

Dr. Pohl

Anreicherung niedriger aliphatischer Olefine aus Olefin-Paraffin-
gemischen durch Silberwäsche unter besonderer Berücksichtigung
der Butylenkonzentrierung aus Butylen-Butangemischen

Sch.

A. Einleitung1. Die technische Gewinnung der niedrigen Olefine (C₂, C₃ und C₄-Olefine.)

Niedrige aliphatische Monoolefine (Äthylen, Propylen und Butylen) bilden heute die Rohstoffgrundlage zur Erzeugung hochklopffester, isoparaffinischer Treibstoffe, hochwertiger Flugmotorenschmieröle und Kunststoffe durch Alkylieren und Polymerisieren. Ihre hohe Reaktionsfähigkeit macht sie ganz allgemein geeignet für zahlreiche organische Synthesen. Äthylen, Propylen und Butylen können durch Dehydratisieren der entsprechenden Alkohole gewonnen werden. Weitaus größere Mengen stehen aber, und zwar vor allem in Amerika, in den Krackgasen zur Verfügung. Mengenmäßig am bedeutendsten sind in Deutschland die Olefine aus den modernen Äthan-, Propan- und Butanspaltanlagen bzw. aus den katalytischen Dehydrieranlagen, die zum Teil schon in Betrieb genommen sind. Eine nur für Äthylen großtechnisch brauchbare Gewinnungsmöglichkeit ist die partielle Acetylenhydrierung. Besondere Beachtung verdient im Hinblick auf die Gewinnung konzentrierter Olefine auch die sogenannte Chlordehydrierung, die es ermöglicht, durch Chlorieren von Butan mit anschließender HCl-Abspaltung konzentriertes Butylen zu gewinnen.

2. Warum konzentrierte Olefine?

Außer der Olefinherstellung durch Dehydratisieren der Alkohole, durch Chlordehydrierung, sowie der Äthylenherstellung durch partielle Acetylenhydrierung erhält man die Olefine bei den anderen obenaufgezeigten Olefingewinnungsmöglichkeiten, und meist kommen technisch nur diese in Betracht, im Gemisch mit den entsprechenden Paraffinen. Konzentrierte Olefine bedeuten aber bei ihrer Weiterverarbeitung - wie an einigen Beispielen kurz gezeigt werden soll - gegenüber Olefin-Paraffingemischen oft große Einsparungen und Vereinfachungen.

1. Zur Herstellung hochwertiger Flugmotorenschmieröle aus Äthylen durch Polymerisation mittels $AlCl_3$ wird hinsichtlich Ölqualität und Ölausbeute konzentriertes Äthylen von besonders hohem Reinheitsgrad gefordert.
2. Das vor kurzem in Leuna in Betrieb genommene sogenannte AT 244-Verfahren stellt Isooktane durch Alkylieren von Isobutan mit n-Butylen in Gegenwart konz. H_2SO_4 dar. Durch katalytische Butandehydrierung fällt ein ca. 20 - 22 %iges n-Butylen im Gemisch mit n-Butan an und wird als solches der Alkylierung zugeführt. Das mit in die Alkylierung eingebrachte n-Butan bewirkt neben einer ohne weiteres verständlichen Vergrößerung der gesamten Alkylieranlage eine hinsichtlich der Produktqualität unerwünschte Erniedrigung der Isobutankonzentration im Reaktionsraum. Noch schwerwiegender als die aufgezählten Nachteile ist die Notwendigkeit, das mit in die Alkylierung eingebrachte n-Butan hinter der

Alkylierung von Alkylat und besonders von einem Überschuß an Isobutan destillativ zu trennen (s. Bericht Dr. Pohl II Nr. B. 360/43 n, vom 6.1.1943.) Der zum Betrieb der großen mit hohem Rücklaufverhältnis arbeitenden Rektifizierkolonnen erforderliche hohe Energie- und Materialaufwand könnte bei Vorliegen konzentrierter Butylens weitgehend eingespart werden.

3. Im Falle einer Weiterverarbeitung von Butylen z.B. zu Butadien durch nochmaliges katalytisches Dehydrieren ist konzentriertes Butylen erwünscht. Die Lage des Butylen-Butadien-gleichgewichtes erfordert Temperaturen von 600-700° um noch wirtschaftlichen Umsatz zu erzielen. Normalbutan ist bei diesen Temperaturen aber instabil, sodaß die Butadienausbeute auf n-Butan bezogen für deutsche Verhältnisse viel zu niedrig wäre.

4. Ähnlich wie beim AT-244-Verfahren liegen die Verhältnisse bei der Herstellung von 1,3-Dimethyldioxan aus Isobutylen und 2 Mol. Formaldehyd in Gegenwart verdünnter H₂SO₄. Durch katalytische H₂O- und 1 Mol. CH₂O-Abspaltung gewinnt man daraus Isopren. Eine halbtechnische Versuchsanlage beider Verfahrens-stufen ist im hiesigen Versuchslabor in Betrieb genommen worden. In der ersten Stufe, also bei der Herstellung von 1,3-Dimethyldioxan, arbeitet man voraussichtlich mit einem Überschuß an Isobutylen im Kreislauf. Wäre man auf ein durch Isobutandehydrierung gewonnenes Isobutylen angewiesen, so würde infolge des miteingeschleppten Isobutans außer einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit eine so schnelle Isobutanreicherung stattfinden, daß eine kontinuierliche Arbeitsweise nicht durchzuführen wäre. Also auch hier ist konzentriertes Butylen erforderlich.

Durch einfache rektifizierende Destillation lassen sich Äthylen-Äthylgemische trennen. Dies wird technisch in den Linddestillationsanlagen durchgeführt. Eine noch wirtschaftliche Trennung von Propan-Propylengemischen durch rektifizierende Destillation scheint bei Anwendung der Wärmepumpe (s. Ber. Dr. Orlicek, Nr. 864/43, vom 15.3.1943) ebenfalls möglich zu sein. Bei Butylen-Butangemischen ist dagegen eine derartige Trennung durch die Lage der Siedepunkte nicht mehr durchführbar (s. Tabelle).

Tabelle

Siedetemperaturen d. Olefine und der Paraffine von C₂ - C₄ bei 760 mm Hg.

| | | | | | | | | | |
|---------|-------|----------|------|------------|------|---------------|-----|-----------|-----|
| Athan | -93° | Propan | -45° | Isobutan | -11° | Butylen-cis | +1° | n-Butan | +0° |
| Äthylen | -102° | Propylen | -50° | Isobutylen | -7° | Butylen-trans | -2° | a-Butylen | +6° |

Wir waren deshalb gezwungen, andere Verfahren zur Trennung von Butan-Butylengemischen zu erwägen bzw. zu entwickeln.

B. Hauptteil

1. Silber- oder Kupferwäsche?

Unter den Möglichkeiten, die genannten Olefine von den entsprechenden Paraffinen zu trennen, erschienen uns die physikalischen Methoden, wie die der azeotropen Destillation sowie die der Extraktion, am vorteilhaftesten. Beide Verfahren wurden im hiesigen Versuchslaboratum Mitte 1939 begonnen. Oft mußten jedoch dringlichere Arbeiten vorgezogen werden. Erst Anfang 1941 konnte intensivere Bearbeitung dieser Aufgaben einsetzen. Mit Hilfe der azeotropen Destillation konnte trotz Vorliegen zahlreicher Patente und eigener Versuchsarbeiten in besonders trennscharfen Laboratoriumskolonnen das gewünschte Ziel nicht erreicht werden (s. Bericht Dr. Faber und Dr. Nowotny Nr. 883 vom 10.9.1943). Im Folgenden wird gezeigt, wie eine technisch brauchbare Extraktion mit 50 %iger Ag NO₃-Lösung vor allem zur Butan-Butylentrennung entwickelt wurde.

Es ist bekannt, daß insbesondere die einwertigen Metallionen von Kupfer, Silber und Quecksilber ein Absorptionsvermögen gegenüber Olefinen und Diolefinen besitzen. Bedeutung haben bisher Hg-Salzlösungen z.B. bei der Olefinbestimmung in Benzinen und Cu-Salzlösungen haben sogar technische Bedeutung zur Gewinnung hochkonzentrierter Äthylens aus Athan-Äthylengemischen erlangt. Auch hinsichtlich der Gewinnung von Butadien aus Butylen-Butadiengemischen, erscheint die Kupferwäsche technisch durchführbar. (S. Bericht Dr. Carr, Dr. Bähr Nr. 691, vom 1.4.1939 und Dr. Stadelmann Nr. 836 a, vom 29.12.1940.) Während Cu- und Hg-Salzlösungen gegenüber Butylenen nur geringe Absorption zeigen, erwiesen sich Ag-Salzlösungen, insbesondere gesättigte 50 %ige Ag NO₃-Lösung, auch gegenüber Butylenen gut aufnahmefähig. In Bild 1 und 2 sind die Löslichkeiten von Äthylen, Propylen und Butylenen in 50 %iger Ag NO₃-Lösung in ammoniakalkalische Kuprocarbonatlauge (sogen. Betriebslauge der H-Reinigung) und in der bisher unter den Cu-Laugen höchste Aufnahmefähigkeit zeigenden Athanolamin-Kupronitratlauge aufgezeigt. Die in Bild 1 und 2 mitgeteilten Werte sind den Berichten von Roh, Stadelmann und Hofmann sowie von Häuber und Hagen entnommen. (S. Berichte Dr. Roh, Dr. Stadelmann und Dr. Hofmann, Nr. 2034, vom 22.7.1939 und Dr. Häuber und Dr. Hagen Nr. 2198, vom 27.7.1942.)

