

001054

Oberhausen-Holtan, den 25. Februar 1944  
Abt. III. Rg./So.  
7.44.44/17Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagenann  
Dr. Schröder

3446 - 30/5.01 - 21

**Betrifft: Die Dehydrierung niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe unter Anwendung von Halogen. Versuche mit Heptan.**

Gleichzeitig mit den Untersuchungen über die Dehydrierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe unter Zugabe von Brom und Chlor wurde auch mit der Dehydrierung von Heptan unter den gleichen Bedingungen begonnen. Von Kleinversuchen wurde hier abgesehen. Der zur Verwendung kommende Reaktionsofen entsprach in seiner Größe und Bauweise dem im beiliegenden Bericht geschilderten in allen Einzelheiten. Das zu dehydrierende Heptan war durch Destillation der Fraktion 90 - 100° aus dem A.K.-Benzin gewonnen worden. Anschließend wurde unter 20 Atm. Wasserstoff bis auf eine Jodzahl von praktisch 0 hydriert. Die Dichte des Einsatzproduktes betrug 0,685. Die Refraktionszahl deutet darauf hin, daß geringe Mengen von Isokohlenwasserstoffen vorhanden sein müssen. - Auch dieses Verfahren wurde sofort auf eine einstufige Arbeitsweise abgestellt, d.h. Heptan und Brom wurden vor dem Einsatz miteinander gemischt und von diesem Gemisch die jeweils vorgesehene Menge über einen Katalysator gegeben. Bei den Versuchen mit Chlor wurde das Chlor teilweise vor und teilweise nach der Heptanvergasung eingespeist.

Aufgrund der Erfahrungen bei der Dehydrierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe mit Halogen wurde bei den Versuchen mit Brom, worüber zunächst berichtet werden soll, zunächst Storchamol als Katalysator verwendet. Es war zu erwarten, daß sich Heptan entschieden schwerer als beispielsweise Octan dehydrieren lassen würde, daher schien ein Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 530 - 540° zweckmäßig. Bei einem Kontaktvolumen von ca. 300 ccm kam zunächst ein Gemisch von 150 ccm Heptan und 12 ccm Brom entsprechend der für einen 22 %igen Umsatz zu Olefinen theoretisch notwendigen Menge zum Einsatz. Die Reaktionszeiten schwankten zwischen 15 und 120 Min. Hierbei stellte sich heraus, daß zwar eine Reaktionszeit von 15 Min. den geringsten Olefingehalt (16 %) ergab, aber gleichzeitig auch die niedrigste Dichte (0,728), was auf eine verhältnismäßig geringe Bildung an Mono- oder Polybromiden hindeutete. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer, die mit einer Erhöhung der Jodzahl verbunden war - allerdings auch mit Dichten von weit über 0,8 auf einen starken Anstieg an bromierten Produkten hindeutete - lieferte ein etwas falsches Bild bezüglich der gesteigerten Olefinausbeute insofern, als die Olefine zum Teil jetzt aus Crackprodukten bestanden, die vermutlich infolge der längeren Verweilzeit entstanden waren. Bei 15 Min. Reaktionsdauer konnte Crackgas und Crackbenzin praktisch nicht vorgefunden werden. Bei 60 und 120 Min. waren zwischen 3 und 7 Gew. % vorhanden. Der Kohlenstoffverlust betrug bei allen Versuchen gegen 0,6 %.

Im Temperaturgebiet um 500° wurde anschließend eine größere Anzahl von Versuchen durchgeführt. Unsere großen Al-Blocköfen sind oberhalb 510° wegen der Gefahr des Zusammenschmelzens schlecht verwendbar, die Eisenrohröfen waren zur gleichen Zeit

mit Cetanversuchen besetzt. Es zeigte sich im wesentlichen das gleiche Bild wie im Temperaturbereich 540°. Lange Reaktionszeiten, die hier sogar bis auf 240 Min. ausgedehnt wurden bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie voranstehend, ergaben hohe Dichten (bromierte Produkte) und im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen jetzt niedrigere Jodzahlen, da anscheinend um 500 die Spaltung von Heptan noch nicht sehr groß ist. Die höchsten Olefinausbeuten wurden wieder bei 15 Min. Reaktion erhalten. Sie lagen bei ca. 12 % und einer Dichte von 0,714 entsprechend ca. 8 % an Mono- und Polybromiden. Der Kohlenstoffverlust betrug hierbei nur 0,3 %.

Zur Orientierung wurde der Temperaturbereich um 400° kurz untersucht. Wie zu erwarten war, sank der Olefingehalt weiter ab auf rund 9 % im Flüssigprodukt. Sämtliche bisherigen Versuche wurden bei Normaldruck und ohne Anwendung von Vakuum gefahren.

Um den Durchsatz größerer Mengen in noch kürzeren Reaktionszeiten zu ermöglichen, sowie um die Brommenge steigern zu können, wurde nun auf Vakuum übergegangen.

Zunächst wurde noch das alte Verhältnis: 150 ccm Heptan und 12 ccm Brom beibehalten. Eine Versuchsreihe bei 500 mm absolut und verschiedenen Temperaturen ergab bei einer Reaktionsdauer von nur 5 Min. und 530° einen Olefingehalt von 17 % und eine Dichte von 0,710. Der Kohlenstoffverlust betrug 0,6 %. Tiefere Temperaturen ergaben jeweils geringere Olefingehalte.

Die Verdoppelung der Brommenge zeigte sofort einen starken Anstieg der Olefinbildung, bei 540° wurden 28 % Olefine - nach der eingesetzten Brommenge wären theoretisch 44 % möglich gewesen - bei einer Dichte von 0,735 erhalten. Sonst auch hier das gleiche Bild: tiefere Temperaturen, geringere Olefinbildung. Der Kohlenstoffwert lag bei 0,7 Gew. %. Versuche, durch eine Verlängerung der Reaktionsdauer die Olefinausbeute weiter zu steigern, mißlangen auch hier. Die Bilanz ergab vermehrte Bildung von bromierten Produkten, Bildung von Crackprodukten, geringere Olefingehalte und schließlich eine Erhöhung an Kohlenstoff.

Da die bisherigen Versuche gezeigt hatten, daß eine relativ kurze Verweilzeit die besten Olefinausbeuten erbrachte, wurde anschließend die Reaktionsdauer weiter verringert und zwar von 15 Min. zunächst auf 5 Min. und dann auf sogar 2 Min. bei 500 mm absolut und 500 bis 520°. Als Einsatzprodukt diente zunächst wieder das ursprüngliche Gemisch von 150 ccm Heptan und 12 ccm Brom. Diese Versuche verliefen unbefriedigend, da die erhaltenen Jodzahlen und die destillative Aufarbeitung in allen Fällen geringere Olefingehalte ergaben als bei 15 Min. Reaktionsdauer gefunden worden waren. Lediglich im Temperaturbereich von 550° lag der Wert für 5 Min. Reaktion fast genau auf der gleichen Höhe wie der 15 Min.-Wert. Er betrug hier 13 % Olefine bei einer Dichte von 0,707 und einem Kohlenstoffverlust von 0,3 %.

Nun wurde wieder auf das Verhältnis Heptan zu Brom wie 180:230 ccm entsprechend der für einen theoretischen Umsatz zu 46 % Olefinen notwendigen Brommenge übergegangen, bei gleichzeitiger Erhöhung des Vakuums auf 380 mm absolut. Hierdurch war es möglich, Reaktionszeiten zwischen 0,5 und 3 Min. im Anschluß an die Versuche im vorletzten Abschnitt durchzuführen. Bei 3 Min. wurden 23 % Olefine bei einer Dichte von 0,730 erhalten. Der Kohlenstoffverlust bewegte sich zwischen 0,2 und 0,4 %. Eine Verringerung der Reaktionszeit auf 1 Min. ergab nur noch 18 %

Olefine und  $1/2$  Min. Reaktionszeit 17 % Olefins. Kohlenstoffwert 0,3 %. Bei 30 Sek. Reaktionszeit beläuft sich die Aufenthaltsdauer nur noch 0,04 Sek. Eine Verkürzung der Verweilzeit erbringt also keine erhöhten Olefinausbeuten. Bei dem voranstehenden Heptan-Brom-Gemisch stellt eine Reaktionszeit von 15 Min. somit ein Optimum dar.

X (theoretisch  
möglich 44 %)

Im Anschluß an Sterchamol wurde Aluminiumoxyd (Sinterkorund) auf seine Aktivität untersucht und gefunden, daß die erhaltenen Olefinausbeuten unter Verwendung dieser Kontakte erheblich höher lagen. Die besten Versuche ergaben Olefinsahlen von 29 %<sup>X</sup> bei einer Dichte von 0,729 und 0,2 % Kohlenstoff und einer Reaktionszeit von 6 Min., wobei hier noch ausdrücklich zu bemerken ist, daß aus technischen Gründen (vergl. Seite 1) nur Temperaturen um 500° gefahren werden konnten. Es ist wahrscheinlich, daß eine Erhöhung der Temperatur auf beispielsweise 530 - 540° und entsprechende Änderung der Reaktionszeit über 30 % Olefine ergeben würde. Ähnliche gute Werte wurden auch unter Anwendung von Bimsstein erhalten, während bei Silikagel die Olefinisierung deutlich absank und Bauxit, wie auch schon früher festgestellt wurde, außerordentlich zur Kohlenstoffbildung neigte. Die Kohlenstoffwerte gingen auf über 3 % herauf. Ferner wurde auch unser normaler Aromatisierungskontakt in diesem Reaktionsablauf auf seine Aktivität untersucht, aber die Umsätze zu Olefinen waren nicht sehr hoch, dafür aber die Kohlenstoffbildung desto größer.

Eine weitere Steigerung der Brommenge auf 70 % der Theorie zeigte bei einer Reaktionszeit von 3 Min. und 550° Olefinausbeuten bis zu 40 % (d.h. über 55 % des Broms werden bei einmaligem Durchgang zur Olefinbildung ausgenutzt), bei Dichten, die um 0,740 (entsprechend ca. 16 % Monobromiden) herum lagen. Eine abschließende größere Anzahl von Versuchen diente der Reproduktion der besten Versuchswerte.

