

Nacharbeitung des Patentes Nr. J 60823 IV^d /12c.

Erf.: Dr. Paul Herold u. Dr. Karl Kramer, Leuna.
Anm.: I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M.
Ausgelegt: 21. Nov. 1940.

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von geradkettigen Kohlenwasserstoffen.

In der Patentschrift wird ausgeführt, dass es durch katalytische Umwandlung gelingt, niedrige geradkettige Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, bei Temperaturen von zweckmässig 350 bis 500° C und Drucken von 100 bis 200 at und darüber, in Gegenwart von sulfidischen Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren, in Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette überzuführen. Bei der Umwandlung ist die Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Partialdruck von weniger als 5% des Gesamtdruckes notwendig.

Wortlaut des in der Patentschrift enthaltenen Beispiels 1:
"Dämpfe von n-Hexan (Sdp. 69°) werden unter 220 at Druck bei 410° gemeinsam mit 1% ihres Volumens an schwefelwasserstoffhaltigem Wasserstoff über aktive Kohle geleitet, die zuvor mit 10% ihres Gewichtes an Ammoniumthiomolybdatlösung getränkt und im heissen Kohlen säurestrom getrocknet wurde. Durch Kühlen unter Hochdruck wird aus dem Reaktionsprodukt eine Flüssigkeit abgeschieden, aus der man bei der rektifizierenden Destillation eine unterhalb 69° und grösstenteils oberhalb 35° siedende Fraktion in einer Menge von 25% der Flüssigkeit erhält.

Eine nochmalige rektifizierende Destillation dieser Fraktion ergab, dass 90% davon zwischen 47 und 60° übergangen. Die Bromzahlbestimmung liess die fast völlige Abwesenheit von ungesättigten Verbindungen erkennen, während die intensive Behandlung des letztgenannten Siedeabschnittes mit höchstkonzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄ + P₂O₅) die Kohlenwasserstoffe als verzweigte identifizierte. Das Restgas enthält nur 16% Methan und Äthen."

Eigene Versuche.

Es wurde versucht, die in der Patentschrift angeführten Ergebnisse, bei vollkommen gleichen Versuchsbedingungen zu reproduzieren. Als einziger Unterschied der eigenen Versuche gegenüber dem in der Patentschrift angeführten Strömungsversuch sei angeführt, dass die eigenen Versuche unter statischen Bedingungen durchgeführt wurden.

THIS DOCUMENT IS
ADMIRALTY PROPERTY
AND ITS REGISTERED NUMBER IS
P. G. 21586/NID
NO MARK OF ANY KIND SHOULD BE MADE
ON IT, BUT ANY NECESSARY ANNOTATIONS
SHOULD BE MADE EITHER ON THE WORK
RECORD OR ON A SEPARATE SHEET OF PAPER.
REGISTERED NUMBER

Herstellung von reinem n-Hexan.

Das als Ausgangsprodukt verwendete reine n-Hexan wurde aus Kogasin gewonnen. Aus einer leichtsiedenden Kogasinfraktion des Treibstoffwerkes "Rheinpreussen" wurde eine zwischen 60 und 75° siedende Fraktion herausgeschritten. Nach der Hydrierung dieser Fraktion an einem Ni-Mn-Al-Nieselgur-Katalysator bei etwa 150° und einem Wasserstoffdruck von etwa 140 at wurde das hydrierte Produkt mit Phosphorperoxydischwefelsäure gereinigt, mit dest. Wasser gewaschen und nach einer Trocknung mit Chlorkalzium, mit metallischem Natrium vollkommen entwässert.

Aus dieser, zur gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Fraktion konnte das n-Hexan mit Hilfe einer gut trennenden Kolonne (Trennschärfe etwa 20 theor. Böden) abgetrennt werden.

Kennzeichnung des gewonnenen n-Hexans:

Sdp. 68,8° C, $n_D^{20} = 1,3750$

Literaturangabe¹⁾:

Sdp. 68,8° C, $n_D^{20} = 1,37506$

Herstellung des Katalysators.

Das in roten Nadeln kristallisierende Ammoniumthiomolybdat wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus einer ammoniakalischen Ammoniummolybdatlösung ausgefällt, gewaschen und getrocknet. A-Kohle wurde mit einer wässrigen Lösung, die 1,0 Gew.-% Ammoniumthiomolybdat (bez. auf A-Kohle) enthielt getränkt und im heißen Kohlenstoffstrom getrocknet. Für die Versuche wurden je 7g dieses Katalysators verwendet.

Apparatur.

Der Versuchsapparat bestand aus einem Hochdruckrohr (12mm Innen- und 30mm Aussendurchmesser) das mit Kupfer ausgekleidet war. Das Druckrohr war zur besseren Wärmeverteilung mit einem eng anliegenden dicken Eisenmantel umgeben. Letzterer war mit feuerfesten Steinen isoliert. Die Temperatur wurde mit einem Thermometer in der Mitte des Eisenmantels gemessen. Die beheizte Länge des Rohres betrug 500mm. Die aus dem Ofen heraushängenden Enden des Druckrohres wurden mit Wasser gekühlt und durch ein Manometer und ein Ventil abgeschlossen. Der innere freie Querschnitt der gekühlten Rohrenden war zur Vermeidung von Kondensationen mit Porzellanstäben ausgefüllt. Durch eine Vorrichtung konnte, zur besseren Durchmischung

des Rohriehalten, der ganze Apparat während des Versuches dauernd geschwenkt werden.