Bild 1 und 2 s. Seite 6

Bild 1

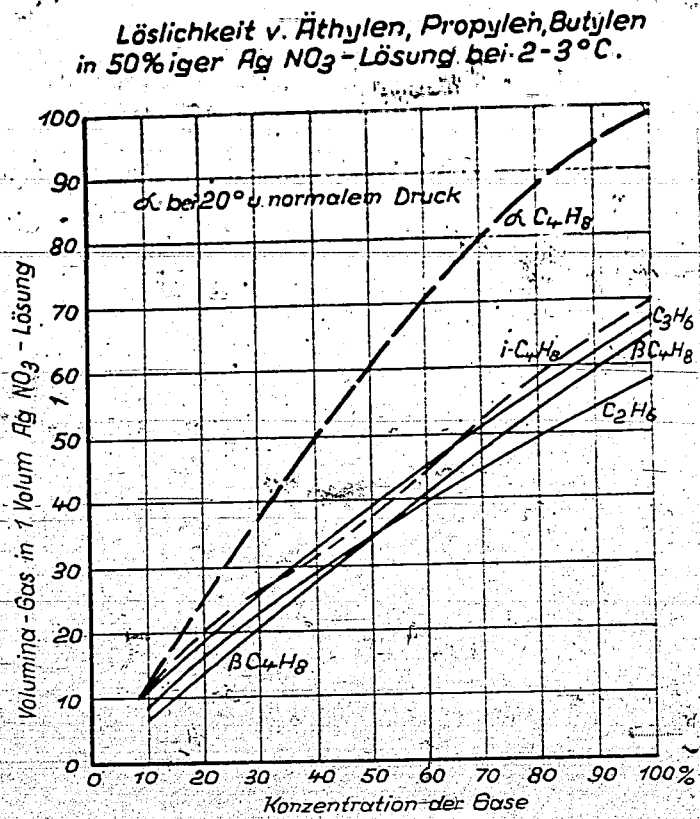


Bild 2

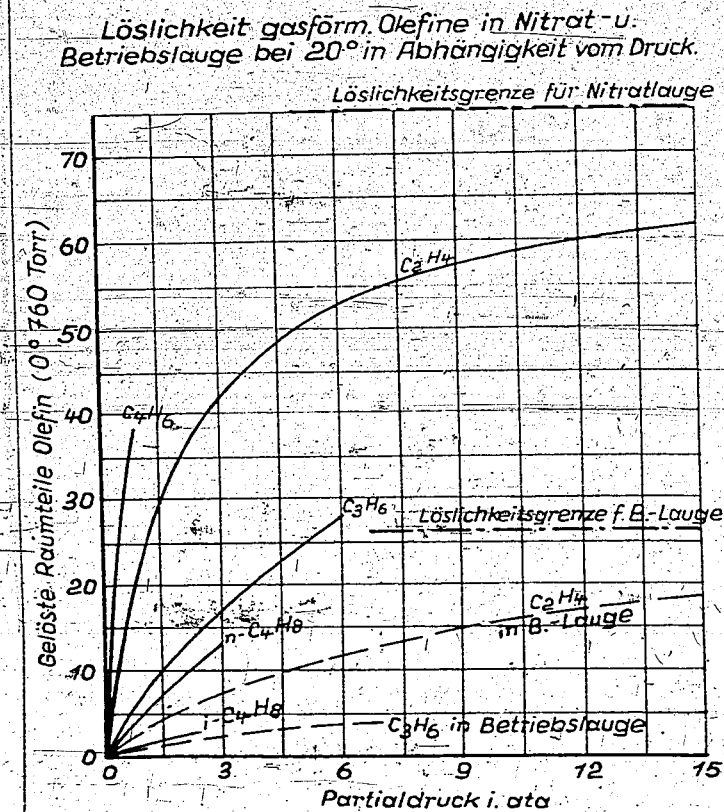
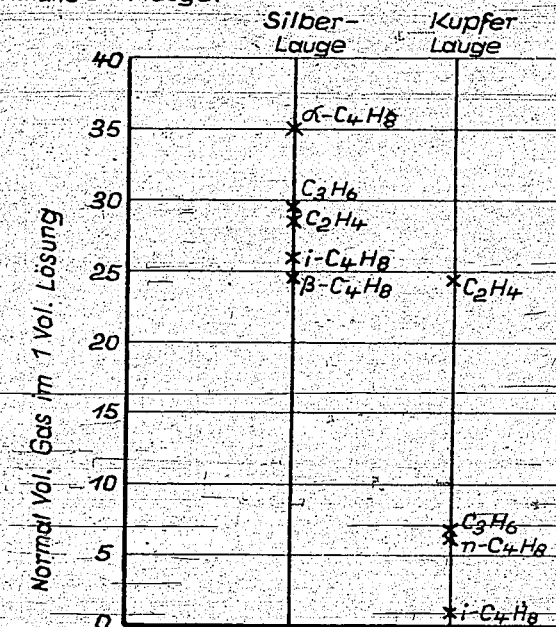


Bild 2

Während von der 50 %igen Ag-NO₃-Lösung α -Butylen am stärksten aufgenommen wird, zeigen die Cu-Laugen höchste Löslichkeit für Äthylen. Die Aufnahmefähigkeiten für 1-C₄H₈, 3-C₄H₈, C₃H₆ und C₂H₄ verschiedener Konzentrationen bilden bei der Ag-NO₃-Lösung eine praktisch nahebeieinanderliegende Kurvenschar, aus der aber deutlich die höhere Löslichkeit von 1-C₄H₈ gegenüber 3-C₄H₈ und von C₃H₆ gegenüber C₂H₄ hervorgeht. Die Aufnahmefähigkeit z.B. der Äthanolamin-Kupronitratlösung für Propylen 1-C₄H₈ und n-C₄H₈ fällt stark gegenüber der Äthylenlöslichkeit ab. Ein exakter Vergleich beider Lösungen bezüglich ihrer Aufnahmefähigkeit gegenüber den verwandten gasförmigen Olefinen kann aus den Werten in Bild 1 und 2 nicht gezogen werden, da die Arbeitstemperatur der Ag-NO₃-Lösung 2 - 3° betrug, die der Kupferlauge aber + 20°. In Bild 3 sind deshalb die in eigenen Messungen ermittelten Löslichkeiten in 50 %iger Ag-NO₃-Lösung bei + 20° und Normaldruck denen der in Äthanolamin-Kupronitratlösung von Häuber und Hagen unter gleichen Bedingungen erzielten gegenübergestellt.

Bild 3

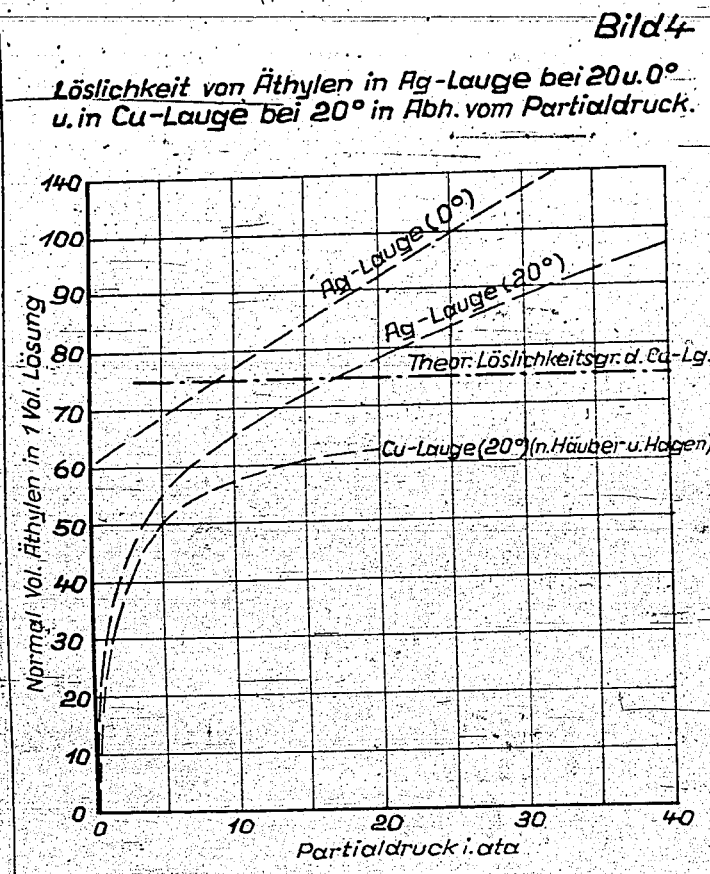
Bild 3
 Vergleich der Löslichkeiten v. Äthylen,
 Propylen α , β u. i-Butylen bei 20° u. 760 mm Hg
 in der 50%igen Ag NO₃-Lösung sowie in der Kupronitrat
 Äthanolaminlauge.



Die Kupferlauge zeigt nur für Äthylen ausreichende Absorption, die Silberlauge dagegen hohe Absorption für alle hier in Betracht gezogenen Olefine.

In Bild 4 sind die in eigenen Messungen ermittelten Löslichkeiten von Äthylen in 50 %iger Ag-NO₃-Lösung bei 0° und 20° in Abhängigkeit von Äthylenpartialdruck aufgezeigt und der schon in Bild 2 gezeigten Löslichkeit von Äthylen in der Kupronitrat-Äthynolaminlauge bei +20° gegenübergestellt.

Bild 4



Bemerkenswert ist, daß die Aufnahmefähigkeit der Silberlauge sogar die von Häuber und Hagen angegebene Löslichkeitsgrenze der Cu-Lauge für Äthylen weit überschreitet. Bei 0° ist - wie zu erwarten - die Äthylenlöslichkeit größer als bei +20°. Bei der Silberlauge findet man eine durch fallende Temperatur und hohen Äthylengehalt begünstigte starke Ausfällung einer AgNO₃-C₂H₄-Verbindung in weißen, wohlausgebildeten Kristallen.

Aus den Bildern 1 - 4 folgt:

Gelingt es, neben der gezeigten guten Aufnahmefähigkeit der Ag-NO₃-Lösung auch hohe Absorptionsgeschwindigkeiten zu erzielen und beherrscht man technisch das kontinuierliche Arbeiten mit solch wertvoller Waschlösung, so dürfte die Ag-Wäsche gegenüber der Cu-Wäsche zur Olefin-Paraffintrennung von allgemeinerer Anwendbarkeit sein. Für die hier im besonderen vorliegende Aufgabe einer Butylen-Butantrennung fällt die Ent-

scheidung klar zugunsten einer Silberwäsche, und sie kam deshalb mangels besserer Lösungen für uns ausschließlich in Betracht.