Infolge der Anwesenheit von vorwiegend Mono- und geringen Mengen Polybromiden ist eine destillative Aufarbeitung des bromierten bzw. unter Anwendung von Brom dehydrierten Heptans unerläßlich. Da die Polybromide sich schon bei 100°, also bei der Siedetemperatur des Heptans unter Abspaltung von geringen Mengen Bromwasserstoff zu zersetzen beginnen, wurde die Rektifizierung vorwiegend im Vakuum vorgenommen. Es gelang so ohne Schwierigkeit, das Heptan-Hepten-Gemisch von den isomeren Heptylbromiden quantitativ zu trennen. Auch die Isolierung der Heptylbromide machte keinerlei Schwierigkeiten. Hier war allerdings eine geringe Menge an abgespaltenem Bromwasserstoff nicht zu vermeiden, die evtl. aber auch aus den als Rückstand hinterbleibenden Polybromiden stammen kann.

Eine Untersuchung der Heptyl-Bromide ergab, daß sie sich sowohl allein als auch in Mischung mit Frischprodukt, d.h. zusammen mit einem Heptan-Brom-Gemisch, ohne weiteres wieder in den Kreislauf der Dehydrierung einschalten lassen. Allerdings ist, wie Versuche mit reinen Heptylbromiden ergaben, in diesem Falle die Kohlenstoffbildung etwas erhöht und dürfte 1,5 % betragen.

Die je nach den Versuchsbedingungen in mehr oder weniger großer Mengen anfallenden Polybromide sind zur Zeit noch praktisch als Verlust anzusehen. Wie durch Analysen festgestellt werden konnte, finden sich pro Molekül Kohlenwasserstoff ca. 3 - 5 Bromatome gebunden vor. Versuche zur Dehydrierung bzw. Enthalogenisierung dieser mehrfach bromierten Produkte ergaben

recht beträchtliche Kohlenstoffverluste. Auch verlegte sich das Reaktionsrohr infolge Kohlenstoffabscheidung, wenn man unter den Bedingungen, wie sie oben angegeben wurden, arbeitete. Schätzungsweise dürfte ihre Menge 2 - 4 Gew. % betragen. Sie kann aber auch darunter liegen. Da nur geringe Mengen zur Verfügung standen, konnten eingehende Versuche zur Aufarbeitung nicht durchgeführt werden. Die Möglichkeit wäre aber denkbar, daß unter Anwendung hohen Vakuums und sehr kurzer Verweilzeiten eine Entbromierung doch möglich wäre und auf diese Weise Di-  
evtl. sogar Triolefine hergestellt werden könnten.

Die Verwendbarkeit der neu hergestellten Olefine wurde zunächst in einer Anzahl von Olsynthesen untersucht. Die Polhöhen, die bei der Bildung endständiger Doppelbindungen zu erwarten gewesen wären, konnten nicht erhalten werden. Um die Ursache hierfür zu finden, wurde eine analytische Bearbeitung der entstandenen Olefine vorgenommen. Hierzu zogen wir unsere in solchen Fällen häufig bewährte Methode des oxydativen Abbaues der Olefine mittels 45 %iger Salpetersäure heran. Als Ergebnis wurde gefunden, daß bei der Dehydrierung mit Brom vor allen Dingen mittelständige Olefine gebildet wert n. Eine Umwandlung in Isoverbindungen, wie sie durch die Anwesenheit großer Mengen Halogen bzw. Halogenwasserstoff denkbar wäre, findet praktisch nicht statt. Eingehend mitgeteilt über diese Versuche der analytischen Bearbeitung wurde in dem Bericht vom 1.3.43 "Die Ölsynthese unter Verwendung einer mittels Brom dehydrierten C<sub>7</sub>-Fraktion des A.K.-Benzins und einige damit im Zusammenhang stehende konstitutionelle Fragen".

Zuletzt sei noch erwähnt, daß der Frage der Wiedergewinnung des Broms aus dem entstandenen Bromwasserstoff ebenfalls einige, wenn auch nur orientierende Versuche gewidmet wurde. Unter Anwendung von Vanadin-Molybdän-Kontakten auf Aluminiumoxyd konnte bei 400 - 500° und Zugabe von Luft als Oxydationsmittel 93 - 96 % Brom aus dem Bromwasserstoff zurückgewonnen werden, also eine auch für die Technik recht befriedigende Ausbeute.

Zum Schluß soll noch etwas über die Versuche, welche eine Dehydrierung von Heptan mit Chlor beabsichtigten, gesagt werden. Grundsätzlich ist auch diese Arbeitsweise anwendbar, trotzdem die erreichten Olefinumsätze und Ausbeuten etwas geringen waren, vermutlich infolge der stärkeren Aktivität des Chlors gegenüber dem Brom. Aber Chlor ist billiger und als Gas in manchen Fällen leichter zu handhaben als Brom. Im Großen und Ganzen können die Ergebnisse mit Brom einschließlich der Versuchsbedingungen auch auf Chlor übertragen werden, sodaß auf die Wiedergabe von Einzelheiten hier verzichtet werden soll.

Versuche mit noch größeren Mengen Halogen, die wahrscheinlich eine wesentlich über 40 % liegende Olefinisierung bei einmaligem Durchsatz ergeben hätten, sind seinerzeit infolge anderer vordringlicher Aufgaben nicht durchgeführt worden.

#### Zusammenfassung

- 1) Es wurde die Dehydrierung von Heptan unter Anwendung von Brom und Chlor bei Temperaturen zwischen 400° und 550° und verschiedenen Katalysatoren untersucht.

welche zur vermehrten Bildung von Nebenreaktionen führte.

- 2) Bei 70 % der Theorie an Brom (berechnet auf den quantitativen Umsatz zu Olefinen) betrug die Olefinausbeute 40 - 43 % im Flüssigprodukt. 56 % der Theorie an Brom ergaben Olefinausbeuten zwischen 30 und 35 %. Die Kohlenstoffverluste liegen zwischen 0,3 und 0,6 Gew. % vom Einsatz, die Menge an Spaltgas und Spaltbenzin bei ca. 2 Gew. %.
  - 3) Es gelingt, die Monobromide ebenfalls in Olefine umzuwandeln. Die Polybromide, deren Menge unterhalb 2 Gew. % liegt, sind zur Zeit noch als Verlust anzusehen.
  - 4) Die entstehenden C<sub>7</sub>-Olefine besitzen vor allen Dingen die Doppelbindung in 3 - 4 und 2 - 3 Stellung.
  - 5) Aus dem entstehenden Bromwasserstoff konnte unter Anwendung von Katalysatoren mit Luft 93 - 96 % des Broms elementar zurückgewonnen werden.
- H. Meyer*

001059

Oberhausen-Holten, den 24.2.1944  
Abt. RL Rg/So.  
J.-An 44/12/5

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann  
Dr. Schrieber.

Betrifft: Die Dehydrierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe  
(Cetan) unter Anwendung von Halogenen, vorwiegend Brom.

In einem Bericht vom 31.3.41 wurde über Ergebnisse mitgeteilt, die eine Herstellung von hochmolekularen Olefinen aus den entsprechenden Paraffinen zum Ziele hatten. Es wurde in der Weise gearbeitet, daß man den entsprechenden Kohlenwasserstoff bei niedrigen Temperaturen (um  $150^{\circ}$ ) bromierte, um ihn anschließend bei höheren Temperaturen ( $400 - 500^{\circ}$ ) unter Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff in ein Olefin überzuführen. Es handelte sich also um ein zweistufiges Verfahren. Die Olefinausbeuten waren schon recht befriedigend.

Anschließend wurde nun untersucht, ob die Herstellung von Olefinen nicht auch im einstufigen Verfahren möglich wäre, d.h. ob sich eine Mischung von Brom und dem zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff unter bestimmten Reaktionsbedingungen direkt unter Heranziehung von Katalysatoren in Olefine umwandeln lassen würde. Zu diesem Zweck wurde eine größere Anzahl von Versuchen durchgeführt, deren Abschluß schon einige Zeit zurückliegt. Man wies darauf hin, daß eine Verwendung von Brom infolge von Beschaffungsschwierigkeiten im Moment technisch uninteressant sei. Da jedoch die Herstellung von Olefinen vor allem im hochsiedenden Bereich nach wie vor großes Interesse besitzt, soll im Folgenden auf die erhaltenen Ergebnisse näher eingegangen werden. Nach den Erfahrungen der zweistufigen Arbeitsweise war bekannt, daß die Bromierung schon bei tiefer, die Entbromierung aber erst bei erhöhten Temperaturen beginnt. Da die Entbromierung allein schon die Anwesenheit von Katalysatoren erforderte, wurde einstufig von Anfang an nur mit Kontaktgearbeitet.

Begonnen wurden die Versuche wie fast immer im kleinen Maßstab. Ein Ofen von 35 cm Länge (Aluminium-Blockofen), der gasbeheizt wurde, diente zur Aufnahme des Reaktionsrohres. Dieses besaß eine Gesamtlänge von 45 cm und eine lichte Weite von 9 - 10 mm. Im allgemeinen konnten annähernd 30 cm Kontakt aufgenommen werden. Es zeigte sich, daß zwischen  $150$  und  $250^{\circ}$ , also bei tiefen Temperaturen, vorwiegend noch eine Bromierung des Kohlenwasserstoffs stattfand und eine Abspaltung von Bromwasserstoff in nur untergeordnetem Maße beobachtet werden konnte, demgemäß war die Olefinausbeute auch gering. Eingesetzt wurde ein Gemisch von 100 ccm Cetan und 18 ccm Brom entsprechend der für einen ca. 100 %igen Umsatz zu Olefinen notwendigen Menge. Die Reaktionsdauer betrug im allgemeinen 2 Std.

