

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Erfinder:
D. Kerschke

D.R.P. 1230/43. Z. 67816 IVol/120.

Unser Zeichen: O.Z.12349.

Ludwigshafen a. Rh., den 11. September 1940. Rh/R

Verfahren zur Umlagerung von Kohlenwasserstoffen.

Man hat schon vorgeschlagen, geradkettige Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden in solche mit verzweigten Ketten umzuwandeln. Obgleich man dabei durch Rühren für eine gute Vermischung der Ausgangsstoffe mit dem Katalysator sorgte, wurde eine befriedigende Umsetzung nur bei Anwendung verhältnismässig grosser Mengen Aluminiumhalogenid erreicht. Dies hatte aber andererseits wieder den Nachteil, dass neben der gewollten Umwandlung geradkettiger Kohlenwasserstoffe in verzweigte gleichzeitig eine unerwünschte Spaltung zu niedriger molekularen Kohlenwasserstoffen eintrat. Ausserdem war es bei dieser Arbeitsweise nicht möglich, den Katalysator voll auszunutzen, da dieser sich während des Betriebs mit schlammartigen Stoffen überzog und so unwirksam wurde.

Es wurde nun gefunden, dass man die katalytische Umwandlung niedrigsiedender, geradkettiger Kohlenwasserstoffe mit 4 oder mehr, insbesondere 4 bis 7, Kohlenstoffatomen im Molekül in solche mit verzweigter Kette mittels Halogeniden des Aluminiums wesentlich vorteilhafter ausführen kann, wenn man den Umsetzungsraum mit Füllkörpern beschickt, auf der Füllkörperschicht eine kurze Schicht des Katalysators, z.B. Aluminiumchlorid, anordnet und in Gegenwart von Halogenwasserstoff arbeitet. Der ursprünglich feste Katalysator bildet unter der Einwirkung der Umsetzungsprodukte nach und nach flüssige Anlage-

rungsverbindungen und rieselt nach Massgabe dieser Verflüssigung über die Füllkörper nach abwärts. Um die Reaktion schneller in Gang zu bringen, kann man während der ersten Stunden olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische durch den Umsetzungsraum schicken. Bei richtiger Wahl der Höhe der Füllkörperschicht ist der an ihrem unteren Ende austretende Katalysatorschlamm restlos ausgenützt und unwirksam. Er kann in beliebiger Weise aus dem Gefäss abgezogen werden. Es wird dafür gesorgt, dass frischer Katalysator dem oberen Teil des Umsetzungsgefässes zeitweilig oder fortlaufend zugeführt werden kann.

Als Umsetzungsräume wählt man zweckmässig senkrechtstehende, hohe Gefässe von verhältnismässig geringem Durchmesser, z.B. druck- und halogenwasserstoffeste Rohre. Als Füllkörper kommen die bekannten Formlinge, wie Raschig-Ringe, Sattelkörper oder Kugeln, in Betracht. Den umzuwandelnden Kohlenwasserstoff, z.B. n-Butan, führt man mittels einer Pumpe über einen Verdampfer oder, wenn in Flüssigphase gearbeitet wird, über einen Vorheizer dem Umsetzungsraum zu.

Den für die Umsetzung notwendigen Halogenwasserstoff kann man entweder für sich oder zusammen mit dem umzulagernden Ausgangsstoff in den Reaktionsraum einführen.

Der Durchsatz des Ausgangsstoffes kann in weiten Grenzen schwanken. Vorteilhaft führt man stündlich etwa $1/10$ bis $3/4$ oder mehr Raumteile Ausgangsstoffe (flüssig gemessen) je Raumteil Füllkörperschicht durch den Umsetzungsraum. In diesem hält man eine Temperatur bis zu etwa 150° , vorteilhaft zwischen etwa 80° und 125° , aufrecht. Überschreitet man die Grenze von etwa 150° , so treten neben der Isomerisierung starke Spaltungserscheinungen auf. Der Druck

richtet sich unter Berücksichtigung der Temperatur danach, ob man in Flüssig- oder Gasphase arbeitet. Im ersten Fall stellt man bei einer Temperatur von etwa 100° den Druck auf etwa 25 bis 35 at ein, im letzten Fall ist der Druck niedriger, z.B. 7 bis 18 at.

