

Verfahren zur Dehydrierung zyklischer Kohlenwasserstoffe

B II c

Es wurde gefunden, dass sich zyklische Kohlenwasserstoffe leicht dehydrieren lassen, wenn man sie mit Chlor und/oder Brom behandelt und aus den entstehenden Halogenverbindungen bei erhöhter Temperatur das Chlor und/oder Brom wieder abspaltet. Es ist zwar bekannt, dass sich auf diese Weise aliphatische Kohlenwasserstoffe dehydrieren lassen, Hieraus war nicht ohne weiteres zu erwarten, dass zyklische Kohlenwasserstoffe mit guter Ausbeute auf dem gleichen Wege dehydriert werden können. Infolge der bekannten leichten Dehydrierung von Naphthen zu Aromaten war es nicht ohne weiteres zu erwarten, dass bei Anwendung von Halogen die Reaktion nach der Gleichung $C_6H_{12} = C_6H_{10} + H_2$ verlaufen würde, also bei der Monoolefinstufe stehen bleiben würde, da die weitere Abspaltung von Wasserstoff nach der Gleichung $C_6H_{10} = C_6H_6 + 2H_2$ besonders über Katalysatoren oberhalb 350° im allgemeinen sehr leicht verläuft. Die Anlagerung und Abspaltung der Halogene kann sowohl bei gewöhnlichem als auch bei vermindertem Druck erfolgen. Die Anwendung von unteratmosphärischem Arbeitsdruck, die sich beispielsweise durch Zumischung von Inertgasen verwirklichen lässt, hat sich als besonders zweckmässig erwiesen.

Bei der Halogenabspaltung kommen Kontakte zur Anwendung, die im wesentlichen aus Bimsstein, kalziniertem Aluminiumoxyd, Bauxit, aktivierten Bleicherden, Magnesium, Aluminiumsilikaten (z.B. Sterchamol) und ähnlichen Stoffen bestehen. Die zur Anwendung kommenden Reaktionstemperaturen liegen oberhalb von $300^\circ C$. Meist ist es vorteilhaft, über $500^\circ C$ liegende Temperaturen zur Anwendung zu bringen. Die Verwendung hoher Kontaktbelastungen bei geringer Aufenthaltsdauer wirkt günstig auf die erreichbare Ausbeute an dehydrierten zyklischen Kohlenwasserstoffen aus. Ein besonders günstiger Umsatz ergibt sich, wenn man mit Unterdruck, beispielsweise mit 0,10 ata arbeitet.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte bestehen aus nicht umgesetzten gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen und

den entstandenen zyklischen Olefinen. Ausserdem bleibt auch ein geringer Anteil an Halogenverbindungen zurück.

Bei der Behandlung von Cyclohexan ergeben sich besonders gute Ausbeuten von Cyclohexen. Das hierbei entstehende Gemisch von gesättigten und ungesättigten, ringförmigen Kohlenwasserstoffen lässt sich mit konzentrierter Salpetersäure (1,35) zwischen 80 - 100°C gegebenenfalls unter Zusatz von beispielsweise Chromsäure oder Permanganat, eventuell unter Zusatz oxydierender Gase, z.B. Luft, NO₂ usw., leicht in Adipinsäure überführen, die in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit anfällt.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Über 35 ccm Bimsstein, die in einem Quarzrohr angeordnet waren, wurde bei einer Temperatur von 540°C innerhalb von 15 Min. und einem Druck von 15 mm Hg ein Gemisch von 25 ccm Cyclohexan und 8 ccm Brom geleitet. Das entstehende Reaktionsprodukt besass eine Jodzahl von 78, was einem Olefingehalt von annähernd 30 % entsprach. Die Ausbeute belief sich auf 93,5 Gew. %.

Ausführungsbeispiel 2:

Über 35 ccm eines bei 1000°C kalzinierten Magnesium-Aluminiumsilikates (Sterchamol) wurde innerhalb von 15 Min. bei einem absoluten Druck von 15 mm Hg ein Gemisch von 100 ccm Cyclohexan und 20 ccm Brom geleitet. Das entstehende Reaktionsprodukt besass eine Jodzahl von 42, was einem zyklischen Olefingehalt von 17 % entsprach. Die Ausbeute belief sich auf 95 %.

Ausführungsbeispiel 3:

Eine Mischung von 25 ccm Cyclohexan und 4 ltr. Chlorgas wurde innerhalb von 15 Min. über 35 ccm aktiviertes Aluminiumoxyd geleitet. Die Reaktionstemperatur lag bei 535°C, während der Gasdruck sich auf 15 mm Hg belief. Es ergab sich ein Reaktionsprodukt, das eine Jodzahl von 52 aufwies, was einem Olefingehalt von 20 % entsprach. Die erzielte Ausbeute belief sich auf 96 % der Theorie.

Patentanspruch

Verfahren zur Dehydrierung zyklischer Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Kohlenwasserstoffe mit Chlor und/oder Brom bei erhöhten Temperaturen unter Anwendung von Aluminiumoxyd- und/oder Kieselsäure enthaltenden Katalysatoren behandelt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT