

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

Geheim

Journal-Auszug Nr. 288

17. Januar 1944

700000136

3 Herrn

Dr. Vogel

1 Verbleib

BAG

Target

2463

- U/4. C3

Dr. Vogel.

Isomerisierung von n-Butan an Aluminiumchlorid und
Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten. 2. Teil.

Ergänzung zum Labor-Bericht 1721. Geh. vom 28.7.43.

700000187

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

BAG Target

17. Januar 1944
Dr. Vgl/Gg.

2463 - U/4 (3)

Isomerisierung von n-Butan an Aluminiumchlorid und
Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten. 2. Teil.

Ergänzung zum Labor-Bericht 1721. Geh. vom 28.7.43.

gez. G. Wietzel

Übersicht:

Die im Labor-Bericht 1721. Geh. beschriebenen Kontakte wurden untersucht.

Ein neuer Kontaktträger wurde als brauchbar befunden.

Im Labor-Bericht 1721. Geh. vom 28. Juli 1943 wurde über Erfahrungen an mit HCl aktiviertem Aluminiumchlorid und hauptsächlich an Kontakten aus Al_2O_3 und an ihm adsorbierten Aluminiumchlorid berichtet. Es wurde gefunden, daß von allen Kontakten AlCl_3 absublimiert und die Kontakte teils hierdurch und andererseits durch Verschmieren in der Wirkung mit der Zeit nachlassen. Hierbei wurde nachgewiesen, daß am Verschmieren der Kontakte Spuren im Betriebsgas vorhandener Olefine schuld sind. Völlig olefinfreies n-Butan bildet mit AlCl_3 keine Schmierer. Vielmehr sublimiert das AlCl_3 im Butanstrom und setzt sich an kühleren Stellen als glänzender sehr reiner Kristallbelag ab. Ferner wurde gefunden, daß mehr oder weniger verbrauchte Adsorptionskontakte (an Al_2O_3) durch erhöhte Aktivierung mit HCl wieder regeneriert werden können.

Untersuchung der Kontakte.

Die Untersuchung solcher "verbrauchten" aber wieder regenerierbaren Kontakte ergab, daß aus ihnen kein AlCl_3 mehr absublimierbar war. Frische Adsorptionskontakte von AlCl_3 an Al_2O_3 verloren beim Glühen im N_2 -Strom 13 - 17 % AlCl_3 . Dies Ergebnis stand aber im Widerspruch zu der zum Versuch verwandten Menge AlCl_3 .

./.

- 2 -

Versuche des Herrn Dr. Abrahamczik zur Extraktion des AlCl_3 aus solchen Kontakten mit Nitrobenzol oder Aceton ergaben nun, daß bei weitem nicht alles AlCl_3 aus den Kontakten extrahierbar ist. Vielmehr lag die Menge des extrahierbaren Anteils in der Größenordnung der absublimerbaren Menge. Daneben aber enthielten die Kontakte noch erhebliche Mengen "nicht extrahierbares AlCl_3 ". Die Mengen freier Salzsäure im Kontakt waren so gering, daß sie nicht nachgewiesen werden konnten. So ergab ein aus $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, das bei ca. 500° über 48 Std. getrocknet war, durch Sublimation mit AlCl_3 hergestellter Kontakt

| | | | | |
|--------------------------------|---|---------|---|--------------------|
| Extrahierbares AlCl_3 | = | 12,79 % | = | ca. 10,2 % Cl |
| Ges. Cl | | | | 23,36 % Cl |
| freie HCl | | | | nicht nachweisbar. |

Der Kontakt verlor durch Erhitzen im N_2 -Strom ca. 13 % an Gewicht.

Ein verbrauchter Kontakt, der ursprünglich ca. 17 % AlCl_3 enthalten hatte und nur noch geringe Umsätze zu i-Butan lieferte (ca. 20-25%), ergab

extrahierbares AlCl_3 = 3,1 %.

Aus diesen Befunden ergibt sich nun eine Erklärung der "Regenerierbarkeit" der AlCl_3 -Kontakte durch erhöhten Zusatz von Chlorwasserstoff. Das Aluminiumchlorid bildet offensichtlich z.T. mit

Al_2O_3 eine Verbindung. Diese ist als solche nicht oder wenig aktiv, d.h. sie vermag die Umlagerung von n-Butan zu i-Butan nicht oder wenig zu beeinflussen. Wirksam ist nur das schwach adsorbierte "freie" AlCl_3 . Dagegen läßt sich die Verbindung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlCl}_3$ durch stärkeren Partialdruck von HCl wieder in Al_2O_3 und freies AlCl_3 spalten. Letzteres reagiert nun wieder mit n-Butan bei Gegenwart von HCl unter Bildung von i-Butan. Das geht solange, bis der Kontakt völlig frei von AlCl_3 ist.