Versuchsausführung und Ergebnisse.

Bei Vers. Nr. 1 wurden 62 cm³ reines A-nexan, 7g Katalysator (A-Kohle mit Ammoniumthiomolybdat und etwa 0,1g elementarer Schwefel in das Druckrohr eingefüllt und bei Raumtemperatur 40 at Wasserstoff aufgespresst).

Nach 2 1/2 Stunden Anheizzeit wurde zunächst 16 Stunden eine Reaktionstemperatur von 400° eingehalten. Da der Reaktionsdruck von 163 at während dieser 16 Stunden konstant blieb wurde die Reaktionstemperatur auf 410° erhöht und während der nächsten 7 Stunden konstant gehalten. Der Reaktionsdruck stieg bei der Reaktionstemperatur von 410° von 163 auf 220 at. Hierauf wurde der Versuch abgebrochen.

Nach dem Abkühlen der Apparatur wurde das flüssige Reaktionsprodukt abgelassen. Die an der A-Kohle absorbierte Flüssigkeit wurde durch Evakuieren abgesaugt, in einer Kältefalle aufgefangen und dem anderen flüssigen Reaktionsprodukt beigegeben.

Tafel 1.

H ₂ Anfangsdr. at	Reaktions- temperatur ° C	Reaktions- druck at	Flüssiges Reaktionsprodukt			
			Vor d. Hydrierung		Nach d. Hydrierung	
			Jodrho- danzahl	$\frac{20}{D}$	Jodrho- danzahl	$\frac{20}{D}$
40	400-410	163-220	10,9	1,3759	1,5	1,3756
15	460	160-220	15,2	1,3797	1,4	1,3799

Bei Vers. Nr. 1 betrug die Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukt (bez. auf eingesetztes A-nexan) 76 Vol.%. Ausserdem wurden 3,7 l Gas erhalten, das neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Methankohlenwasserstoffe enthält.

Das flüssige Reaktionsprodukt enthält einen geringen Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Jodrhozahlbestimmung ²⁾ ergab einen Wert von 10,9.

Es wurde von einer Bestimmung der eventuell vorhandenen verzweigten Kohlenwasserstoffe durch Schütteln mit Diphosphoroxyschwefelsäure, wie es in der Rotationsrif angegeben ist, abgesehen, da schon allein durch die Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwas-

Wasserstoff keine erwarteten Resultate zu erwarten waren.

Um jeden Irrtum über die Anwesenheit von verzweigten Kohlenwasserstoffen auszuschliessen, wurde das Reaktionsprodukt bei 150° und einem Wasserstoffdruck von etwa 120 at. an einem Ni-Al-Kieselgur-Katalysator hydriert und das nun praktisch gesättigte Produkt (Jodrhodanzahlbestimmung = 1,6) an einer gut trennenden Mikrokolonne (15 theor. Böden) fraktioniert destilliert.

Die Destillation des hydrierten Reaktionsproduktes ergab etwa 1 Vol.-% n-Pentan, der Rest war n-Hexan. Als Destillationsrückstand verblieb ein kleiner Rest mit einem höheren Brechungsindex als n-Hexan, der auf die Anwesenheit geringer Mengen Kohlenwasserstoffe mit einer höheren C-Zahl als das n-Hexan schliessen lässt. Diese höher siedenden Kohlenwasserstoffe werden wahrscheinlich während des Versuches durch Polymerisation der, aus dem n-Hexan entstehenden, ungesättigten Spaltstücke gebildet.

Die Abwesenheit von verzweigten Kohlenwasserstoffen im Siedebereich zwischen 55 und 69° könnte auf diese Weise mit Sicherheit festgestellt werden.

Da 410° gerade jene Temperatur ist, bei der das n-Hexan bei dem angewandten Druck labil wird (bei 400° trat während 16 Stunden kein Umsatz ein), wurde noch ein Versuch bei höherer Reaktionstemperatur ausgeführt.

Bei Versuch 2 betrug die Reaktionstemperatur 460°. Sie wurde 2 Stunden eingehalten und der Reaktionsdruck stieg in dieser Zeit von 160 auf 220 at.

Die Destillation des hydrierten Reaktionsproduktes ergab ebenfalls neben einem Vorlauf von 1 Vol.-% n-Pentan und einem geringen Destillationsrückstand mit hohem Brechungsindex, nur reines n-Hexan.

Bei den ausgeführten Versuchen haben sich also neben geringen Mengen ungesättigter Spaltstücke (die wahrscheinlich zum Teil durch den anwesenden Wasserstoff abgesättigt werden) und scheinbar geringerer Mengen höher siedender Polymerisationsprodukte keine verzweigten Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich zwischen 55 und 69° gebildet.

F. Weinrotter

30.4.1941.

[Handwritten signature]

Literaturangabe:

- 1.) G. Egloff, Physical constants of hydrocarbons, New York (1932).
- 2.) H. P. Kaufmann und T. Grosse - Detrichaus.
Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 911 (1937);
Gl. Kohle, Erzbl, Feer, 14, 199 (1933);