Ein Heraufsetzen der Reaktionstemperatur auf  $450^{\circ}$  und höher, dazu die Anwendung von Vakuum und zwar von Drucken zwischen 20 und 100 mm absolut, zeigten schon bald recht befriedigende Umsätze zu Olefinen bei sehr geringen Verlusten an Crackgas und Kohlenstoff. Als Katalysatoren wurden verwendet: Bauxit, ein kalziniertes Aluminiumsilikat, Silikagel, Sterchamol,  $Al_2O_3$ .

aktiviert, Magnesit kalsiniert, Natronkalk, Sinterkorund, Chlorkalzium usw. Als bester Katalysator für vorliegende Versuche erwies sich Sterchamol, wahrscheinlich infolge seiner hohen Porosität und Oberfläche. Vor allen Dingen war bei Anwendung von Sterchamol auch die Dichte des Reaktionsproduktes sehr niedrig. Während sie im allgemeinen über 0,800 lag, betrug sie hier zwischen 0,785 und 0,795. Dies bedeutet, daß praktisch eine vollständige Wiederabspaltung evtl. substituierter Broms stattgefunden hat, da die Dichten über 0,8, wie die Untersuchung ergab, nicht auf die Anwesenheit von Aromaten zurückzuführen sind, sondern auf das Vorhandensein von Mono- und geringen Mengen Polybromiden im Flüssigprodukt. Es gelang, durch Vakuumdestillation einwandfrei eine Trennung in Paraffine - Olefine, Monobromide und Polybromide zu erreichen. Als Ergebnis der Kleinversuche wurden Olefingehalte zwischen 35 und 50 % im Flüssigprodukt festgestellt, die höchsten ausbeuten, wie schon erwähnt, unter Verwendung von Sterchamol als Katalysator. Wahrscheinlich infolge der relativ langen Reaktionsdauer von 2 Std. trat eine, allerdings nicht sehr erhebliche, Aufspaltung des Cetans ein. Bei der destillativen Aufarbeitung wurden ca. 3 - 5 % tief siedende Anteile gefunden, die Kohlenstoffbildung betrug meistens weniger als 1 Gew. %.

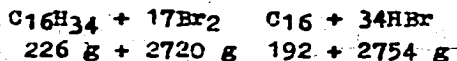
Nachdem so die Versuche im kleinen Maßstabe schon recht befriedigende Ergebnisse gezeigt hatten, wurde dazu übergegangen, in einem normalen Laboratoriumsversuchssofen, der ein Kontaktvolumen von 280 ccm aufzunehmen gestattet, die erhaltenen Werte zu überprüfen. Trotzdem Sterchamol als Katalysator recht befriedigende Ergebnisse gezeigt hatte, wurde zunächst als Kontakt für größere Versuche kalsinierter Magnesit verwendet. Hierbei war die Überlegung maßgebend, daß 1. Magnesit neben Sinterkorund ebenfalls im kleinen Versuch recht gute Olefinausbeuten ergeben hatte und daß 2. durch die Verwendung alkalisch reagierender Kontakte eine Verschiebung der Doppelbindung der entstehenden Olefine, die in Gegenwart sauer reagierender Kontaktmaterialien bekanntlich immer eintritt, auf diese Weise vermieden werden sollte. Der Druck während der Reaktion wurde zunächst auf 0,5 ata bemessen. Zum Einsatz kamen jeweils 200 ccm eines Cetan-Brom-Gemisches, das aus 580 ccm Cetan und 50 ccm Brom entsprechend der für einen 50 %igen Umsatz zu Olefinen theoretisch notwendigen Brommenge bestand. Variiert wurden die Reaktionstemperaturen und -zeiten, und zwar die Temperaturen zwischen 450 und 500° und die Reaktionszeiten zwischen 2 und 15 Min. Das beste Ergebnis wurde bei 500° und 2 Min. Reaktionsdauer festgestellt. Der Olefingehalt im Flüssigprodukt betrug 17 %. Die Dichte des Reaktionsproduktes lag bei 0,794 entsprechend einem Gehalt an bromiertem Cetan (Cetyl bromid) von annähernd 2 %. Eine Erhöhung der Reaktionsdauer bis auf 15 Min. ergab keine Steigerung des Olefingehaltes, eigentümlicherweise dagegen eine Steigerung der Dichte, was auf eine vermehrte Bildung bromierter Produkte hindeutete. Die Kohlenstoffverluste lagen bei 1 Gew. % und tiefer. Nach dem Magnesit wurde ein kalsinierter deutscher Bauxit als Katalysator eingesetzt, der aber neben geringen Olefinausbeuten (6 - 8 %) erhebliche Mengen an Kohlenstoff (3 - 4 %) ergab. Silikagel als Katalysator war wieder erheblich besser. Bei 475° und 5 Min. Reaktionsdauer wurden 20 % Olefine im Flüssigprodukt erhalten (Dichte 0,797). Der Kohlenstoffverlust lag unter 0,3 %. Ein geformtes aktiviertes Aluminiumoxyd lieferte bei

\*Es kann hier schon vorweggenommen werden, daß dieses Ziel nicht erreicht wurde.

475° und 5 Min. Reaktionsdauer 25 % Olefine im Flüssigprodukt bei einer Dichte von 0,787 und einem Kohlenstoffverlust von 0,45 Gew. %. Aluminiumoxyd (Sinterkorund) ergab bei 500° und 5 Min. Reaktionsdauer praktisch die gleichen Werte. In Versuch mit 2 Min. Reaktionsdauer zeigte sogar einen Olefingehalt von 28 %.

Aus den obigen Werten ersieht man, daß maximal 60 % des eingesetzten Broms zur Olefinisierung verbraucht wurden. Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, daß das restliche Brom neben geringen Mengen an Monobromiden vorwiegend unter Bildung von Polybromiden verbraucht wird. Durch anschließende Abspaltung von mehreren Molekülen Bromwasserstoff aus einem Molekül Kohlenwasserstoff treten Nebenreaktionen ein und bedingen letzten Endes die Kohlenstoffbildung.

Wie außerordentlich hoch der Bromverbrauch bei der vollständigen Substitution und Wiederabspaltung von HBr aus einem Molekül Cetan ist, soll folgende Gleichung veranschaulichen:



Somit entstehen 192 g Kohlenstoff bei quantitativer H-Abspaltung aus Cetan mit 2720 g Brom und somit verbrauchen ca. 2 g C ca. 30 g Brom. Bei einem Einsatz von 184 ccm Cetan und 16 ccm Brom würden somit für 2 g C entsprechend 1,2 % Kohlenstoffverlust 10 ccm Brom erforderlich sein, d.h. über 60 % des eingesetzten Broms.

Da ein Umsatz zu Olefinen zwischen 25 und 30 Vol. % für verschiedene Zwecke, beispielsweise Oxo-Synthese, Schmierölsynthese und dergleichen, nicht ausreicht, wurde bei den folgenden Versuchen die Brommenge verdoppelt. Es entsprach also das Gemisch, das jetzt zum Einsatz kam, in der Zusammensetzung genau dem der Kleinversuche (100 % Brom auf vollständigen Umsatz zu Olefinen berechnet). Als Katalysator diente für diese Versuche zunächst wieder Sinterkorund. Die besten Ergebnisse lagen bei Temperaturen um 475°, 380 mm absolut und Reaktionszeiten zwischen 3 und 5 Min. Hierbei wurden maximal 35 % Olefine im Flüssigprodukt erhalten bei einer Dichte von 0,798 und 0,8 Gew. % Kohlenstoff. Eine Erhöhung des Vakuums auf 100 mm absolut vermochte den Olefinanteil auf 40 % zu erhöhen. Bei einer Reaktionsdauer von 5 Min. betrug der Kohlenstoffverlust 0,3 %. Spaltgas entstand nicht, ebenso kein Spaltbenzin. Aus der Dichte von 0,793 errechnet sich ein Anteil an Monobromid von ca. 4 - 5 %. Steigerte man die Reaktionstemperatur auf 500°, sank die Olefinausbeute auf 30 %, aber auch 450° ergab nur unbefriedigende Jodzahlen zwischen 25 und 30, entsprechend ca. 27 % Olefinen. Vor allen Dingen stieg bei 450° die Dichte des Flüssigproduktes auf 0,805 an, sodaß hier bereits wieder eine gesteigerte Bromierung erkennbar ist. Einige abschließend durchgeführte Versuche mit Reaktionszeiten von 30 und 60 Min., ebenfalls bei 475°, zeigten, daß hierbei eine nur geringe Erhöhung des Olefingehaltes eintritt, daß aber die Dichte auf 0,810 steigt (ca. 12 - 14 % Monobromide) und daß vor allen Dingen jetzt die Ausbeute wahrscheinlich infolge Bildung von Crackgas zurückgeht. Jedenfalls konnten im Gegensatz zu den Versuchen mit Reaktionszeiten zwischen 2 und 5 Min. und in Analogie zu



den Kleinversuchen bei der destillativen Aufarbeitung hier kleine Mengen niedrig siedender Produkte aufgefunden werden.

Olefinausbeuten von 30 %, wie sie bei Kleinversuchen einige Male erhalten wurden, konnten hier nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist der geringe Anteil an Spaltbenzin, der in den Kleinversuchen nachgewiesen werden konnte, für die Differenz verantwortlich.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß anstelle Brom auch Chlor zur Dehydrierung eingesetzt wurde. Die hiermit erhaltenen Ergebnisse wichen im wesentlichen nicht von den unter Verwendung von Brom erhaltenen Werten ab. Chlor greift schon bei erheblich tiefer Temperatur an, so kann z.B. Cetan schon bei Zimmertemperatur chloriert werden, während eine Bromierung erst oberhalb 100° stattfindet. Trotzdem werden zur Entchlorierung ebenfalls Temperaturen zwischen 400 und 500° benötigt. Es wurden bei 100 % Chlor, bezogen auf vollständige Olefinisierung, 50 % Olefine erhalten bei einer Flüssigausbeute von über 95 %. Crackgas und Crackbenzol waren nur unter 2 Gew. % vorhanden, die CH-Bildung belief sich auf 1,5 Gew. %. Die Dichte von 0,796 deutete auf ca. 5 % Monochloride, die durch Vakuumdestillation ohne weiteres abgetrennt werden und erneut zur Umwandlung in Olefine eingesetzt werden können. Also kann auch Chlor anstelle von Brom ohne weiteres zur Dehydrierung verwendet werden. Legt man auf eine noch höhere Umwandlung in Olefine als 50 % bei einmaligem Durchgang Wert, so sind die Verluste etwas größer, man erhält beispielsweise mit 200 % Chlor (bezogen auf quantitative Olefinisierung) 70 - 80 % Olefine, wobei die Ausbeute an Flüssigprodukt 90 - 92 % beträgt. An Koks wurden 2 - 2,5 Gew. % gebildet, Spaltgas und Spaltbenzin sind anteilig zu etwa 3 - 6 % vorhanden. Der Gehalt an Mono- und Polychloriden ist bei dem beträchtlichen Chlorüberschuß etwas höher, mit 8 - 10 % muß gerechnet werden, von dem aber die Monobromide in den Kreislauf zurückgeführt werden können.