2. Einige kontinuierliche Waschversuche mit 50 %iger Ag-NO₃-Lösung und gasförmigen Butan-Butylengemischen im Laboratoriumsmaßstab

Roh, Stadelmann und Hofmann (s.o.) prüften die kontinuierliche Durchführung der Ag-Wäsche im Laboratoriumsmaßstab in mit Glasperlen gefüllten Glaskolonnen sowie in einem kleinen Laboratoriums-Ströderwascher von 370 cm³ Inhalt. Eine der Glaskolonnen von 41 cm Höhe und 1,8 cm Durchmesser wurde mit ca. 8 l 50 %iger Ag-NO₃-Lösung/Std. berieselt, während die zweite von 40 cm Höhe und 3,7 cm Durchmesser völlig mit Ag-NO₃-Lösung gefüllt war und mit 4 - 5 l Lösung/Std. beschickt wurde. Die Betriebstemperaturen betragen 2 - 30. Zur Auswaschung gelangte ein 20 %iges β -Butylen-Butangemisch. Im berieselten Turm erzielten sie z.B. bei einer Belastung von 11,5 Vol. Gasgemisch/Vol. Ag-NO₃-Lösung, 2 sec. Verweilzeit und 10 cm/sec. Gasgeschwindigkeit eine Aufnahme von 2,3 Vol. Butylen-Gas (bei +20° gemessen)/Vol. Ag-NO₃-Lösung im gefüllten Turm bei 20 Vol.-Gasgemisch, 9 sec. Verweilzeit, 2,3 cm/sec. Gasgeschwindigkeit eine solche von 4 Vol.-Butylengas/Vol. Ag-NO₃-Lösung. Da eine 50 %ige Ag-NO₃-Lösung gegenüber 20 %igem β -Butylen maximal 12,5 Vol.-Gas aufnehmen kann, (s. Gleichgewichtskurve Bild 1) errechnet sich ein Wirkungsgrad für den ersten Fall von 18,4 %, im zweiten Fall von 32 %. Beste Auswaschung wurde im Ströderwascher erzielt. Bei einer Belastung von 31 Vol.-Gasgemisch/Vol. Ag-NO₃-Lösung, 9 sec. Verweilzeit, 5 cm/sec. Gasgeschwindigkeit wurden 6,2 cm³ β -Butylengas/Vol. Ag-NO₃-Lösung aufgenommen. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von 50 %. Bei praktischer Butylenfreiheit der Butane wurde in allen beschriebenen Fällen ein 98 - 99 %iges Butylen erhalten.

In kleintechnisch kontinuierlich durchgeführten Waschversuchen in einem ca. 15 l Lösung und 55 l Gas fassenden Ströderwascher bestätigten Roh, Stadelmann und Hofmann die Durchführbarkeit der Ag-Wäsche für Butylen-Butan- und Äthylen-Äthangemische. Die laboratoriumsmäßig erzielten Werte bezüglich der Butylenreinheit und der Leistung des Ströderwaschers wurden nicht ganz erreicht. In einer orientierenden Spesenberechnung für eine Produktion von 20 t äth. Butylen aus einem 20 % Butylen enthaltenden Butylen-Butangemisch, wird auf Grund obiger Versuche und bei Durchführung der Wäsche bei +10° im Ströderwascher mit einer Leistung von 4 Vol. Butylengas/Vol. Ag-NO₃-Lösung gerechnet. Dies ergibt einen Wirkungsgrad von 50 %, da maximal 8 Vol. Butylen Gas/Vol. Silberlösung bei +10° aus einem 20 %igen Gemisch aufgenommen werden. Zur Füllung der Apparatur ist mit einem Einsatz von 4,5 m³ Silberlösung gleich 7,2 t Lösung mit 2,244 t Ag gerechnet worden. Die Desorption der Lösung vom aufgenommenen Butylen wurde ebenfalls bei +10° mit einem Vakuum von 10 mm Hg durchgeführt.

Nacharbeit in eigenen Laboratoriumsversuchen bestätigten weitgehend die von Roh, Stadelmann und Hofmann mitgeteilten Ergebnisse. In Bild 5 ist eine der von uns verwendeten, vollkommen kontinuierlich arbeitenden Silberwäsche im Laboratoriumsmaßstab abgebildet.

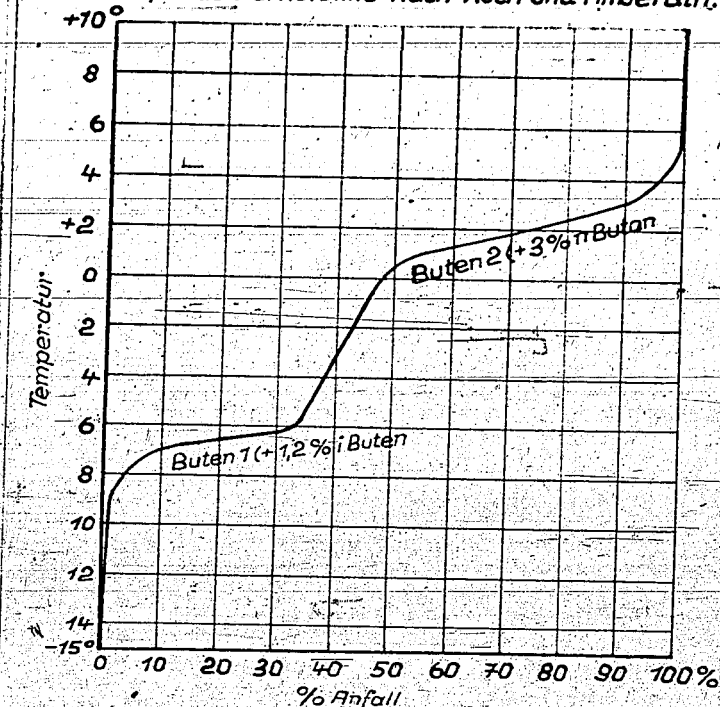
350000202

Sie besteht im Wesentlichen aus einem mit Kühlmantel umgebenen Absorptionsturm aus Glas ($h = 1,500$, $\varnothing 30$), der mit 5 mm Raschigringen gefüllt ist, einem 2 l fassenden Butylenaustreiber mit Dampfheizung (V2A-Schlange) und Stickstoffwirblung, einem kleinen V2A-Wasserkühler und einem 1 l fassenden Kühler mit Solekühlung (V2A-Schlange). Aus einem 500 cm³ fassenden gekühlten Meßgefäß fließt 50 %ige Silbernitratlösung in den Kopf des Absorptionsturmes. Ist die gewünschte Menge an Silbernitratlösung eingestellt, so wird durch Zupumpen frischer Silbernitratlösung mittels einer V2A-Zahnradschleuse ins Meßgefäß dort der Flüssigkeitsspiegel gehalten, sodaß konstante Turmbelastung an Silberlösung gewährleistet ist. In den Boden des Turmes wird in der aus Abbildung 5 ersichtlichen Weise ein gemessenes und gekühltes Butan-Butylengasgemisch eingeleitet. Das vom Butylen befreite Butan verläßt den Kopf, die mit Butylen beladene Silbernitratlösung den Sumpf der Kolonne. Ein Flüssigkeitsstand im Sumpf der Kolonne verhindert ein Mitreißen der Butan-Butylengase, ein Gasraum im Kopf der Kolonne ein Mitreißen der Silbernitratlösung. Bei ca. 80° und mit Stickstoffspülung wird die Silbernitratlösung im Austreiber vom absorbierten Butylen befreit, im Wasser und im Solekühler gekühlt und dann durch schon erwähnte V2A-Pumpe ins Meßgefäß zurückgepumpt. In Tiefkühlvorlagen wird nach Trocknung mit Chlorkalzium das Butylen vom Stickstoff getrennt. Bei einer Betriebstemperatur des Absorptionsturmes von 2 - 30° wurde z.B. die Staugrenze bei einer Belastung von 15 l Silbernitratlösung und 200 l Gasgemisch/h (bei 200 und 760 mm Hg gemessen) erreicht. Unter diesen Belastungsverhältnissen (12,5 Vol. Gas pro Volumen Silbernitratlösung) konnte gerade ein 22 %iges Butan-Butylengemisch bis auf einen Restgehalt von 0,4 % Butylen im abgehenden Butan extrahiert werden. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von ca. 22,5 %. Nach Roh, Stadelmann und Hofmann hätte man allerdings eine höhere Gesamtbelastung des Turmes erwarten können. Einwandfreier Betrieb war aber infolge Mitreißen von Silbernitratlösung bei höherer Gesamtbelastung nicht mehr möglich. Das gewonnene Butylen war 97 - 99 %ig. Mit Hilfe obiger Silberwäsche wurde neben synthetischen Gemischen auch ein durch Dehydrieren von Normalbutan gewonnenes und stabilisiertes Butan-Butylengemisch extrahiert. Das gewonnene in 98 %iger Reinheit vorliegende Dehydrierbutylen konnte nun durch rektifizierende Destillation in einer Feinfraktionierkolonne nach Koch und Hilberath bestimmt werden. Der besonderen Bedeutung wegen sei hier die erhaltene Siedekurve in Bild 6 mitgeteilt.

s. Bild 6 Seite 11

Bild 6

Bild 6
Siedekurve eines 98%igen Butylens durch Dehydrieren von n-Butan bei 580°C gew. (Dest. in der Feinfraktionierkolonne nach Koch und Hilberath.)



Demnach besteht das Dehydrierbutylen aus ca. 43 % α -Butylen und 57 % β -Butylen.

Kontinuierliche Waschversuche mit α -Butylen-Butangemischen ergaben entsprechende der besseren Aufnahmefähigkeit der Silbernitratlösung gegenüber β -Butylen günstigere Ergebnisse hinsichtlich des Verhältnisses von Silbernitratlösung zum α -Butylen-Butangemisch. Je Volumen Silbernitratlösung konnten jetzt ca. 25 Vol. Gas durchgesetzt werden, um praktisch butylenfreies Gas zu erhalten, also praktisch doppelt soviel als bei Verwendung von β -Butylen.

