

3452-30/5.01-28

Eintragung

12. April 1943

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n

Zur Dehydrierung von Dieselöl.

Die Herstellung von Olefinen aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen kann durch Spaltung bewirkt werden, wo in einem Falle die C-C-Bindung bricht und ein Paraffin + Olefin resultieren. Im anderen Falle besteht die Möglichkeit des Bruches der C-H-Bindung. Es kommt dann zur Abspaltung von Wasserstoff unter Olefinbildung.

Die Zerfallsmöglichkeit in Olefin + Wasserstoff ist gegenüber der anderen erwähnten stark benachteiligt, wie aus thermodynamischen Überlegungen hervorgeht. Sie ist jedoch keineswegs unmöglich, wie unsere Versuche ergeben haben.

Die Olefinischen Kohlenwasserstoffe entstehen bei gemässigten Temperaturen im wesentlichen durch Bruch der C-C-Bindung und nicht der C-H-Bindung. Bei den niedrigen Kohlenwasserstoffen (C₃, C₄) jedoch kann der Bruch der C-H-Bindung leicht erzwungen werden. Für die Dehydrierung höherer Kohlenwasserstoffe (C₇ - C₂₀) ist erwogen worden, ob nicht gegebenenfalls durch katalytische Abspaltung von CH₄ eher eine Olefinierung erreicht werden kann. (Siehe auch Oel u. Kohle, 38 Jahrgang, Heft 47)

Die grossen Schwierigkeiten bei der echten Dehydräerung zur Herstellung langkettiger Olefine gehen aus den vorstehenden Erörterungen hervor.

Die Anwendung von Dehydrierungskontakten und von mässigen Temperaturen führt bei Normaldruck überwiegend zum Bruch der C-C-Bindung. Die echte Dehydrierung ist dem gegenüber stark zurückgedrängt. Bei unserem auf Karborund, evtl. Quarzglas, Tonscherben, Metallgranulen u.s.w. in feiner Schicht und Verteilung im Spritzverfahren niedergeschlagenen Kontakten tritt eine wesentliche Wirksamkeit erst bei höheren Temperaturen ein. Bei der Suche nach geeigneten Kontakten und Arbeitsbedingungen muss man darauf bedacht sein, Temperaturen anzuwenden, die bei hohem Unterdruck annehmbare Ausbeuten (ca. 20%) an Olefinen ergeben, dabei aber Spalt- und Aromatisierungs-Reaktionen auf ein Minimum beschränkt bleiben. Die Anwendung von Temperaturen

von etwa 540° und 560°C je nach der Vorbehandlung ist wichtig.

Bei gleichbleibender Temperatur geht bei Erhöhung des Unterdruckes die Spaltung stark zurück und wie aus den Eigenschaften der zu Schmierölen polymerisierten Olefine hervorgeht, werden die Olefine anscheinend stärker endständig.

Bei einer Olefinkonzentration von ca. 20 % wurden gegenüber dem bereits untersuchten dehydrierten Dieselöl folgende Verbesserung erzielt:

- 1) Weitere Herabsetzung des Spaltanteils
- 2) die gefundenen Nichten und Refraktionen lassen auf geringen Aromatengehalt schliessen.
- 3) Steigerung der Flüssig-Ausbeute auf über 98 %.
- 4) Die Schmierölsynthese ergab Werte, die etwa denen der Ölsynthese unserer Dieselcrackprodukte (in ungefähr gleichem Siedebereich) gleichkommen.

Schmierölsynthese Versuch 675: $d_{20} = 0,846$

$V_{50} = 9,6^\circ E$

VPH = 1,47

Schmierölausbeute ca. 77 %

- 6) Die Kohlenstoffbildung ist sehr gering. (0,1-0,2%)

Versuche sind in Vorbereitung weitere 10 l Produkt nach den neuen Bedingungen herzustellen und dem Forschungs-Laboratorium zur speziellen Untersuchung zu überweisen.

Andere Versuche sollen ausgeführt werden, die Reaktion kontinuierlich ohne Regenerierung durchzuführen. Es besteht die Möglichkeit, durch Einblasen ganz minimaler Mengen Luft in die direkte Kontaktzone eine notwendige begrenzte Aufoxydierung der reduzierten Kontaktanteile zu erzielen.

Anlage: 1 Skizze (Kurvenblatt)