Die Kontaktbelastungen konnten sowohl bei der Chlor- wie bei der Bromdehydrierung sehr hoch gehalten werden. Im allgemeinen lagen sie zwischen 1000 Vol. % und 1500 Vol. % Flüssigeinsatz.

Über die Konstitution der entstehenden Olefine sowohl bei der Chlor- wie bei der Bromdehydrierung kann - ohne auf die analytische Bearbeitung hier näher einzugehen - gesagt werden, das auch hier - genau wie bei der katalytischen Dehydrierung - vorwiegend mittelständige Olefine gebildet werden. Eine Isomerisierung, also eine Umlagerung zu verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffen findet nur in geringem Maße statt, was in Anbetracht der vorhandenen großen Halogen- und Halogenwasserstoffmenge zumindest überraschend ist. Einige Ölsynthesen, die mit obigen Olefinen durchgeführt wurden, ergaben Öle mit einer  $V_{20}$  von 1,5 - 1,6 und  $V_{50}$  von 8 - 10°E. Die Dichten lagen zwischen 0,855 und 0,875, die reine Ölausbeute, ohne Kontaktülgerechnet, schwankte zwischen 40 % und 60 %, bezogen auf die eingesetzten Olefine.

Über die Wiedergewinnung des Halogens aus dem entstehenden Halogenwasserstoff finden sich einige Angaben in dem beiliegenden Bericht "Über die Dehydrierung niedrig molekularer Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Halogen".

001063

Zusammenfassung

- 1) Die Dehydrirung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Chlor und Brom wurde untersucht.
- 2) Die optimalen Reaktionstemperaturen lagen bei ca. 475°.
- 3) Von den untersuchten Kontakten zeigten Aluminiumoxyd (Sinterkorund) und Sterechniol die besten Ergebnisse bezüglich Olefinisierung.
- 4) Die Olefinausbeuten, bezogen auf Brom, betragen maximal 60 % bei einem Einsatz von 100 % der zur vollständigen Umwandlung in Olefine notwendigen Brommenge wurden bis zu 41 % Olefine gebildet, bei Chlor konnte ein 50 facher Umsatz erreicht werden. Die Reaktionsbedingungen lagen bei 100 mm absolut und einer Kontaktbelastung zwischen 1000 und 1300 Vol. % Flüssigeinsatz.
- 5) Wie die analytische Bearbeitung ergab, besitzen die entstandenen Olefine vorwiegend mittelständige Doppelbindungen, Iscolefine sind nur in geringem Maße vorhanden.
- 6) Olsynthesen unter Verwendung der voranstehend geschilderten Olefine ergaben Polhöhen zwischen 1,5 und 1,6 bei Ausbeuten zwischen 40 und 60 %, bezogen auf die eingesetzten Olefine.
- 7) Die Wiedergewinnung des Broms aus dem entstandenen Bromwasserstoff kann nahezu quantitativ unter Verwendung entsprechender Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 400 und 500° unter Zugabe von Luft erfolgen.

*Handwritten signature*

001064

Georg-August-Universität, den 24. Februar 1944  
 Abt. HL 12.10.  
 2.4. 1944

Herrn Professor Dr. Martin

Direktor Dr. Hagemann

Dr. Schrieber

**Betrifft: Versuche zur Dehydrierung niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Hexan, Heptan, Octan, Nonan.**

Parallel mit den Untersuchungen, die sich mit der katalytischen Dehydrierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe befassten, wurden analoge Versuche unter Verwendung niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Der Umfang dieser Versuche war gegenüber den ersteren allerdings nur geringfügig. Immerhin erscheinen die erhaltenen Ergebnisse einer kurzen Mitteilung wert.

Zunächst wurden die gleichen Katalysatoren verwendet, die bei der Dehydrierung von Octan optimale Ausbeuten und Umsätze ergeben hatten. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß diese speziell für die Dehydrierung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen herangezögten Kontakte für die Dehydrierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in keiner Weise geeignet waren, vor allen Dingen ließ ihre Aktivität erheblich zu wünschen übrig und somit war die Olefinausbeute minimal. Es wurde daher schon nach kurzer Zeit von diesen Kontakten abgegangen und zur Dehydrierung von Hexan, Heptan usw. unsere normalen Aromatisierungskontakte herangezogen, die aus 20 Gew.-%  $Al_2O_3$ , 18,5 Gew.-%  $Cr_2O_3$  und 1,5 Gew.-%  $Na_2O$  bestehen.

Um eine allzu große Aromatisierung zu vermeiden, wurde von vorneherein auf eine geringe Aufenthaltsdauer geachtet. Während beispielsweise bei der Umwandlung von Heptan in Toluol bei uns zur Zeit 12,5 % Flüssigeinsatz in der Stunde das Normale darstellen, beliefen sich die Einsätze für die Dehydrierung zwischen 50 und 70 Vol.-% Flüssigeinsatz pro Stunde. Darüber hinaus wurde noch bei Vakuum gefahren und zwar im allgemeinen bei 100 mm absolut. Ferner wurde zur weiteren Verringerung der Aufenthaltsdauer und zur Verschiebung des Gleichgewichts während der Reaktion Luft zusammen mit dem Benzin über den Kontakt geschickt. Auf diese Weise gelang es, die Verweilzeit von ca. 18 Sek. bei der Aromatisierung auf 2 Sek. und weniger bei der Dehydrierung herabzudrücken. Die Reaktionstemperatur mußte, um einen einigermaßen brauchbaren Umsatz zu Olefinen sicherzustellen, auf  $540^\circ$  bemessen werden.

Am schwierigsten scheint nach den bisherigen Ergebnissen die Dehydrierung von Hexan zu sein. Die besten Versuche ergaben einen Olefingehalt in der Ausgangsleistung von 12 %. Nebenbei entstanden allerdings noch 15 % Benzol. Allerdings waren die Spaltprodukte, insbesondere die  $C_5$ -Fraktion, erheblich olefinreicher. Hier wurden 33 % Olefine gefunden. Das Spaltbenzin einschließlich Spaltgas war anteilmäßig zu 20 Gew.-% vorhanden.

Etwas besser, aber immerhin noch recht unbefriedigend verlief die Dehydrierung von Heptan. Es wurden hier maximal 18 % Olefine

fine erreicht bei einem Aromatengehalt von 16 %. Spaltgas und Spaltbenzin, von denen das Spaltbenzin wieder recht olefinreich war, waren anteilig zu 20 Gew. % vorhanden. Die Dehydrierung von Octan scheint wieder verhältnismäßig schwierig zu sein. Es konnten nur bis zu 14 % Olefine erhalten werden. Hierbei stieg der Aromatengehalt auf 30 % an. In den einzelnen Spaltbenzinfractionen C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> und C<sub>7</sub> waren im allgemeinen Olefingehalte zwischen 20 und 30 % festzustellen. Der Spaltbenzinanteil einschließlich Spaltgas betrug mengenmäßig zwischen 20 und 25 Gew. %.

Bei der Dehydrierung von Nonan wurden wieder bessere Olefinausbeuten erhalten, maximal 26 %. Allerdings mußten hierbei fast 50 % Aromaten in Kauf genommen werden. Der Olefingehalt des Spaltbenzins schwankte in den einzelnen C-Zahl-Fractionen zwischen 25 und 50 %. Spaltbenzin und Spaltgas wurde zu ca. 30 Gew. % gefunden. Orientierende Versuche mit der hydrierten C<sub>5</sub>-Fraktion des A.K.Benzins zeigten nur eine sehr geringe Olefinoildung.

Der Kohlenstoffverlust war bei allen Versuchen verhältnismäßig gering, er schwankte zwischen 0,5 und 2 Gew. %. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Dehydrierung niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe in der Siedelage zwischen 60 und 150° mit den bisherigen Kontakten durchaus unbefriedigend verläuft. Infolge anderer Aufgaben ist eine weitere Bearbeitung dieses Problems zur Zeit nicht vorgesehen.

001066

Oberhausen-Holten, den 22. Februar 1944  
Abt. H- 85/30.  
J.-Kr. 44/2/6

BIA

Herrn Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann  
Dr. Schrieber

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht über "Die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen über 250° siedend. besonders die Dehydrierung von Cotun.

Ges. Pottig

001067

Oberhausen-Holten, den 22. Februar 1944  
Abt. HL 23/Se.  
2.4.44/11/6

**Betrifft: Die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen über 250°  
siedend, besonders die Dehydrierung von Cetan.**

Die Umwandlung von Paraffinen in Olefine gehört, infolge der vielseitigen Verwendbarkeit der Letzteren - als Beispiel seien hier nur Oxosynthese und Schmierölsynthese hervorgehoben - mit zu den wichtigsten derzeitigen Aufgaben. Vor allem die Dehydrierung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe in der Siedelage von ca. 220 - 320° kann hier als Musterfall aktuell angesprochen werden. Nachstehender Bericht enthält die Ergebnisse, die bei Versuchen zur katalytischen Dehydrierung von C16, C17 und C18 Kohlenwasserstoffen gefunden wurden.