3. Ergänzende Gleichgewichtsstudien mit 50 %iger Silbernitratlösung und flüssigen Butan-Butylengemischen

Die schon weitgehend von Roh, Stadelmann und Hofmann untersuchten Gleichgewichte zwischen 50 %iger Silbernitratlösung und verschieden konz. Olefinen (s. Bild 1) sollen durch solche für β -Butylen vor allem bei niedrigen Butylenkonzentrationen ergänzt werden, denn erstens wird ein nur 20 - 25 % Butylen enthaltendes Butan-Butylengemisch durch Dehydrieren erhalten, und zweitens durchläuft bei einer Gegenstromwäsche die Butylenkonzentration im Butan alle Werte von z.B. 25 % als dem höchsten bis zu 0 - 1 %

als den gewünschten niedrigsten Werten. Eine Untersuchung hinsichtlich der Aufnahmefähigkeit und vor allem hinsichtlich der Aufnahmegeschwindigkeit speziell in diesem Konzentrationsbereich dürfte für die technische Durchführung der Silberwäsche besonders aufschlußreich sein.

Da bei der Butan-Dehydrierung wie später gezeigt wird, ein flüssiges Butan-Butylengemisch anfällt, führten wir unsere Versuche mit flüssigen Butan-Butylengemischen durch. Ein Gelingen der Silberwäsche in reiner Flüssigphase würde gegenüber solcher bei Verwendung gasförmigen Butan-Butylengemisches neben Verdampfungskosten für den Butylenanteil (der Butananteil muß wieder gasförmig der Dehydrierung zugeführt werden) vor allem erhebliche Einsparungen an wertvollem Waschraum und wahrscheinlich an der noch wertvolleren Silbernitratlösung bringen. Ferner gestattet die Betriebsweise in reiner Flüssigphase, bei niedrigeren Temperaturen - also mit höheren Aufnahmefähigkeiten - zu arbeiten. Bei 0° und Durchführung der Silberwäsche mit gasförmigen Butan-Butylengemischen würde Kondensation eintreten.

a) Statisches Arbeiten

Durchgeführt wurden unsere Gleichgewichtsstudien in Druckflaschen aus Glas mit einem Inhalt von 0,75 l. Eingesetzt wurden immer 100 cm³ 50 %ige Silbernitratlösung und 400 cm³ flüssiges Butan-Butylengemisch. Nach kräftigem 10 Min. langem Schütteln, Absitzenlassen und Trennen wurde in beiden Schichten der Butylengehalt bestimmt. In Bild 7 ist die Abhängigkeit der Butylenaufnahme von der Temperatur, in Bild 8 von der Butylenkonzentration im Butan aufgezeigt.

Bild 7

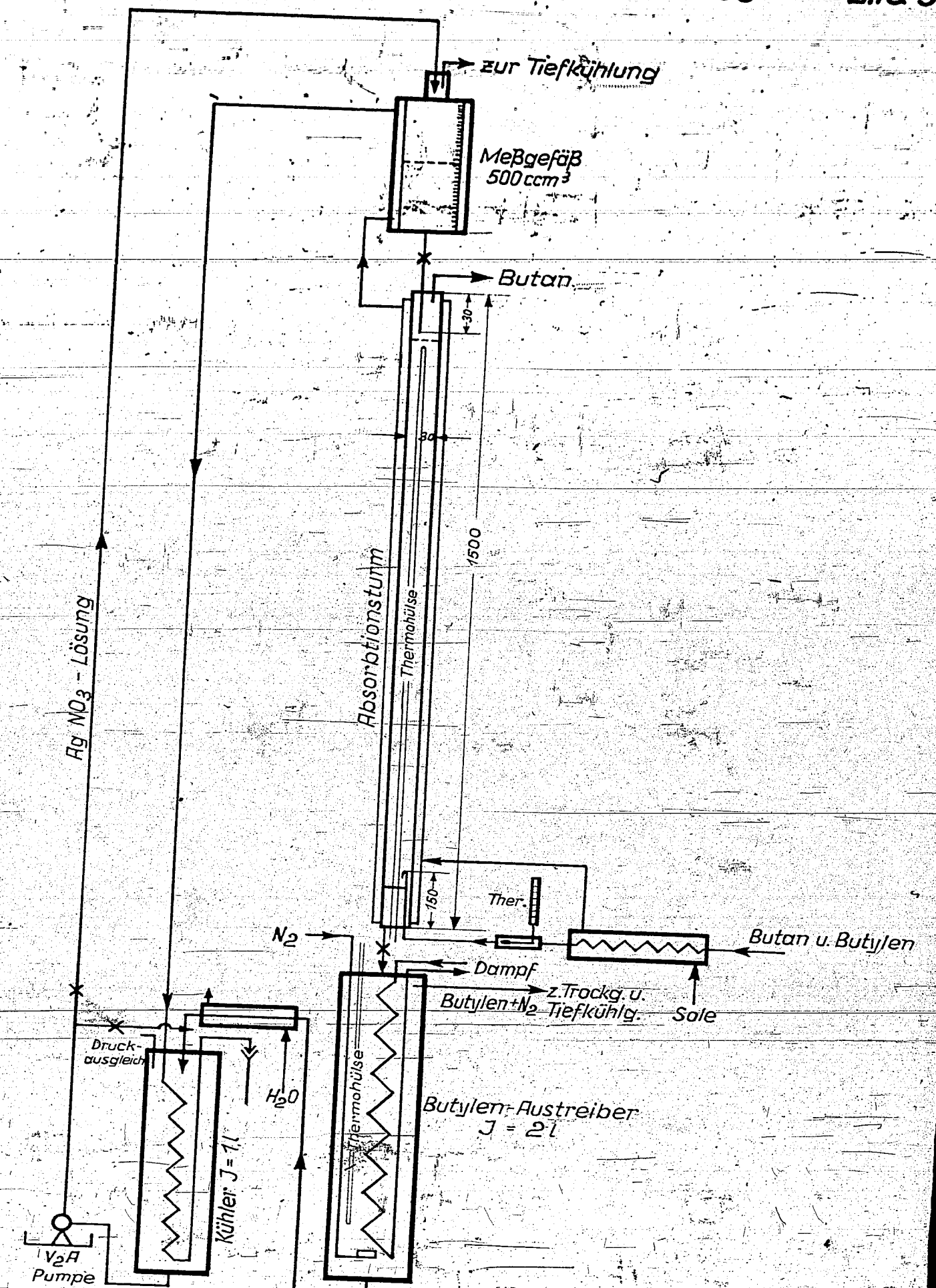
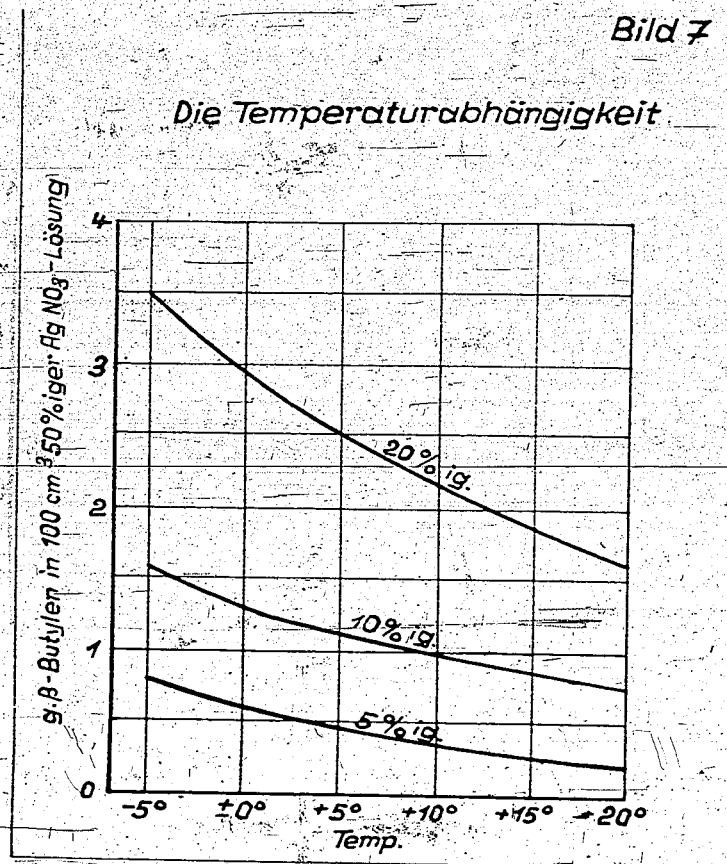
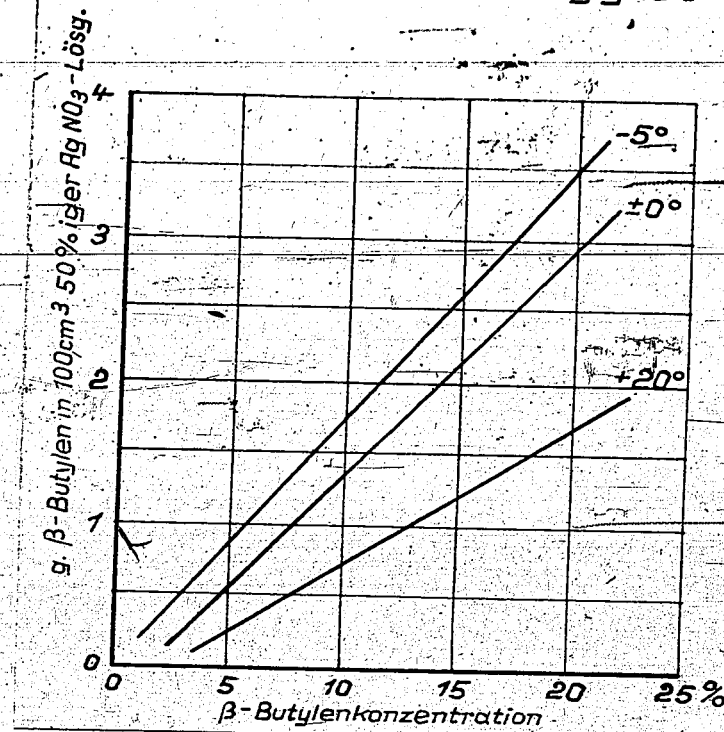


Bild 8

Bild 8

Die Konzentrationsabhängigkeit



Der Verlauf der Kurven in Bild 7 und Bild 8 zeigt die mit fallender Temperatur erwartete stärkere Absorption des Butylens. Aus dem praktisch linearen Verlauf erkennt man, daß die Butylenabsorption im untersuchten Bereich weitgehend dem Henry'schen Gesetz gehorcht. Versuche in der wählten Druckflasche mit nur 1 Min. Schüttelzeit, wobei von Hand besonders kräftig geschüttelt wurde, ergaben gleich hohe Absorptionswerte wie bei der vorher angegebenen Schüttelzeit von 10 Min. Sie ließen hohe Absorptionsgeschwindigkeit sogar im Bereich niedriger Butylenkonzentrationen vermuten.

