

Kurzbez.: Bei der durch Chlor-Anlagerung und -Abspaltung erfolgenden Dehydrierung finden zur Vermeidung der Diolefinbildung hohe Kontaktbelastungen Anwendung  
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT Oberhausen-Holten, den 20. August 1942

Pat.-Abt. Ham/Am  
R 627

Verfahren zur Dehydrierung gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe

( Zusatz zu R 109 613 IVd/12 o )

Die einstufige Dehydrierung von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch katalytische Bromanlagerung mit anschliessender Bromabspaltung wird nach einem früheren Vorschlag der Anmelderin zweckmässig bei 300 - 500°C unter vermindertem Druck vorgenommen. Die hierbei gewinnbaren Monoolefine enthalten jedoch meist mehr oder weniger grosse Mengen von Di- oder Polyolefinen. Derartige Olefine sind unerwünscht, weil sie oft schon bei der Entstehung zu umfangreichen Verharzungen und Kohlenstoffabscheidungen führen.

Es wurde gefunden, dass sich unter Vermeidung der Diolefin-Bildung praktisch rein monoolefinische Reaktionsprodukte ergeben, wenn man mit einer ausreichend hohen Kontaktbelastung arbeitet. Zur Herstellung eines Reaktionsproduktes, das etwa 50 Vol.% Monoolefine und nur geringe Brom-Reste enthält, sind Kontaktbelastungen von über 1000 Vol.% Flüssigeinsatz pro Gewichtseinheit Kontaktmaterial und Stunde Reaktionsdauer erforderlich. Noch besser ist es, wenn je Stunde mit Kontaktbelastungen von über 2 000 % Flüssigeinsatz gearbeitet wird. Mit einem Liter Kontaktmasse sind daher je Stunde über 10 Liter, zweckmässig aber über 20 Liter flüssige Kohlenwasserstoffe zu behandeln, denen man vorher ausreichende Mengen von Brom zusetzt.

Nähere Einzelheiten der erfindungsgemässen Arbeitsweise sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Über ein bei 1200°C kalziniertes Silikatmaterial, das unter dem Handelsnamen "Sterchamol" bekannt ist, wurde bei einem absoluten Druck von 100 mm Hg eine verdampfte Mischung von 100 ccm Cetan und 18 ccm Brom geleitet. Die benutzte Kontaktmenge hatte ein Volumen von 150 ccm.

Wenn man die aus 100 ccm Cetan und 18 ccm Brom durch Verdampfung und Erhitzung auf  $500^{\circ}\text{C}$  entstehenden Dämpfe innerhalb von 5 Minuten durch das Kontaktrohr leitete, so ergab sich nach der Kondensation ein Reaktionsprodukt, das eine Dichte von  $0,785$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ) aufwies und 59 Vol.% Olefine enthielt. Der entstehende Kohlenstoffverlust belief sich auf  $0,8\%$ .

Verminderte man die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoff-Brom-Gemisches derart, dass zum Durchsatz der oben erwähnten Mengen ( 100 ccm Cetan und 18 ccm Brom) 30 Minuten gebraucht wurden, so hatte das kondensierte Reaktionsprodukt eine Dichte von  $0,800$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ) und enthielt nur noch 43 Vol.% Olefine. Der Kohlenstoffverlust war auf  $2,5\%$  angewachsen.

Wenn man die Kontaktbelastung noch weiter verringerte, derart, dass die oben erwähnte Kohlenwasserstoff-Brom-Mischung ( 100 ccm Cetan und 18 ccm Brom) erst innerhalb von 60 Minuten durchströmte, dann kam es durch übermäßige Kohlenstoff-Abscheidung in kurzer Zeit zu einer völligen Verstopfung des Reaktionsrohres und zur Unterbrechung der Umsetzung.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Es wurden 150 ccm Magnesit, der bei  $1100^{\circ}\text{C}$  kalziniert war, in ein elektrisch heizbares Reaktionsrohr eingefüllt. Durch dieses Rohr wurde bei  $500^{\circ}\text{C}$  eine verdampfte Mischung aus 100 ccm Cetan und 18 ccm Brom geleitet, wobei man einen absoluten Druck von 100 mm Hg aufrecht erhielt.

Leitete man das durch Verdampfung der erwähnten Cetan- und Brom-Mengen entstehende Kohlenwasserstoffgemisch innerhalb von 5 Minuten über den Kontakt, so belief sich der Kohlenstoffverlust nur auf  $1\%$  und man erhielt ein Reaktionsprodukt, das bei einer Dichte von  $0,809$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ) 66 Vol.% Olefine enthielt.

Eine Reaktionsdauer von nur 2 Minuten lieferte ähnliche Ausbeuten, die Kondensation der Reaktionsprodukte war bei derart hohen Strömungsgeschwindigkeiten jedoch ziemlich schwierig.

Wurde die Durchlaufzeit der erwähnten Cetan-Brom-Menge auf 30 Minuten erhöht, so stieg die Kohlenstoffabscheidung auf 3,5 %, während das Reaktionsprodukt ein spez. Gewicht von 0,836 (20°C) annahm und nur noch 40 % Olefine enthielt.

Erhöhte man die Gasaufenthaltsdauer derart, dass die erwähnten Einsatzmengen erst innerhalb von 60 Minuten über die benutzte Kontaktmenge strömten, so kam es alsbald nach Versuchsbeginn infolge übermässiger Kohlenstoffabscheidung zur völligen Rohrverstopfung und Unterbrechung der Reaktion.

Von besonderem Vorteil ist es, wenn man mit Halogenmengen arbeitet, die unterhalb der zur völligen Halogenisierung erforderlichen Mengen liegen, wobei man beispielsweise 40 - 60 % der theoretisch erforderlichen Brommengen einsetzt.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Dehydrierung gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch gleichzeitige katalytische Brom-Anlagerung und -Abspaltung bei 300 - 500°C und unteratmosphärischem Druck nach Patent .... (Anmeldung R 109 613 IVd/120), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Vermeidung unerwünschter Diolefin- oder Polyolefin-Bildungen besonders hohe Kontaktbelastungen Anwendung finden, welche sich je Stunde auf über 10 Liter zweckmässig über 20 Liter flüssiger Kohlenwasserstoffe je Liter Kontaktmasse belaufen.

2.) Verfahren nach Anspruch 1 , d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man bei der Umsetzung mit Halogeneinsätzen arbeitet, die zu einem 100 %igen Umsatz nicht ausreichen, sondern zweckmässig sich nur auf 40 - 60 % der zum vollständigen Umsatz erforderlichen Mengen belaufen.