

100016

001366

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

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 Jodsahl 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 vorüber zunächst berichtet werden soll, zunächst Sterehamol als Katalysator verwendet. Es war zu erwarten, daß sich Heptan entschieden schwerer als beispielsweise Octan dehydrieren lassen würde, daher schien ein Heraufsetzen der Reaktions Temperatur 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 kgigen Umsatz an 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 Jodsahl 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 als Crackprodukte 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-Reaktions sind oberhalb 510° wegen der Gefahr des Zusammenschmelzens schlecht verwendbar, die Eisenrührösen 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 vorstehend, 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 ccn Heptan und 12 ccn 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 %. Tieferen 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, mißlingen 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° . Als Einsatzprodukt diente zunächst wieder das ursprüngliche Gemisch von 150 ccn Heptan und 12 ccn 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 : 30 ccn entsprechend der für einen theoretischen Umsatz zu 45 % 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 %

700018
001360

Olefine und 1/2 Min. Reaktionszeit 17 % Olefine. 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 Sterohamol wurde Aluminiumoxyd (Sinterkorund) auf seine Aktivität untersucht und gefunden, daß die erhaltenen Olefinausbeuten unter Verwendung dieser Kontakte erheblich höher lagen. Die besten Versuche ergaben Olefinausbeuten von 29 % 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 530° 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 zuersetzen 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 dem 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 - 4 Bromatome gebunden vor. Versuche zur Dehydrierung bzw. Subhalogenisierung 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 Ölsynthesen 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 sogen wir unsere in solchen Fällen häufig bewährte Methode des oxydativen Abbaus der Olefine mittels 45 %iger Salpetersäure heran. Als Ergebnis wurde gefunden, daß bei der Dehydrierung mit Brom vor allen Dingen mittelständige Olefine gebildet werden. Eine Umwandlung in Isopverbindungen, 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 C7-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 entstehenden 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 Olefinausätze 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.

300020

001370

- 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 C₇-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.

hans