Für die technische Durchführung der Silberwäsche galt es vor allen Dingen die Gleichgewichtsverhältnisse im strömenden System kennen zu lernen. Um hohe Absorptionsgeschwindigkeiten zu erzielen, wurde großer Wert auf intensivste Verteilung beider Flüssigphasen in einander gelegt. Als Arbeitstemperatur wurde 0°C gewählt, da niedrigere Temperaturen - wie Bild 9 zeigt - feste Ausscheidungen aus der Silbernitratlösung befürchten lassen.

Bild 9

AgNO₃-Löslichkeit in Wasser.

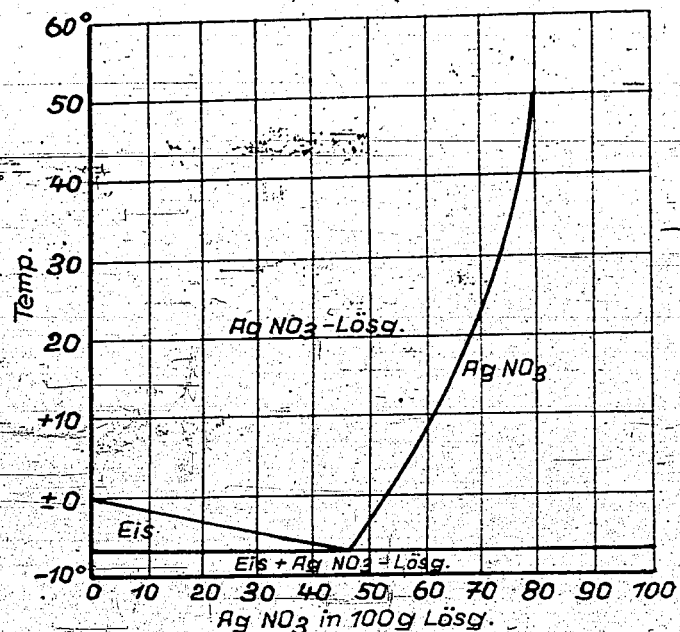
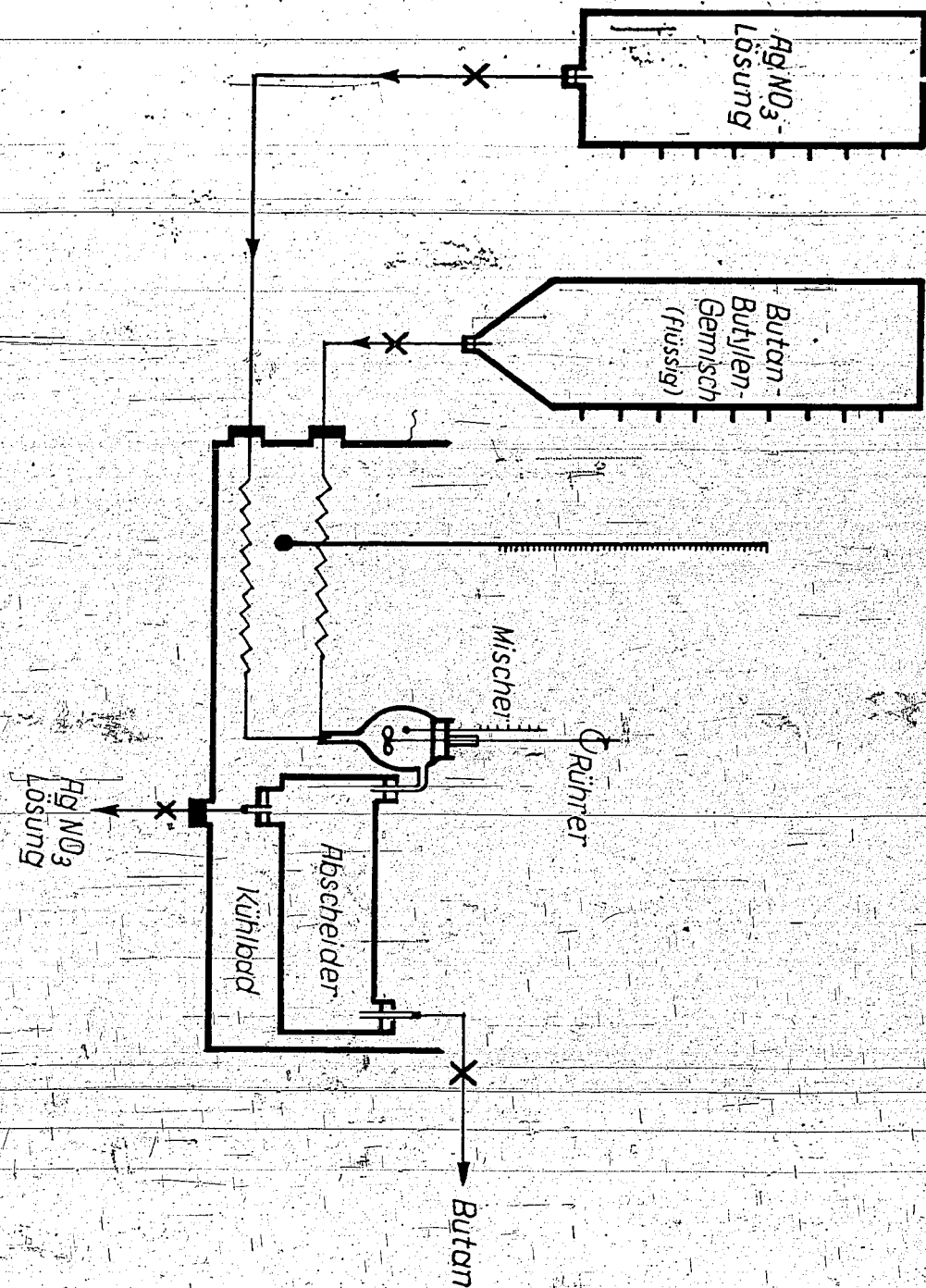


Bild 9 zeigt bei 7,30 ein Eutektikum bestehend aus 52,9 % H₂O und 47,1 % AgNO₃. Bei -5° würde aus einer 50 %igen Silbernitratlösung AgNO₃ (rhomb.) auskristallisieren.

b) Arbeiten im Strömen

Die Apparatur zur Durchführung der Aufsättigungsversuche im strömenden System erläutert Bild 10.

Bild 10 s. nebenstehend

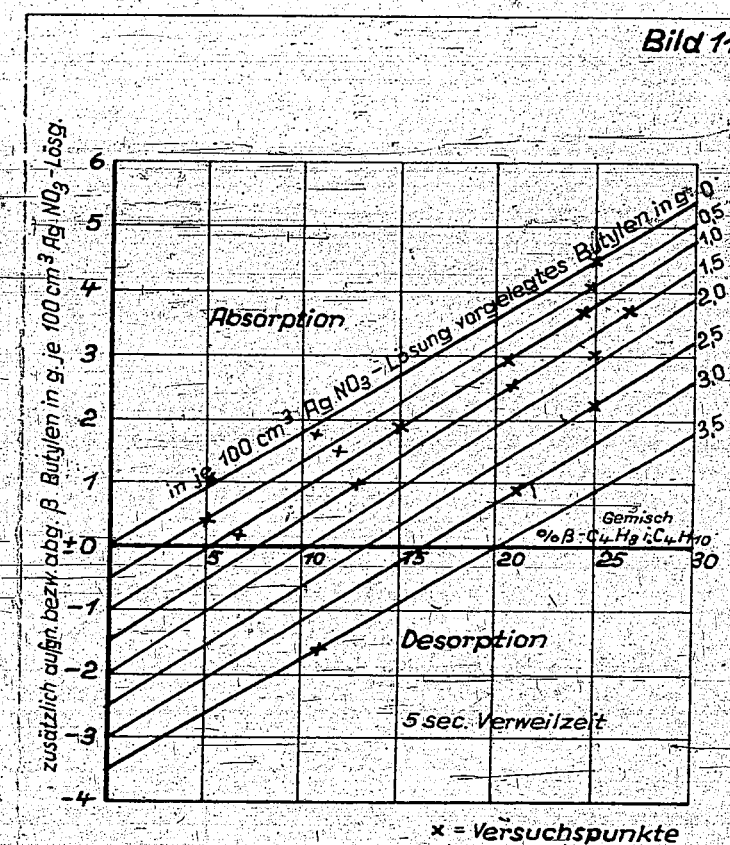


Apparatur zur Bestimmung der Butylenaufnahme-fähigkeit sowie der Butylenaufnahme-geschwindigkeit einer 50%igen AgNO₃-Lösung.

Bild 10

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem 50 cm³ fassenden Rührkölbchen (dem sog. Mischer) mit Thermometer und Rührer und dem Abscheider mit ca. 0,5 l Inhalt. Mischer und Abscheider sind in einem Kältebad eingebaut. Aus gedichteten Druckflaschen wird Silbernitratlösung und Butan-Butylengemisch nach Durchgang durch Kühler kontinuierlich unten in den Mischer eingefahren. Sie verlassen diesen durch einen Überlauf, der in den Abscheider führt. Aus dem Abscheider wird kontinuierlich in ersichtlicher Weise Butan und Silbernitratlösung abgezogen. Es wurde immer bei 0° mit 5 sec. Verweilzeit und mit einem Vol.-Verhältnis von Silbernitratlösung zum Butan- β -Butylengemisch wie 1 : 4 im Mischer gearbeitet. Verändert wurde die Butylenkonzentration im Butan-Butylengemisch und auch in der einfließenden Silbernitratlösung. Für feinste Verteilung beider Flüssigphasen ineinander sorgte ein besonders hochtouriger Propellerührer. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 11 dargestellt.