Bezüglich der Herstellung der Kontakte waren verschiedene Beobachtungen aus dem Aromatisierungsverfahren maßgebend:

- 1) Die Tatsache, daß saure Trägermaterialien, beispielsweise Silikate, Bimsstein, ferner technische Produkte, wie Sterchamol usw., bezüglich der Aromatisierung sehr wenig aktive Kontakte ergaben, veranlaßte uns, diese Substanzen als Kontaktträger für die Dehydrierung einzusetzen.
- 2) Schon vor längerer Zeit wurde bei Aromatisierungsversuchen gefunden, daß kleine Mengen Alkalizusatz imstande sind, die Kohlenstoffabscheidung außerordentlich herabzusetzen, größere Mengen Alkali darüber hinaus die Aromatisierung ganz erheblich zurückdrängen.
- 3) Schließlich war bekannt und bestätigte sich auch bei uns immer wieder, daß Chromoxyd der beste Katalysator zur Abspaltung von Wasserstoff ist. Der größte Teil der Kontakte, mit denen Dehydrierungsversuche durchgeführt wurden, sind auf dieser Basis hergestellt worden.

Die ersten Kontaktprüfversuche fanden in einem kleinen Reaktionsofen statt, der ein Kontaktvolumen von 30 cm<sup>3</sup> aufzunehmen gestattete. Eine genaue Bilanz über diese Versuche konnte bei der geringen Durchsatzmenge von 6 cm<sup>3</sup>/h natürlich nicht aufgestellt werden. Auch die flüssigen Spaltprodukte konnten nur annäherungsweise bestimmt werden. Lediglich der Kohlenstoff wurde eindeutig ermittelt. Es zeigte sich, daß als bester Aktivator zwar Nickel und Mangan auf kalziniertem Tonsil gefunden wurde. Da aber gleichzeitig die Kohlenstoffbildung außerordentlich hoch war, mußte von Kontakten auf dieser Basis Abstand genommen werden. Fast so aktiv war ein Gemisch Kobalt - Thorium auf bayrischer Bleicherde. Die Lebensdauer war jedoch gering, zudem die Kohlenstoffbildung auch hier beträchtlich. Nachdem so aus einer größeren Anzahl von Kontakten die Hauptmenge aus Gründen mangelnder Aktivität, starker Kohlenstoff- und Crackgasbildung, geringer Festigkeit usw. ausgeschieden war, wurden mit dem Rest in einem größeren Reaktionsofen, der 250 cm<sup>3</sup> Kontakt aufnehmen gestattete, weitere Versuche durchgeführt.

Das Kontaktrohr befand sich in einem senkrecht stehenden Ofen von 1.300 mm Länge, besaß einen Durchmesser von 18 - 20 mm lichter Weite und wurde auf eine Strecke von 90 cm mit Kontakt

gefüllt, sodass jeweils 250 - 270 cc Kontakt vorhanden waren. Der Kontakt lagerte auf einer Schicht aus Quarzsplittern, deren Länge 20 cm betrug. Diese sollte eine immerhin mögliche Rückhydrierung des dehydrierten Benzins verhindern. In früheren Versuchen war beobachtet worden, daß unter Umständen ein mit Kontakt über die ganze Ofenlänge gefülltes Rohr, das natürlich am Ofenein- und Austritt tiefere Temperaturen als in der Mitte aufweist, insofern ist, eine bei erhöhten Temperaturen stattgefundenen Dehydrierung durch eine bei tieferen Temperaturen gleichgewichtsmäßig günstig verlaufene Hydrierung wieder rückgängig zu machen. Auf dem Kontakt befand sich ebenfalls eine Schicht aus Quarzsplittern in einer Länge von 30 cm, diese diente als Vorwärmezone für das Einsatzprodukt.

Das Benzin wurde von oben her aus einer Vorratsbürette entnommen, die Zusatzgase, soweit erforderlich, 5 cm oberhalb des Ofens seitlich in das Reaktionsrohr eingeführt. Nach dem Passieren des Ofens erfolgte in einem luftgekühlten Abscheider die Kondensation der Hauptmenge des Flüssigproduktes. Daran schlossen sich ein Wasserkühler und zwei Tiefkondensatgefäße an, von denen eines zum Niederschlagen von Benzinnebeln, wie sie häufig bei der Reaktion mit Luft auftraten, mit einer Glasfritte ausgestattet war. Die Kühltemperatur lag hier bei  $-30^{\circ}$ , um die letzten Anteile eventuell gebildeten Spaltbenzins zu kondensieren. Die Vakuumpumpe wurde so eingesteuert, daß der absolute Druck von 50 - 100 mm Quecksilber je nach den Versuchsbedingungen, innerhalb weniger mm konstant blieb. Nach der Vakuumpumpe wurde die Gasprobe gesogen. Eine Gasuhr sorgte für die Messung der entstandenen Reaktionsgasmenge.

Z.Zt. sind wir damit beschäftigt, 1. den Einsatz von Hand durch eine automatisch wirkende Vorrichtung nach Art einer kleinen Pumpe zu verbessern bzw. gleichmäßiger zu gestalten und 2. eine Probenahme direkt aus dem Vakuum zu entwickeln. Die Probenahme hinter der Vakuumpumpe ist sehr ungenau durch die erhebliche Verdünnung des Reaktionsgases mit Luft, und die auf der luftfrei umgerechneten Gasanalyse aufgebauten Bilanzen, besonders wenn Reaktionsgas in nur geringer Menge entsteht, sind eventuell Fehlern unterworfen.

Über die auf breiter Basis durchgeführten Kontaktprüfversuche kann als Ergebnis folgendes gesagt werden: Eine Mischung von sauren mit alkalischen Trägermaterialien, beispielsweise Tonsil Silikagel mit Aluminiumoxyd, welche die größere Aktivität des Aluminiumoxyds für die Dehydrierung ausnutzen soll, ergab, daß Mengen bis zu 25 % Aluminiumoxyd keinen Effekt auf den Umsatz zu Olefinen besitzen. Erhöht man den Aluminiumoxydgehalt, so tritt auch in steigendem Maße eine Aromatisierung ein, und es ist bisher nicht gelungen, diese Aromatisierung, bei Anwesenheit von Aluminiumoxyd in größeren Mengen, zu verhindern. Vergleichsversuche ergaben ferner, daß eine Kalzination der Kontaktträger d.h. eine kurzzeitige Erhitzung auf über  $1000^{\circ}$ , eine gewisse Inaktivität der späteren Kontakte, vor allem bezüglich Aromatisierung und Kohlenstoffbildung, verhindert. - Der Alkalizusatz, der wie schon erwähnt, eine Verringerung der Kohlenstoffbildung und eine Verhinderung der Aromatisierung anstreben soll muß in relativ großen Mengen (5 - 15 Gew. % des Gesamtkontaktes) erfolgen. Kleinere Mengen ergaben keinen Effekt im obigen Sinne. Der Frage der Promotoren wurden zahlreiche Versuche gewidmet,

nachdem sich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als bester Aktivator bewährt hatte. Untersuchungen wurden beispielsweise Kupfer, Kobalt, Thorium, Nickel, Vanadin, Eisen usw. einzeln und in verschiedenen Mengen und Mischungen miteinander. Eine Mischung mit speziellem Effekt, z.B. besonders hoher Olefinisierung, konnte nicht gefunden werden. Zur Zeit verwenden wir eine Mischung aus Chromoxyd, Kupferoxyd und größeren Mengen Natriumoxyd auf Granosil.

Temperaturen unterhalb  $500^\circ$  mit dem von uns hergestellten Kontakt sind unzweckmäßig. Entweder wird bei Überdruck gefahren, hierbei tritt allerdings neben der Dehydrierung auch eine erhebliche Spaltung und Kohlenstoffbildung sowie vor allem Aromatisierung ein, oder es wird bei Vakuum gefahren, dann sind die Umsätze zu Olefinen infolge der tiefen Temperaturen sehr gering. Der Bereich, der überhaupt tragbare Werte für den Umsatz zu Olefinen ergibt, bewegt sich oberhalb  $520^\circ$  bei Anwendung von 50 - 100 mm absolut. In einer größeren Anzahl von Füllen hat sich der Zusatz von Luft, evtl. auch schon von Stickstoff als vorteilhaft herausgestellt. Vor allem konnte die Crackgasbildung, vermutlich infolge der verringerten Aufenthaltsdauer, nicht wesentlich herabgesetzt werden. Außerdem dürfte bei Luft natürlich noch hinzukommen, daß durch die Verbrennung des entstehenden Wasserstoffs das Gleichgewicht auf die Seite der Olefine verschoben wird. Jedenfalls wurde bei analytischen Nachprüfungen festgestellt, daß der mit Luft hereingeschickte Sauerstoff im Endgas nicht vollständig wiedergefunden wurde. Eine Anzahl von Versuchen, die als Reaktionsgemisch ein mit Luft fein zerstäubtes Cetan verwendeten, ergaben keine eindeutig besseren Olefingehalte. Es scheint so, als hätte ein inniges Ausgangsgemisch Benzin-Luft bei der Dehydrierung keine besonderen Vorteile gegenüber der normalen Versuchsanordnung, welche das Benzin von der Luft getrennt in das Reaktionsrohr einführt. Die Luftmenge wurde innerhalb weiter Grenzen variiert. Zur Zeit scheint bei einer Kontaktbelastung von 25 % bzw. einem Einsatz von annähernd 70 com Cetan pro Stunde auf ca. 250 com Katalysator eine Menge von 10 l Luft das Optimum darzustellen.

Eine Untersuchung des Temperaturbereichs zwischen  $520$  und  $540^\circ$  ergab, daß die Umwandlung bei  $540^\circ$  nicht wesentlich die Umwandlung bei  $520^\circ$  übersteigt, daß dagegen die Nebenreaktionen, also Cracking und Kohlenstoffverluste, bei höheren Temperaturen, vor allem oberhalb  $540^\circ$ , erheblich zunehmen. Allerdings wurden diese Untersuchungen noch mit Kontakten durchgeführt, die große Mengen Nickel bzw. Kobalt als Aktivatoren enthielten. Vorgesehen ist eine Wiederholung dieser Versuche unter Verwendung unserer derzeitigen Kontakte auf Granosil,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Cu und  $\text{Na}_2\text{O}$  Basis.

