Aluminiumhalogenid schaltet.