Bild 11

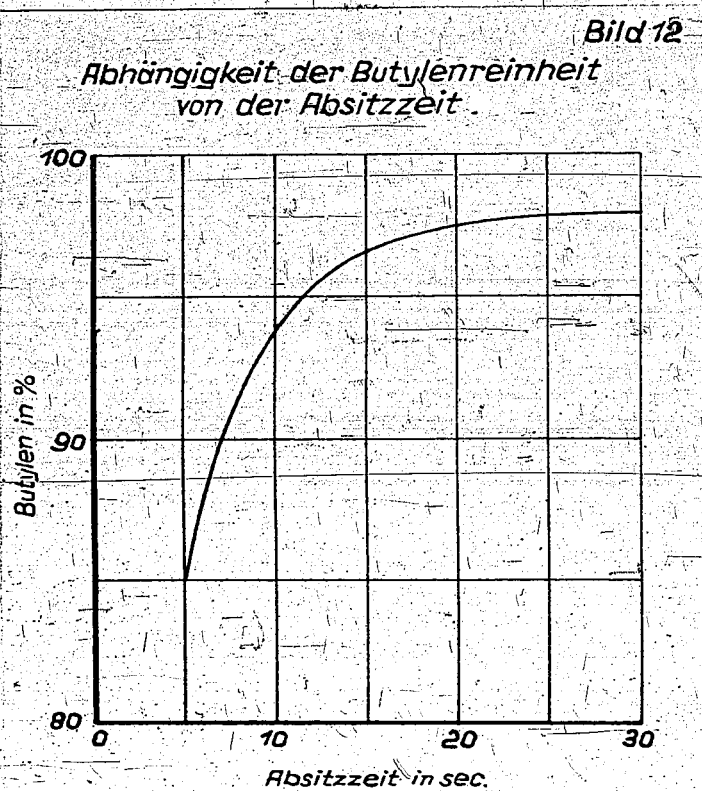


Auf der Ordinate sind die zusätzlich von 100 cm³ Silbernitratlösung aufgenommenen beziehungsweise abgegebenen Butylenmengen in g, auf der Abszisse die mit der ausgehenden Silbernitratlösung im Gleichgewicht stehenden Butylen % aufgezeigt. Oberhalb der Abszisse wird Butylen von der Silbernitratlösung absorbiert, unterhalb desorbiert Butylen aus der Silbernitratlösung

ins Butan. Man sieht an der Gradlinigkeit der erhaltenen Kurven deutlich, daß Absorption und Desorption praktisch dem Henry'schen Gesetz gehorchen. An der Gradlinigkeit der Kurven sowie durch Vergleich mit der in Bild 8 gezeigten 0° Isothermen erkennt man, daß im strömenden System bei einer Verweilzeit im Mischer von 5 sec. in allen hier untersuchten Konzentrationen *s t a t i s c h e s* Gleichgewicht erreicht wird.

Die Ergebnisse in Bild 11 sind für die technische Durchführung der Silberwäsche besonders wichtig und bedeuten gegenüber bisherigen Versuchen einen entscheidenden Fortschritt. Die in Bild 10 gezeigte Apparatur läßt sich ohne weiteres als Stufe einer Gegenstromwäsche auffassen mit einem Wirkungsgrad in allen Stufen von 100 %, bei einer Verweilzeit von 5 Sek. in jeder Stufe. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß noch niedrigere Verweilzeiten ausreichen, um gleich hohen Wirkungsgrad zu erzielen, intensive Emulgierung natürlich vorausgesetzt. Reine Flüssigphase, hoher Wirkungsgrad, kurze Verweilzeiten im Mischer sowie kurze Trennzeiten im Abscheider bedeuten neben der Materialersparnis hinsichtlich der Größe der notwendigen Apparatur einen geringen Einsatz an der wertvollen Silbernitratlösung. Zum Studium der notwendigen Trennzeiten insbesondere für die Silbernitratphase wurde die Reinheit des Butylens aus der Silbernitratlösung bei verschiedenen Trennzeiten nach vorheriger intensiver Emulgierung ermittelt. Das Ergebnis ist in Bild 12 graphisch dargestellt.

Bild 12



Das Optimum der Butylenreinheit liegt zwischen 15 und 20 Sek. Trennzeit. Unterhalb 10 Sek. fällt die Butylenreinheit durch in der Silbernitratphase noch vorhandenes Butan stark ab. Die notwendigen Trennzeiten für die Butanphase wurden nicht bestimmt, sind aber von ähnlicher Größenordnung. Längere Aufenthaltszeiten der Butanphase im Abscheider zur Trennung letzter Spuren der Silbernitratlösung bedeuten, was das Wichtigste ist, keinen größeren Einsatz an Silbernitratlösung. Das für die technische Durchführung von Gaswäschen sehr hinderliche Schäumen der Waschlösungen, wie sie oft beobachtet werden, wurde in diesen Kleinversuchen wie in den später beschriebenen halbertechnischen Versuchen nie festgestellt.

In Bild 11 sahen wir, daß das von der Silbernitratlösung aufgenommene Butylen durch Butan wieder ausgetrieben werden kann. Es handelt sich also um ein vollkommen reversibles Gleichgewicht, das bei einer bestimmten Temperatur nur von den Konzentrationen abhängig ist.

Dieser Befund ist für die technische Durchführung im Rahmen des schon zu Beginn erwähnten AT-244-Verfahrens von ganz besonderer Bedeutung. Das durch Dehydrieren von Normalbutan gewonnene Gemisch von ca. 22,6 % Butylen und 77,4 % Butan wird dort der Alkylierung zugeführt. Hier reagiert Butylen mit ebenfalls eingeführtem überschüssigem Isobutan zu Alkylat. Trennt man vor der Alkylierung Butylen vom Normalbutan durch Silberwäsche ab, so läßt sich das von der Silbernitratlösung aufgenommene Butylen durch die anderen Reaktionskomponente Isobutan austreiben und so im Gemisch mit Isobutan statt mit unerwünschtem Normalbutan der Alkylierung zuführen. (Diese Fahrweise wurde erstmalig von Herrn Dr. Hofeditz anlässlich einer Kohlenwasserstofftagung in Oppau vorgeschlagen). Absorption und Desorption können so bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, wenn vom niedrigen Druck des Isobutans gegenüber Normalbutan abgesehen wird, durchgeführt werden, sodaß zum Betrieb einer Silberwäsche keine Energie zum Austreiben des Butylens benötigt wird. Der Energieaufwand zum Austreiben des Butylens etwa durch Wärmezufuhr wäre sonst sehr groß, da die große pro Zeiteinheit umlaufende Silbernitratlösung von 0° auf 100° erwärmt und wieder auf 0° abgekühlt werden müßte. Austreiben durch Vakuum und Wärmezufuhr dürften ähnliche unwirtschaftliche Verhältnisse ergeben. Da die Alkylierung ebenfalls bei 0° arbeitet, so wäre im Falle der Desorption des Butylens mittels Isobutan nur die spez. Wärme zum Abkühlen und Wiedererwärmen des Normalbutananteils und die Energie zum Umpumpen der Silbernitratlösung aufzubringen.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß die Desorption des Butylens ebenfalls mit höheren Kohlenwasserstoffen wie z.B. Hexan und Oktan durchgeführt werden kann. Mit solchen Kohlenwasserstoffen wurden die gleichen Ergebnisse erzielt wie mit Isobutan. Durch Destillation des Butylens von den höheren Kohlenwasserstoffen ließe sich daraufhin reines Butylen gewinnen. Inwieweit hier ein Energiegewinn gegenüber dem direkten Abtreiben des Butylens durch Vakuum und Wärme vorliegt, kann erst aus den Berechnungen des nächsten Abschnittes ersehen werden.

4. Berechnung einer bei 0° arbeitenden stufenweisen Gegenstromextraktion mit 50 %iger Silbernitratlösung für β -Butylen (s. auch Ber. Dr. Orlicek vom 1.10.41).

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse sind vom Verfasser

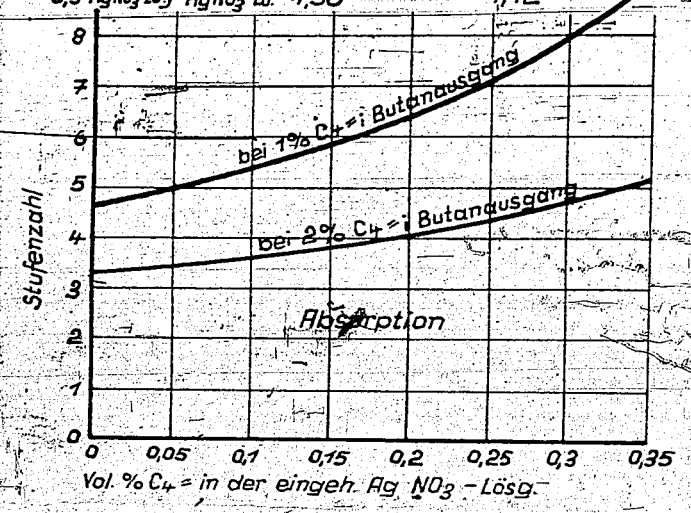
Bild 15

Bild 15

Abhängigkeit d. Stufenzahl v. Butylengehalt in d. eingeh. Ag NO₃-Lösg. u. v. Butylengehalt i. abgeh. Butan.