Anschließende Versuche befaßten sich mit dem Zusatz von verschiedenen Gasen, z.B. Luft, Stickstoff sowie Sauerstoff während der Reaktion. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde der Zusatz von Luft als zweckmäßig beibehalten, da er relativ ungefährlich ist, gute Umsätze liefert und eine Oxydation der Kohlenwasserstoffe, wie eine Analyse der Reaktionsprodukte ergab, nicht zu befürchten steht. Die Luftmenge wurde auf 10 l/h und 70 com Cetan festgesetzt. - Zur Frage der Kontaktbelastung kann gesagt werden, daß zwischen 20 und 30 Vol. % Flüssigeinsatz kein nennenswerter Unterschied in der Ausbeute an Olefinen und den Nebenreaktionen vorhanden ist. Es soll



noch untersucht werden, ob die Kontaktbelastung weiter gesteigert werden kann.

Die bisherigen Versuche berechtigen zu der Auffassung, daß man mit den von uns entwickelten Kontakten über einen Olefingehalt von 20 - 22 % in der Ausgangssiedelage bei einmaligem Einsatz nicht rechnen kann, es sei, man nimmt größere Verluste an Spaltgas und Spaltbenzin sowie an Kohlenstoff mit in Kauf. Bei 20 % Olefinen im Flüssigprodukt betragen die Verluste an Crackgas 2 - 3 %, an Crackbenzin 5 - 7 %. Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß das Crackbenzin hoch olefinhaltig ist (50 - 70 % Olefine), im allgemeinen zwischen 150° und 270° siedet, also beispielsweise für die Schmierölsynthese durchaus noch verwendbar sein dürfte, und vor allen Dingen große Mengen an endständigen Olefinen enthält, während im Gegensatz hierzu das dehydrierte Produkt in der Ausgangssiedelage vorwiegend mittelständige Olefine aufweist. Die Kohlenstoffverluste betragen 0,5 - 1 Gew. % vom Flüssigeinsatz. Als Ausgangsprodukt für die Behydrierung verwenden wir, nachdem wir ursprünglich die Versuche mit I.G.-Nektan begonnen hatten, seit einiger Zeit das sogenannte Ruhrchemie-Nektan, welches zwischen 292 und 317° siedet und vorwiegend aus C<sub>7</sub>C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffen bestehen dürfte, in dem die Anwesenheit gewisser Mengen an Isc-Verbindungen als gesichert gelten kann.

#### Zusammenfassung

- 1) Untersucht wurde die Behydrierung von höher siedenden Kohlenwasserstoffen, vorwiegend in der Siedelage 280° - 310°.
- 2) Die besten Werte wurden mit Kontakten erhalten, welche aus hoch erhitzten Aluminiumsilikaten bestanden, die mit Chromnitrat sowie kleinen Mengen Kupfer- und Alkalinitrat innig gemischt, getrocknet und bei 600° zersetzt wurden.
- 3) Erreicht wird zur Zeit bei 530° eine 20 %ige Olefinbildung bei einmaligem Durchsatz und einer Kontaktbelastung von 25 - 30 % Flüssigeinsatz. Unter diesen Bedingungen betragen die Verluste an Crackgas und Crackbenzin 7 - 10 %, die CH<sub>4</sub>-Verluste 0,5 - 1 Gew. %.

Oberhausen-Holten, den 22. Februar 1944  
Abt. HL-Suhr/Se.

44/215

V  
X

Herrn Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann  
Dr. Kottig

001071

Betrifft: Herstellung von Olefinen.

Außer durch thermische oder katalytische Abspaltung von Wasserstoff sind natürlich eine Reihe anderer Verfahren möglich, um Olefine aus den entsprechenden Paraffin-Kohlenwasserstoffen darzustellen. Bei der Bearbeitung dieses Problems haben wir vor allem folgende Reaktionsmöglichkeiten untersucht:

- 1) Die Behandlung von Cetan in flüssiger oder Dampfphase mit Schwefel;
- 2) Die Behandlung von Cetan mit Chlorwasserstoff und Luft, oder mit Luft ohne Chlorwasserstoffzusatz;
- 3) Die Behandlung mit Chlor;
- 4) Die Behandlung mit Chlor und Luft.

Zu 1. In der Flüssigphase tritt durch Erhitzen des Cetan-Schwefel-Gemisches bei Rückflusstemperatur eine fast quantitative Abspaltung von Schwefelwasserstoff auf. Die Versuche ergeben jedoch, daß die Jodzahlen verhältnismäßig sehr niedrig ausfallen und weitgehende Teer- und Gasbildung erkenntlich ist. Das Cetanmolekül wird also durch Schwefel abgebaut. Auch die Beigabe von Schutzstoffen, wie Vulkanisierungsbeschleuniger u.s.w. haben diesen Abbau nicht nennenswert zu verhindern vermocht. Bei der Dampfphasen-Behandlung von Cetan-Schwefel-Gemischen über A.Föhle stieg im Temperaturgebiet von 400 - 500°C die Spaltung von 18,0 auf 96 % bei einer Jodzahlerhöhung von 6,2 auf 55,7. Der Spaltanteil hatte in den meisten Fällen eine Jodzahl von etwa 30 - 36. Die Dampfphasenbehandlung von Cetan mit Schwefelwasserstoff und Luft unter Anwendung verschiedener Kontakte ergab zwar Jodzahlen von 25, jedoch treten außer der Spaltung größere Verluste ein. Auch liegen die physikalischen Kennziffern (Anilinpunkt, CO-Zahl, d<sub>20</sub>, n<sub>D20</sub>) ungünstig. Es wurde bei 300 - 400°C gefahren. Wir haben festgestellt, daß die Reaktion nicht in dem gewünschten Sinne der naszierenden Schwefeleinwirkung ( $H_2S + C \rightarrow H_2O + S$ ) vor sich geht, sondern daß der Sauerstoff das Cetanmolekül angreift.

Zu 2. Die Anwendung verschiedener Kontakte, wie Bauxit, Kobaltchlorid, Kupferchlorid u.s.w., ergab keine besonderen Unterschiede, wenn Cetan-Luft- oder Cetan-Luft-Chlorwasserstoff-Gemische übergeleitet werden. Die gewünschte Reaktion der naszierenden Chloreinwirkung ( $2HCl + C = H_2O + Cl_2$ ) konnte in keinem Falle beobachtet werden, vielmehr tritt analog der H<sub>2</sub>S-Sauerstoff-Einwirkung der Sauerstoff unmittelbar mit dem Cetan in Reaktion. Weiterhin wurden Kontakte, wie ThO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, MgO, Sn, auf Kieselgur, Bauxit u.s.w. niederschlagen, verwendet, wobei V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder MoO<sub>3</sub> die oxydative und ThO<sub>2</sub> oder Bauxit die H<sub>2</sub>O ab-

001072

spaltende Wirkung zugeordnet war. Versuch 109A zeigt, daß bei diesen Versuchen Kondensate gewonnen wurden, die durch niedrigen Anilinpunkt sowie hohe CO-Zahlen (siehe Tabelle) ausgezeichnet sind. Diese beiliegende Tabelle. Bei den 1092-, 1093-, MgO-Kontakten wurden bereits bei 220°C bei allerdings hoher Spaltung, hohen CO-Zahlen (25) und niedrigem Anilinpunkt annehmbare Jedsahlen von 42,2 (Olefine 20%) gefunden.

Zu 3. Zur Dehydratierung von Cetan mit  $\text{Cl}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Trägergas}$  (große Mengen  $\text{N}_2$ ). Während bei 300 - 360°C Produkte erhalten werden, die den Hauptanteil an Chlor noch gebunden halten, führt die Reaktion bei 450°C mit einem Bauxit-Kontakt, der mit  $\text{MgCl}_2$  getränkt wird, zu Produkten, die das Chlor zum größten Teil wenigstens abgespalten haben (als  $\text{HCl}$ ). Die Methode der gleichzeitigen Anlagerung und Abspaltung von Chlor ergibt bessere Resultate. Gemessen an den Dichten (zu hoch) sowie den niedrigen Anilinpunkten ist, da kein Sauerstoff zugeführt wurde, mit der Bildung chlorhaltiger Produkte, evtl. mit Diolefinen oder Cyclo-Kohlenwasserstoffen, zu rechnen.

Zu 4. Von größerem Interesse sind die Versuchsreihen, die mit Exel Ofen durchgeführt wurden. Im ersten Ofen wurde bei etwa 450°C aus  $\text{HCl} + \text{Luft}$  über einem Kupferkontakt Chlor erzeugt, das in einem zweiten Ofen, der nur mit Glas ausgefüllt war, mit Cetan bei 280 - 300°C in Berührung kam. Da der Umsatz von  $\text{HCl} + \text{Luft}$  nicht quantitativ zur Chlorbildung führt, bestand das mit dem Cetan zu reagierende Gasgemisch zweifellos aus Chlor,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ . Anscheinend ist die mengenmäßige Verteilung von Chlor und Sauerstoff von großer Bedeutung für die Eigenschaften des Endproduktes. Bei der exakten Dosierung von Chlor und Sauerstoff wurden gute Olefinausbauten erhalten. Wir haben weder eine irgendwie bedeutende Chlorierung noch höhere CO-Zahlen im Endprodukt festgestellt. Siehe beiliegende Tabelle.

Die Versuche wurden s.Zt. abgebrochen, da die Verwendung von Chlor unwirtschaftlich schien und bei seiner Allinwendung unerwünschte Nebenprodukte resultieren. Die Bringlichkeit der Olefinerzeugung jedoch läßt die Wiederaufnahme von Versuchen mit Chlor und Sauerstoff bzw. Luft als ratsam erscheinen.

Tabelle in B-Akte

Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann  
Dr. Rottig

Betrifft: Dehydrierung langkettiger  
Paraffin-Kohlenwasserstoffe.