Ein interessantes Resultat ergab ein aus Bleicherde (von Linz) mit ca. 1 % Al_2O_3 Gel durch Pressung hergestellter Träger. Auf diesen Träger wurde AlCl_3 aufsublimiert resp. in der Gasphase adsorbiert. Die Herstellung erfolgt so, daß der getrocknete Träger in ein^{em} Glasrohr mit AlCl_3 überschichtet wird, wobei der Träger und das AlCl_3 durch eine Lage Glaswolle getrennt werden. Dann wird

700000189

BAG Target

2403 - 2a - 4 03

x

Der Kontakt wurde nach 790 Std. Kontaktzeit ausgebaut und analysiert. Der ausgebaute Kontakt ergab

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| Extrahierbares AlCl_3 | 1,86 % |
| Gesamt Cl | 17,1 % |
| Freie HCl | nicht nachweisbar. |

Der Kontakt hatte also praktisch kein AlCl_3 verloren.

Der Kontakt ergab während der letzten Periode des Versuches bei den angegebenen Versuchsbedingungen immer noch 38 - 44 % Isobutan im Produktgas. Leider war aber zeitweise die Regulierung der Gasströme, insbesondere des Chlorwasserstoffs, zu unregelmäßig, um den ganzen Versuch voll auswerten zu können. Auch waren zahlreiche und z.T. längere Unterbrechungen durch die erwähnten Zeitumstände eingetreten.

das Rohr im Eisenaufkochen bis zum Sublimationsdruck von 1 Atmosphäre (180°) erhitzt und so 48 Std. gehalten. Der Kontakt ist dann mit AlCl_3 beladen, aber kein AlCl_3 in den Kontakt hineingeschmolzen.

Dieser Kontakt ergab folgendes Analysenergebnis:

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| Extrahierbares AlCl_3 | 2,52 % |
| Ges. Cl | 14,39 " |
| freies HCl | nicht nachweisbar. |

Trotz der geringen Mengen an freiem AlCl_3 konnte der Kontakt 14 Tage lang bei ca. 5 % HCl mit fast gleichmäßigen Umsätzen von ca. 45 % i-Butan gefahren werden. Infolge Fliegereinwirkung konnte dann leider nicht mehr mit der erforderlichen Gleichmäßigkeit weitergearbeitet werden, sodaß die späteren Resultate stark schwanken und nicht mehr auswertbar sind.

Nach 321 Stunden Kontaktbelastung ergab die Gasanalyse folgendes Ergebnis:

| | Versuchsgas | Produktgas |
|--------------------------------|-------------|------------|
| C_3H_8 | 1,2 % | 2,7 % |
| Ges. C_4H_{10} | 98,0 " | 95,6 " |
| i - C_4H_{10} | - | 45,8 |
| n - " | - | 49,8 |
| C_5H_{10} | 0,8 " | 1,7 |

Der Umsatz zu Propan und Pentan liegt also etwa in gleicher Größenordnung wie bei Al_2O_3 - AlCl_3 - Kontakten.

Versuchsbedingungen.

Kontaktvolumen = 200 cm^3 = ca. 5 - 6 g "freies AlCl_3 "
 Durchsatz = 0.5 (100 cm^3 flüssiges n-Butan/0°/Std.)
 HCl-Zusatz ca. 5 Mol %.
 Druck 12 Atm.
 Reaktionstemperatur 94 - 96°C. X

Es ist hier noch das Ergebnis der Untersuchung einer AlCl_3 -Olefinpolymerisationsmelze nachzutragen.

Eine solche aus dem in Bericht 1721, Seite 5, erwähnten Großversuch mit AlCl_3 als Kontakt aus dem Ölabscheider unter dem Versuchsofen entnommene Probe enthielt 76,2 % AlCl_3 . Die Schmelze war völlig homogen, rotbraun gefärbt und bei Zimmertemperatur zähflüssig. Mit Wasser zersetzt, ergab sie wenig zähen Teer oder Öl. Im Ofen bei ca. $80 - 95^\circ$ ist eine solche Schmelze ein dünnflüssiges Öl. Die Schmelze war bei dem Versuch, dem sie entnommen war, bevor sie in den Abscheider lief, dem Versuchsgas entgegen über Drahtnetzringe gelaufen, um dieses vor Eintritt in den eigentlichen Reaktionsraum und Berührung mit dem Kontakt (Stückiges reines AlCl_3) möglichst weitgehend von Spuren Olefin zu befreien. Neben der Schmelze fand sich im Abstreifer etwas irisierendes Öl ohne wesentliche Mengen AlCl_3 und ein sehr dünnflüssiger Teer.

Auch diese Befunde zeigen, wie notwendig es ist, sehr sauber von Olefinen gereinigtes Butan über die Aluminiumchloridkontakte zu schicken. Anderenfalls sind im technischen Betrieb sehr störende Kontaktverluste unausbleiblich und in der Kontaktuntersuchung fehlerhafte Beurteilungen unausbleiblich.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

- 1) Es wurde gefunden, daß an γ Al_2O_3 - AlCl_3 -Kontakten nicht alles AlCl_3 in aktiver Form vorliegt. Der inaktive Teil läßt sich aber durch erhöhten Zusatz von Chlorwasserstoff in aktive Form überführen.
- 2) Eine Schmelze von AlCl_3 und Olefinpolymerisat wurde untersucht.
- 3) Ein neuer geeigneter Träger für AlCl_3 wurde in mit 1% Al_2O_3 Sol verfestigter Bleicherde gefunden.

gez. Vogel