Bedingungen: Eingang:
 Butan-Butylen: Ag NO₃-Lösg. = 1:5
 (Vol.-Verhältnis)
 Butan + 22,6 % Butylen

Ausgang: 1 u. 2 % Butylen i. Butanausgang
 bei 0 Vol. % } enth. d. 4,2 Vol. % bzw. 4,1 Vol. % C₄
 0,1 C₄ i. d. eing. abgeh. 4,4 C₄ 4,25 "
 0,3 Ag NO₃-Lsg. Ag NO₃-Lsg. 4,56 4,42 "



Im Bild 15 ist die Abhängigkeit der Stufenzahl in der Absorption vom Butylengehalt in der eingehenden Silbernitratlösung bei 1 % und 2 % Butylengehalt im abgehenden Butan unter den ebenfalls im Bild 15 angegebenen Bedingungen aufgezeigt. Die Stufenzahl steigt je mehr Butylen in der eingehenden Silbernitratlösung zugelassen wird, und zwar ist die Steigung um so größer je weniger Butylen im abgehenden Butan verlangt wird.

Bild 16 s. Seite 21

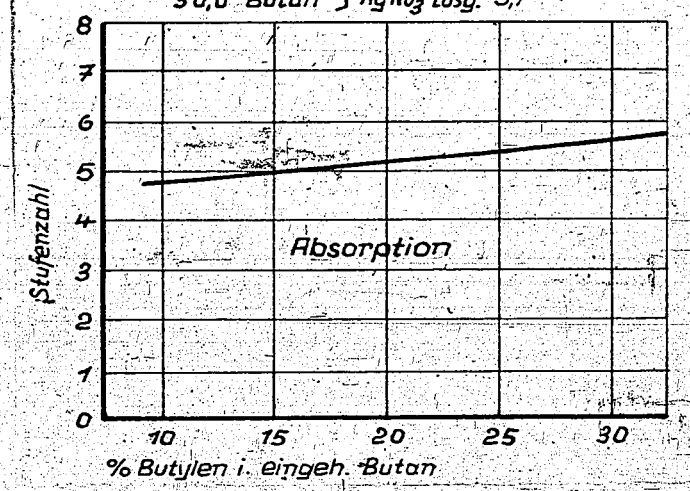
Bild 16

Bild 16

Abhängigkeit d. Stufenzahl v. Butylengehalt im eingeh. Butan.

Bedingungen: Eingang:
 Butan-Butylen: Ag NO₃-Lösg. = 1:5
 (Vol.-Verhältnis)
 0,1 Vol. % C₄ in der Ag NO₃-Lösg.

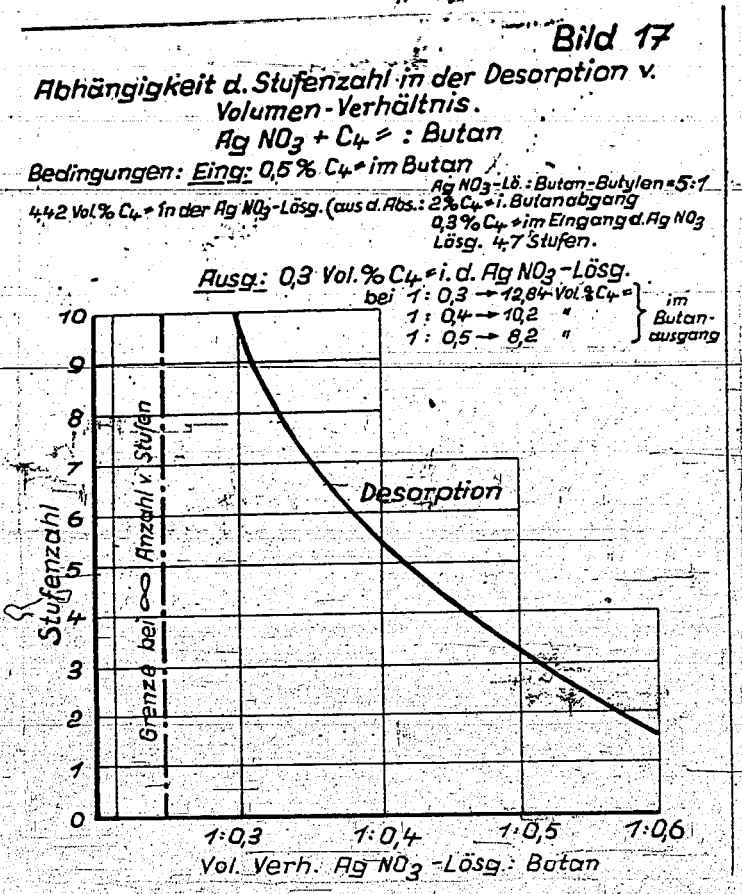
Ausgang:
 1% C₄ im Butan
 bei 15,0 % C₄ i. d. eing. } enth. d. 2,9 Vol. % C₄
 22,6 i. eingeh. abgeh. 4,4
 30,0 Butan } Ag NO₃-Lösg. 5,7 "



Im Bild 16 ist die Stufenzahl in der Absorption vom Butylengehalt im eingehenden Normalbutan bei den sonst ebenfalls im Bild 16 angegebenen Bedingungen aufgezeigt. Diese Abhängigkeit ist praktisch linear. Bei einer Erhöhung des Butylengehaltes von 15 auf 30 % im eingehenden Butan wird nur eine halbe Stufe mehr benötigt.

Bild 17 s. Seite 22

Bild 17



In Bild 17 ist endlich die Abhängigkeit der Stufenzahl in der Desorption vom Volumenverhältnis Silbernitratlösung und Butylen zum Waschbutan unter den sonst ebenfalls in Bild 17 angegebenen Bedingungen aufgezeigt. Ähnlich wie bei der Absorption finden wir starkes Ansteigen der Stufenzahlen unterhalb eines Verhältnisses von 1 : 0,4, während oberhalb 1 : 0,5 durch weitere Erhöhung des Waschbutananteils die Stufenzahl nur mehr wenig abfällt.

Unter Berücksichtigung der Verhältnisse im AT-244-Verfahren (s. Bild 20) ergibt sich wahrscheinlich folgende zweckmäßigste Fahrweise der Silberwäsche.

A. Absorption

Volumenverhältnis Butan + Butylen : Silbernitratlösung = 1 : 5
 Zahl d. Stufen: 5
 Eingang: 22,6 % Butylen im Butan
 0,3 Vol. % Butylen in der Silbernitratlösung
 Ausgang: 2 % Butylen im Butan
 4,42 Vol. % Butylen in der Silbernitratlösung

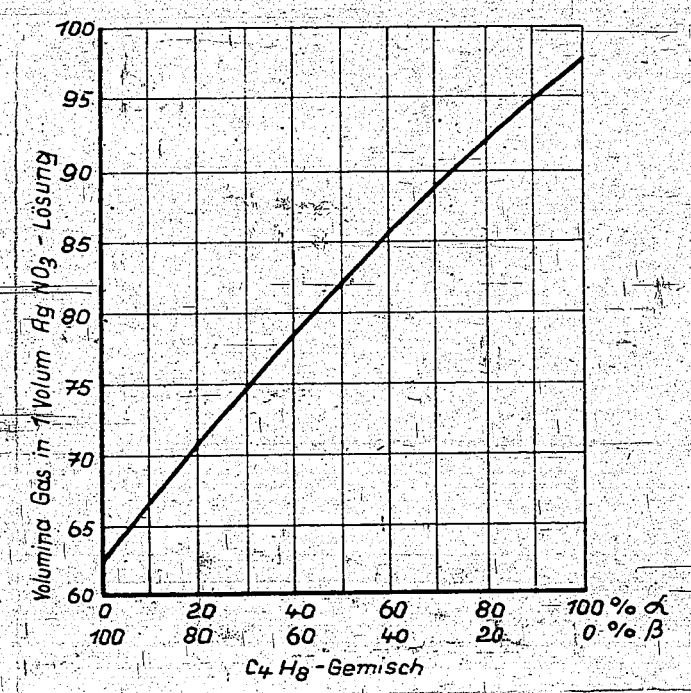
B. Desorption

Volumenverhältnis Silbernitratlösung +
 Butylen : Waschbutan = 1 : 0,45
 Zahl der Stufen: 4
 Eingang: 4,42 Vol. % Butylen in der Silbernitratlösung
 0,5 % Butylen im Waschbutan
 Ausgang: 8,4 % Butylen im Waschbutanabgang
 0,3 Vol. % Butylen in der Silbernitratlösung

Zu bemerken ist noch, daß diese Verhältnisse für β -Butylen gelten, das unter den Butylenen am schlechtesten von der Silbernitratlösung aufgenommen wird. Nach Bild 6 wissen wir aber, daß das Dehydrierbutylen aus ca. 43 % α - und 57 % β -Butylen besteht. Die Aufnahmefähigkeit von α - und β -Butylengemischen in 50 %iger Silbernitratlösung ist in Bild 18 dargestellt.

Bild 18

Bild 18
 Löslichkeit v. α u. β Butylen-Gemischen in 50 %iger $Ag\ NO_3$ -Lsg. bei 2-3°C.



Wie erwartet, ist die Aufnahmefähigkeit der Gemische den Mengenanteilen beider Butylene praktisch einfach proportional. Danach würde in der Berechnung der Silberwäsche bezüglich des AT-244-Verfahrens zumindest in der Absorption ein großer Sicherheitsfaktor enthalten sein. Die Desorption dieser Gemische bedürfte al-

lerdings um sicher zu gehen einer experimentellen Nachprüfung.

Bei der Desorption der beladenen Silbernitratlösung mittels höherer Kohlenwasserstoffe müßte man also bei der Gewinnung reinen Butylens aufgrund vorliegender Berechnungen ein 7 - 8,5 % Butylen enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch bis auf einen Restgehalt von rd. 0,5 % Butylen abdestillieren. Es wäre also notwendig, neben der Verdampfungswärme des Butylens sowie des erforderlichen Rücklaufes die spez. Wärme der gesamten großen Kohlenwasserstoffmenge sowohl zum Erwärmen auf Destillations-temperatur als auch anschließend zum Wiederabkühlen auf die Temperatur der Silberwäsche, aufzubringen. Ob unter diesen Verhältnissen ein Energiegewinn gegenüber der direkten Butylenaus-treibung durch Wärme oder Vakuum vorliegt, erscheint sehr zwei-felhaft.