Die Olefine langkettiger Paraffin-Kohlenwasserstoffe sind besonders wertvoll, da sie als Ausgangsstoffe zur Herstellung hochwertiger Produkte Verwendung finden. Im Gegensatz zu den kurzkettigen besteht bei den langkettigen Paraffin-Kohlenwasserstoffen der Nachteil, daß bei Reaktionen eine spezifische Lenkung außerordentlich schwierig ist. Der Zerfall der größeren Moleküle in kleinere, ringförmige oder Polymerisate wird unter sonst auch als normal zu bezeichnenden Bedingungen begünstigt.

Für die Wasserstoffabspaltung durch Dehydrierung liegen die Gleichgewichte insofern ungünstig, als bei Temperaturen, die zur Erzielung annehmbarer Umsätze erforderlich sind, die erwähnten Nebenreaktionen sich schon erheblich bemerkbar machen. Es liegt nahe, hier das Dehydrierungsgleichgewicht durch Partialdruckerniedrigung des Wasserstoffs günstig zu beeinflussen. Die Anwendung von Unterdruck ist somit empfehlenswert.

Zur Lösung des Problems der Olefin-Herstellung wurde nach folgendem Plan gearbeitet:

- 1) Kontakte und Verfahren auszuarbeiten, um Olefine grundsätzlich und unbeachtet etwa eintretender anderer Reaktionen darzustellen.
- 2) Die Art der Olefine zu untersuchen und ihre Verwendbarkeit für die Oxo- und Schmierölsynthese festzustellen.
- 3) Die Nebenreaktionen zu untersuchen und möglicherweise zu verhindern, evtl. zu vermindern.

Für die Dehydrierung schienen uns die Chromite von Metallen, wie Zn, Th, Cu, Ag, Co, Ni, Sr, Ba usw. günstig. Die Herstellung der Kontakte erfolgte durch Zersetzung der gefällten, komplexen Metallammoniumchromate. Insbesondere wurden Th-, Zn-, Cu-Chromite als geeignet für die Olefinierung gefunden. Für die Masse der weiteren Versuche wurde das Thoriumchromit verwendet, das für sich oder auf Kieselgur, Asbest, Bleicherde, Karborund usw. niedergeschlagen wird. Zusätze von Alkali, Alkalierd Metallen sowie von Metalloxyden verschiedener Art wurden ebenfalls auf ihre Wirksamkeit untersucht. Die beschränkte Lebensdauer der Kontakte einerseits, die Notwendigkeit der für die Feindestillation und Oxosynthese erforderlichen größeren Mengen an Kondensat andererseits zwangen zu weiteren Verbesserungen der Kontakte. Wir sind schließlich dazu übergegangen, auch zur Erhöhung der Formbeständigkeit die Mischkontakte aus den Nitratlösungen im Spritzverfahren auf Karborund niederzuschlagen.

wesentlich für die Aktivität ist:

- 1) Das Verhältnis der Mischkomponenten zueinander.
- 2) Die Konzentration der aufzuspritzenden Lösungen.
- 3) Die kontrollierte Erhitzung und Zersetzung der Nitrate auf der Trägermasse.
- 4) Die Kalsinierung bei höheren Temperaturen.

#### Grundsätzliche Ergebnisse:

Die Untersuchung der Kondensate führt bei Anwendung der Angler-Destillation zu unbrauchbaren Ergebnissen. Erst die Feindestillation erweist sich als geeignet für die Auswertung der Versuche.

Bei den Versuchen mit Thorium-Chrom-Kontakten ergaben sich je nach der Stärke der Kontaktauflage und der Arbeitsbedingungen entsprechende Olefinkonzentrationen.

Die Untersuchungen ergaben, daß

- 1) grundsätzlich eine wesentliche Steigerung der Olefin-Ausbeute über 23 % unzweckmäßig ist,
- 2) Reaktionstemperaturen von 540 - 560°C geeignet sind,
- 3) die Polhöhe der zu Schmierölen verarbeiteten Olefine auf gute Qualität der Öle schließen läßt,
- 4) die Oxythese sowohl hinsichtlich der Anlagerungsfähigkeit für Synthesegas als auch der Ausbeute an Alkoholen befriedigende Ergebnisse zeigt,
- 5) der Anteil an endständigen Olefinen im Bereich der echten Olefine mit 36 %, im Bereich der Spaltolefine mit 70 % zu veranschlagen ist,
- 6) der Anteil an Aromaten durch Veränderungen der Zusammensetzung der Chromkontakte im Bereich der Olefin-Ausbeuten von 20 % nicht wesentlich beeinflusst wird. Neuere Versuche mit Kontakten, deren Träger nur ganz geringe Anteile an aktiver Substanz enthalten, ergeben zwar Verbesserungen, jedoch kann die bisher als notwendig erachtete Olefin-Ausbeute nicht erreicht werden. Weitere Versuchsreihen sind hier in Angriff genommen, insbesondere mit Kontakten, die Alkalierdmetalle enthalten.

Die Dichten und Refraktionen als Maß der Cyclisierung haben wir bei den Kondensaten immer wieder nach der Feindestillation geprüft. Sie liegen entsprechend der Olefinkonzentration über den jeweiligen Kennzahlen für das Paraffin-Olefin-Gemisch. Die Berechnung der Aromaten ergab sich aus der Dichte bzw. Refraktion nach der Mischungsregel. Bei der Auswertung der Destillationsrückstände sind große Unterschiede im Verhältnis der Jodzahlen zu den Olefinzahlen (Kattwinkel) festzustellen, die auf erhebliche Diolefinbildung schließen lassen. Es besteht die Möglichkeit, daß wir hier den Anteil an Aromaten aufgrund der Dichtenauswertung als zu hoch eingeschätzt haben.

Der Stand der Dehydrierungsversuche kann allgemein dahin festgelegt werden, daß grundsätzlich unsere Olefine für die Oxythese geeignet sind. Die Gas- und Kohlenstoffbildung hält

001075

sich in mäßigen Grenzen, jedoch wirkt sich der Anteil an Aromaten hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit unseres Verfahrens zweifellos ungünstig aus.

Über die noch ausstehenden Versuche wird in Zusammenhang berichtet werden.

