

Verfahren zur Entchlorung von Chlorderivaten hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe.

B II h
B III 7

Aus Halogenderivaten hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe lassen sich durch Halogenwasserstoffabspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen im Molekül gewinnen; für derartige Umsetzungen sind Chlorverbindungen besonders gut geeignet. Die Chlorabspaltung erfolgt durch thermische Behandlung, wobei man mit oder ohne Katalysatoren arbeiten kann.

Bei der bisher üblichen thermischen Entchlorung treten fast stets unerwünschte Strukturveränderungen des Kohlenwasserstoffmoleküls ein, beispielsweise eine teilweise Spaltung und/oder Polymerisation bzw. Isomerisierung der Endprodukte. Diese Veränderungen sind um so umfangreicher, je höher der Chlorgehalt ursprünglich lag, d.h. je weniger unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden war, wovon in diesem Falle die zur Anwendung kommenden Kohlenwasserstoffe zu verstehen sind. Bei der Verarbeitung eines Weichparaffins, das z.B. einen Siedebereich von 300 - 400° aufweist, können die unerwünschten Polymerisationen zuweilen einen Umfang von bis zu 30 % erreichen.

Es wurde gefunden, daß eine besonders vorteilhafte Entchlorung oberhalb von C₁₅ liegender Paraffinchloride erreichbar ist, wenn man die Entchlorung oberhalb der Polymerisationstemperatur und unterhalb der Spalttemperatur mit feinverteiltem metallischem Eisen und/oder Kupfer vornimmt. Hierbei findet eine glatte Abspaltung von Salzsäuregas statt, wobei der Kontakt unverändert bleibt. Es wird zweckmäßig mit einer Raumzeitbelastung von annähernd 0,2 gearbeitet, d.h. es werden je Liter Kontakt stündlich 0,2 Liter flüssige Ausgangsprodukte (Chloride) durchgesetzt.

Bei einer erfindungsgemäß mit metallischem Eisen und/oder Kupfer durchgeführten Chlorabspaltung erleidet das Kohlenwasserstoffmolekül keine konstitutionellen Veränderungen, d.h. es treten weder Spaltungen noch Polymerisationen oder Isomerisierungen auf. Das vorhandene Chlor wird in glatter Weise als Salzsäure abgegeben, während die entstandenen Olefine ohne Nebenreaktion in reiner Form gewonnen werden.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Ein Weichparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das einen Erstarrungspunkt von 25°C besaß und zwischen 300 und 400°C übergang, wurde bei 100°C solange mit gasförmigem Chlor behandelt, bis das Reaktionsprodukt 26 % Chlor enthielt. Das erhaltene Chlorierungsprodukt leitete man bei 350°C mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 über Kupfer-Drehspäne. Man erhielt mit einer Ausbeute von 98 % ein olefinisches Kohlenwasserstoffgemisch, das eine Jodzahl von 116 aufwies und noch 0,7 % Chlor enthielt.

Ausführungsbeispiel 2

Ein über 300°C siedendes Paraffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das einen Erstarrungspunkt von 33°C besaß, wurde bei 100°C solange mit gasförmigem Chlor behandelt, bis das Reaktionsprodukt 25 % Chlor enthielt. Das erhaltene Chlorierungsprodukt leitete man bei 350°C mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 über Eisenspäne. In einer Ausbeute von 97 % ergab sich ein olefinisches Kohlenwasserstoffgemisch, das eine Jodzahl von 112 besaß. Es war praktisch chlorfrei.

Patentanspruch

Verfahren zur Entchlorung von Chlorderivaten hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe mit mehr als 15 Kohlenstoffatomen im Molekül, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man die Chlorverbindungen oberhalb ihrer Polymerisations- und unterhalb ihrer Spalttemperatur, zweckmäßig bei annähernd 350°C , mit einer Raumzeitbelastung von 0,2 über Kontakte leitet, die aus feinverteiltem metallischem Kupfer oder Eisen oder ihren Mischungen bestehen.