Die Vorteile des Verfahrens bestehen in der grossen Einfachheit der Vorrichtung, dem sehr geringen Kraftbedarf und vor allem in dem erheblich verminderten Verbrauch an Katalysator. Während nach den bekannten Verfahren, berechnet auf das gebildete Umsetzungserzeugnis, etwa 5 bis 10% Katalysator gebraucht werden, stellt sich der Bedarf bei Anwendung der vorliegenden Arbeitsweise auf weniger als 1%. Hierdurch wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beträchtlich verbessert.

Beispiel 1.

Durch ein mit einem Dampfmantel versehenes senkrechtes Rohr von 2500 mm Länge und 24 mm Durchmesser, in dem sich 800 ccm Glaskugeln und darüber eine Schicht von 200 ccm Aluminiumchlorid befinden, werden stündlich 400 ccm n-Butan (flüssig gemessen), dem etwa 20 g Chlorwasserstoff beigemischt sind, gasförmig von unten her bei einem Druck von 15 at und einer Temperatur von 100° geleitet. Der verbrauchte Katalysatorschlamm wird zusammen mit geringen Mengen höherer Kohlenwasserstoffe am unteren Rohrende abgezogen. Man kann jedoch das n-Butan auch oben in das Reaktionsgefäss einführen und die Produkte unten abziehen.

Das den Umsetzungsraum verlassende Reaktionsgemisch wird nach dem Verflüssigen zunächst vom Chlorwasserstoff in einer Abtreibekolonne befreit und dann fraktioniert destilliert. Etwa 50% der eingebrachten Kohlenwasserstoffe wurden umgesetzt, davon etwa 94 bis

96% zu i-Butan.

Die Katalysatorschicht wird nach Massgabe ihres Verbrauchs durch Nachfüllen von Aluminiumchlorid ergänzt. Ohne solche Zufuhr von frischem Katalysator ist ein Nachlassen im Umsatz erst nach etwa 22 Tagen festzustellen.

Beispiel 2.

Durch das in Beispiel 1 beschriebene Umsetzungsgefäss werden stündlich 800 ccm n-Butan (flüssig gemessen), dem 40 g Chlorwasserstoff beigemischt sind, in flüssigem Zustand von unten nach oben bei einem Druck von 30 at und einer Temperatur von 100° geleitet. Der verbrauchte Katalysatorschlamm wird zusammen mit geringen Mengen höherer Kohlenwasserstoffe am unteren Rohrende abgezogen. Das den Umsetzungsraum oben verlassende Reaktionsgemisch wird zunächst vom Chlorwasserstoff in einer Abtreibekolonne befreit und dann fraktioniert destilliert. 53% des eingebrachten n-Butans haben sich umgesetzt, davon 90% zu i-Butan. Die Katalysatorschicht wird nach Massgabe ihres Verbrauchs durch Nachfüllen von Aluminiumchlorid ergänzt.

Patentanspruch.

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von niedrigsiedenden, aliphatischen, geradkettigen Kohlenwasserstoffen mit 4 oder mehr, insbesondere 4 bis 7, Kohlenstoffatomen im Molekül in solche mit verzweigter Kette durch Erhitzen in Gegenwart von Halogenwasserstoff und Aluminiumhalogeniden als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aluminiumhalogenid in dem von den Ausgangsstoffen durchströmten Umsetzungsraum über einer Schicht von Füllkörpern anordnet und den verbrauchten Katalysator unten aus dem Umsetzungsraum flüssig abzieht.