Anlagen

4 Kurvenblätter von Hauptversuchen  
Untersuchungsergebnis einer Oxosynthese  
von Schmierölsynthesen

9.5-10.5%  
90

Barium

100% Barium  
40 mg/100g

1/2000 413

1. 221-93  
2000

Barium

90

bleached  
with 20%  
Spectrophotometer

5.0 17.2 5.0 19 12 14

16.5 56.8 16.5 12 40

Spind  
Penicillin

68.2

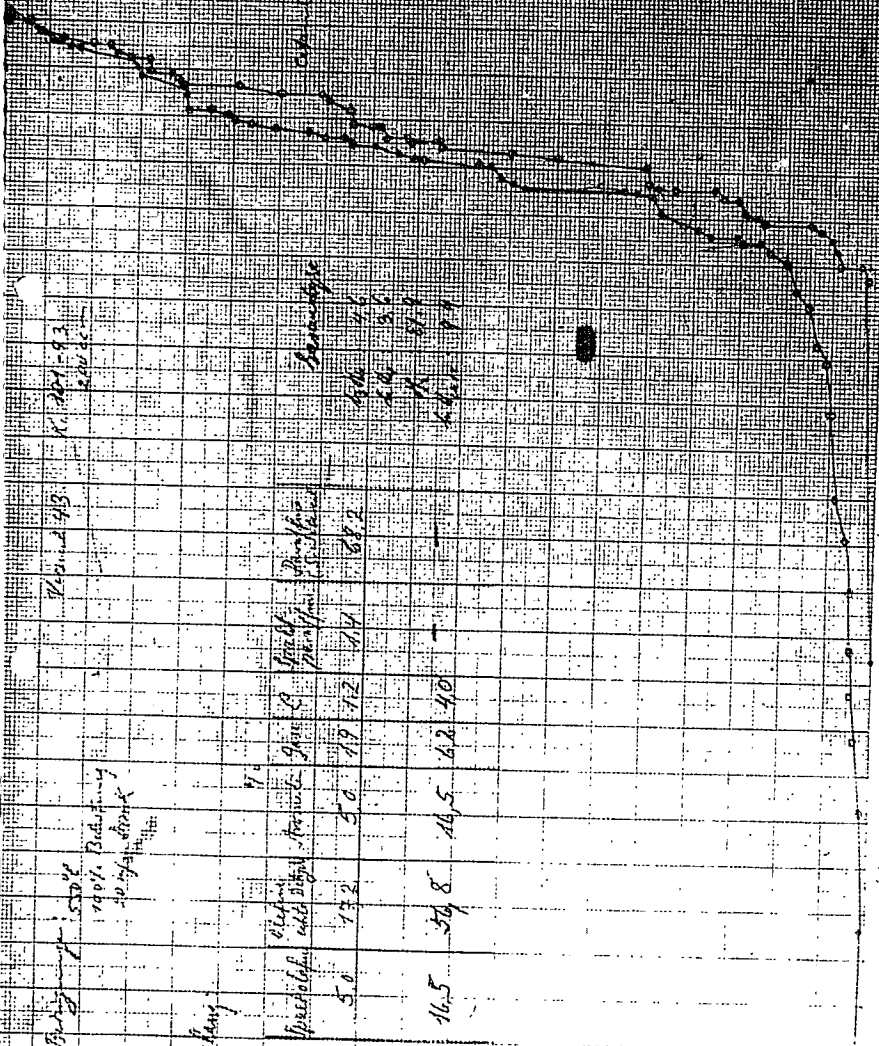
Penicillin

46 41

26 36

11 11

6.6 11



550

600

300

*Stelios japonicus*

512 °C  
50% B.T. (100 mg)  
20 mg. St. 127

March 32

K. 82-43  
1000

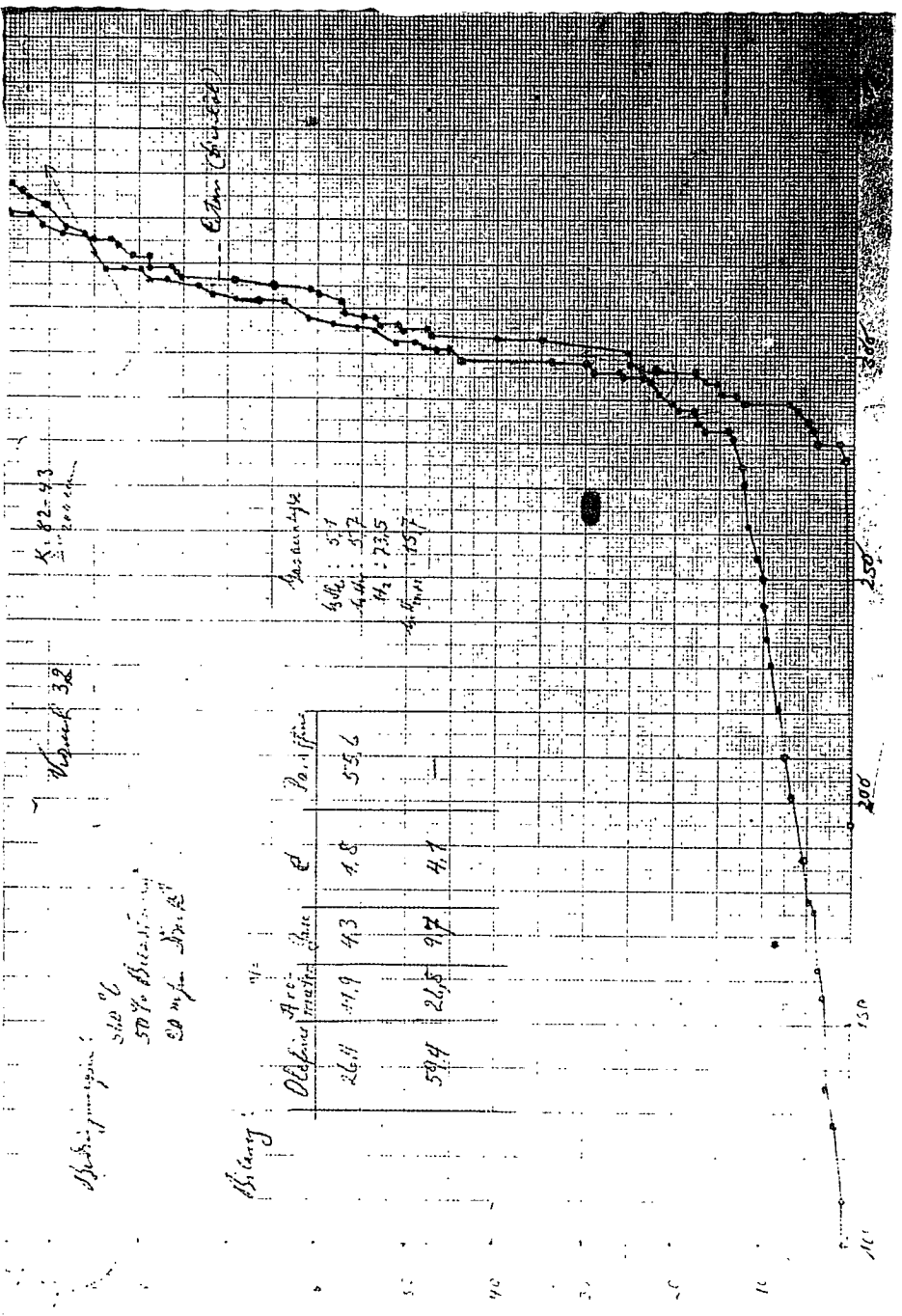
Edm (Ch. 500)

History:

Oil	Pre- Heat	Base	°C	Paraffins
26.11	11.9	4.3	4.8	55.6
59.4	20.8	9.7	4.1	—

Asphaltic

Wt. : 5.1  
Wt. : 5.7  
Wt. : 23.5  
Wt. : 15.7



100

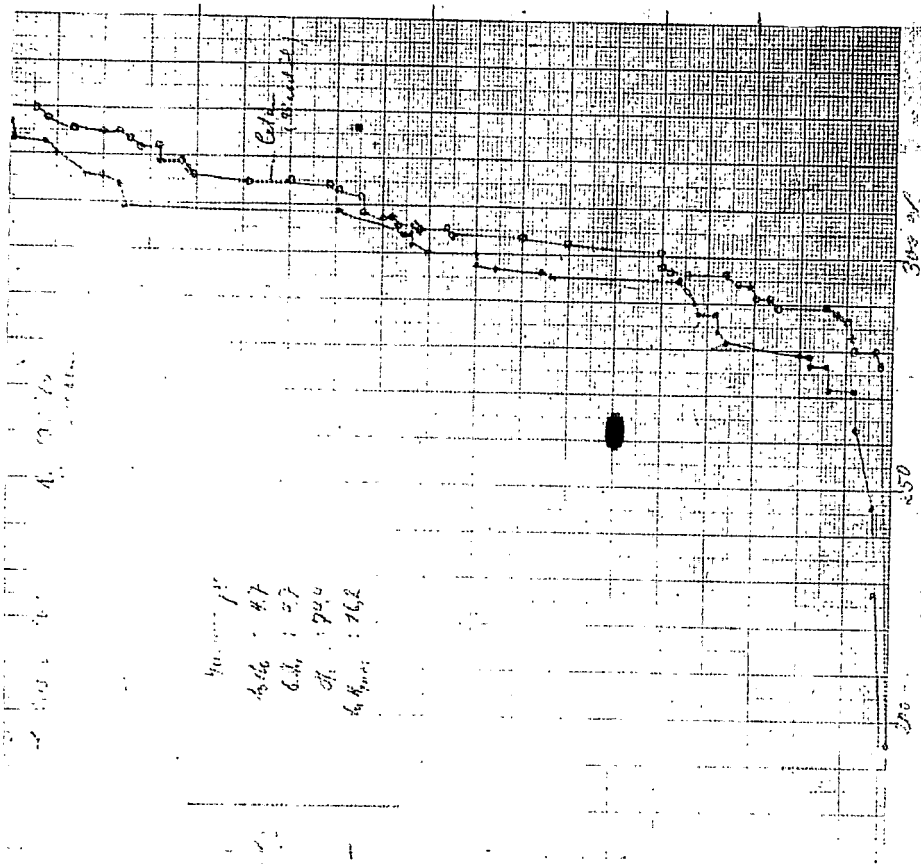
250

200

150

100





40.000 gr  
 1.460 - #7  
 6.400 - #7  
 31.000 - #7  
 6.400 - #7

30.000 gr  
 1.460 - #7  
 6.400 - #7  
 31.000 - #7  
 6.400 - #7

300 gr

250

200

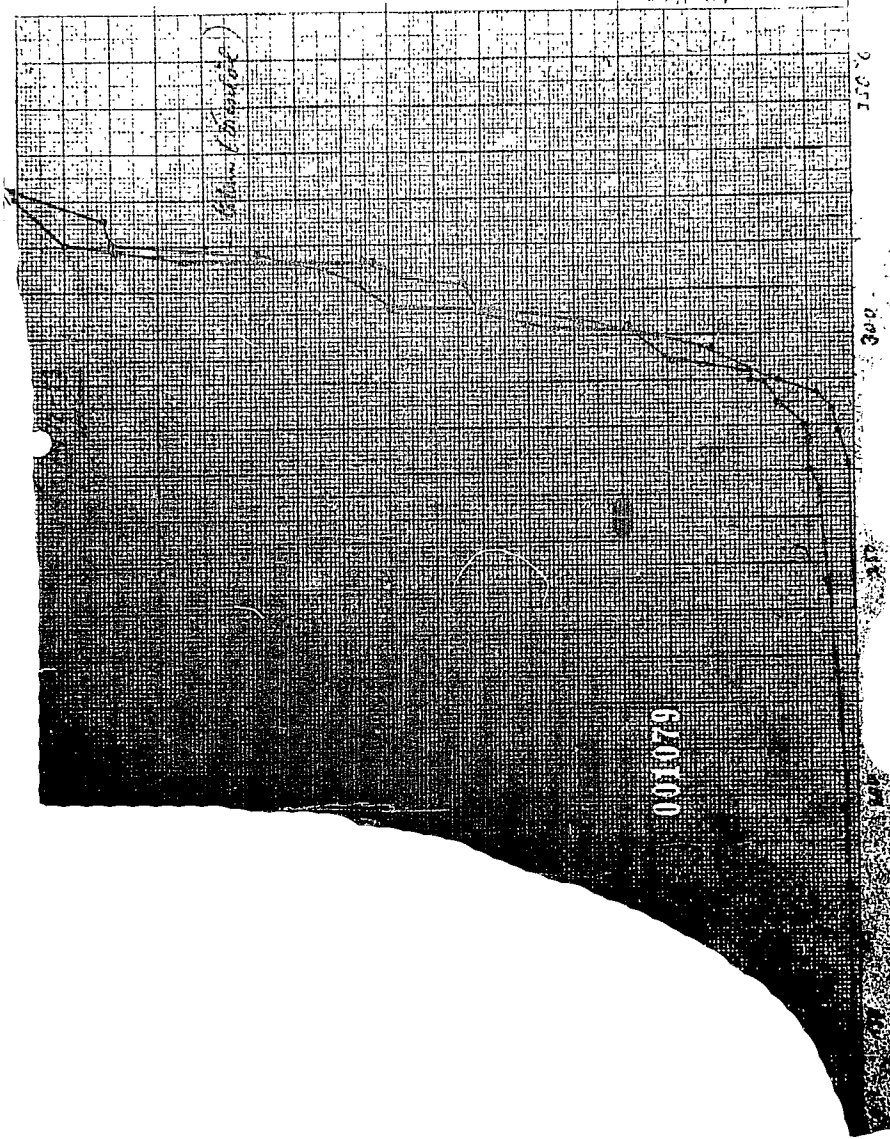
100

660m (theoretical)

100%

300

001079





180100