5. Die halbtechnische Silberwäsche in Me 52

a) Die Materialfrage

In eigenen Versuchen wurden folgende Materialien in ihrer Beständigkeit gegenüber 50 %iger Silbernitratlösung geprüft: V 17 F, VK 17 F, V2A und V4A, Vinidur (Igelit), Opanol OG, Opanol ORG, mit Phenytallack überzogenes Eisen und Haveg. Stücke dieser Materialien wurden bei Raumtemperatur einer 50 %igen Silbernitratlösung ausgesetzt. Alle Stoffe mit Aus-nahme von Haveg haben in 45-tägiger Berührungszeit keine Ver-änderung im eigenen Aussehen und in der Beschaffenheit der Silbernitratlösung gezeigt. Das mit Haveg in Berührung ste-hende Silbernitrat wurde nach 7 Tagen bräunlich. Im Laufe von 45 Tagen hatte sich eine Silberschicht auf der einge-tauchten Havegprobe abgeschieden, in der Lösung zeigten sich braune Flocken. Die angeführten nichtmetallischen Werkstoff-e haben gegenüber den geprüften Spezialstählen den Nachteil, daß sie bei längerer Berührung mit flüssigem Butan Queller-scheidungen zeigen. Später durchgeführte Untersuchungen des Materialprüfbetriebes seien wörtlich wiedergegeben:

Leuna Werke, 25.5.1943 Ke

Untersuchung der Korrosion in Silbernitrat

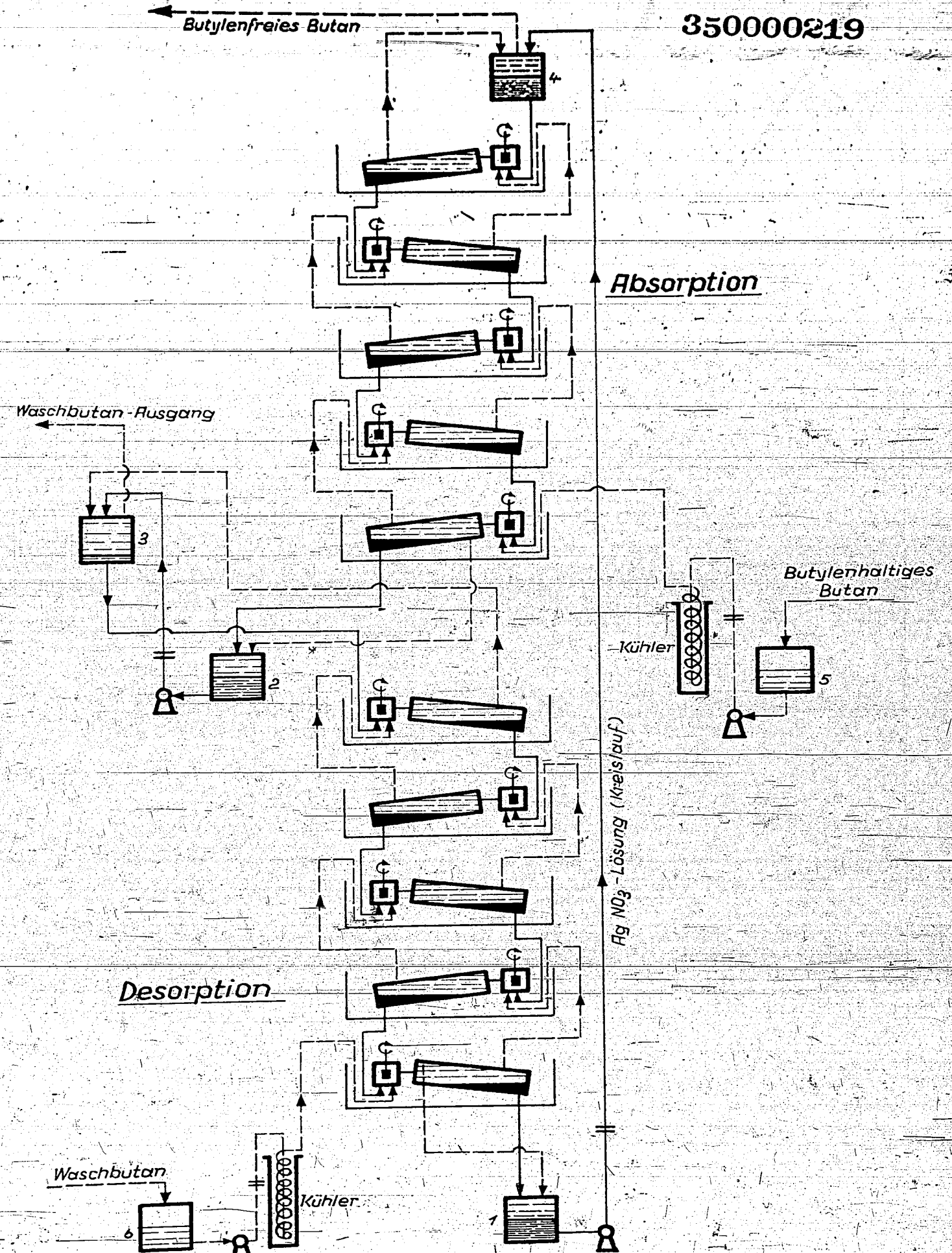
A = 2 l Silbernitrat 50 %ig.

Aufgabe: Die Korrosion verschiedener Materialien in 50 %igem Silbernitrat mit und ohne Salpetersäurezusatz war festzustellen.

Kurzes Ergebnis:

Die Werte (siehe Anlage) brachten zum Teil eine Bestätigung der unter auftragsnummer 39/371(41) durchgeführten Versuche. Kesselblech sowie niedrig legierte Cr-Stähle zeigten unter den hier durchgeführten Bedingungen einen auffallend gerin-gen Angriff, jedoch ist bei diesen Materialien mit einer ge-ringen Silberausscheidung zu rechnen. Vollkommen beständig sind die Edelstähle.

gez. B ü n g e r



Anlage:

Korrosionsversuche in Silbernitrat Nr. 39/712(43) A n -
Griffszahlen in mm/Jahr A b n a h m e -
= Gewichtszunahme in mg/cm².

7 Tage, 40 ° C

Material..... 50 %iges Silbernitrat
+ 2 % HNO₃

| | | | |
|-------------|--------|-------|----------------------|
| Kesselblech | + 0,15 | 0,075 | } Proben fleckig |
| N5 | + 0,10 | 0,010 | |
| N6 | + 0,20 | 0,000 | |
| V5M | + 0,26 | 0,075 | } Proben unverändert |
| V17 F | + 0,27 | 0,000 | |

Keine Farbänderung der Lösung.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die halbtechnische Silberwäsche in Me 52 aus V2A erstellt."

b) Konstruktion

In Bild 19 ist das Fließ- und Apparateschema der halbtechnischen Silberwäsche in Me 52 im Endausbau wiedergegeben. (Bild 19 s. umstehend.)

Sie besteht aus 10 Stufen. 5 Stufen arbeiten in der Absorption und 5 in der Desorption. Jede Stufe besteht aus einem 1 l fassenden Rührbehälter, der mit einem 3 l fassenden Abscheider durch Überlauf verbunden ist. Rührbehälter und Abscheider sind in Wannen angeordnet. Diese Wannen dienen zur Aufnahme von im Kreislauf fahrender Kühlsole. Die Rührer werden von einer gemeinsamen Welle angetrieben.

Aus dem Ansaugbehälter 1 wird desorbierte Silbernitratlösung über eine Meßscheibe in den Abscheider 4 gepumpt und läuft von oben durch die 5 Stufen der Absorption in den Ansaugbehälter 2. Von dort wird das beladene Silbernitrat ebenfalls über eine Meßscheibe in den Abscheider 3 gepumpt und gelangt von oben in die 5 Stufen der Desorption und wieder in den Ansaugbehälter 1 zurück. Das butylenhaltige Butan wird aus dem Ansaugbehälter 5 über eine Meßscheibe durch einen Vorkühler von unten durch die 5 Stufen der Absorption in den Abscheider 4 gepumpt und verläßt diesen in einem mit Stickstoff auf konstanten Druck gehaltenen Vorratstank (letzterer nicht gezeichnet). Das Waschbutan wird aus dem Ansaugbehälter 6 über eine Meßscheibe durch einen Vorkühler von unten durch die 5 Stufen der Desorption gepumpt und verläßt die Desorption über den Abscheider 3 in einen ebenfalls mittels Stickstoff auf konstanten Druck gehaltenen Vorratstank (nicht eingezeichnet). Innerhalb der Silberwäsche waren alle Leitungen gut isoliert. Das Weitere dürfte Bild 19 genügend erläutern.

c) Betriebsweise und Ergebnisse

Betrieben wurde diese Anlage mit 50 %iger Silbernitratlösung, welche durch Zusatz von 2 % HNO₃ stabilisiert wurde. Ein Salpetersäurezusatz ist ohne Einfluß auf die Absorptions- und Desorptionsfähigkeit der Lösung. Insgesamt wurden 70 - 80 l Lö-

sung eingesetzt. Der weitaus größte Teil der Lösung befand sich in den Ansaugbehältern 1 und 2. Isobutylenhaltiges Butan wurde ein 25 - 30 %iges Isobutylen-N-Butan-Gemisch eingesetzt. Isobutylen wurde der leichteren Beschaffbarkeit wegen verwendet. Es liegt im Absorptionsverhalten zwischen α - und β -Butylen (siehe Bild 1). Zum Austreiben wurde ein durch Schwefelsäure und Natronlauge gewaschenes und 0,4 % Butylen enthaltendes Isobutan verwendet. Die Tourenzahl der Rührer betrug $n = 500/\text{min}$. Die Temperatur in den Rührbehältern schwankte zwischen -2 und $+20^\circ$. Leider verursachten die zahlreichen Stopfbüchsen an Pumpen und Rührern, vor allem aber die Riemen zum Betrieb der Rührer, häufige Störungen, sodaß ein Dauerbetrieb nicht erreicht wurde. Die längste, erreichte, störungsfreie Fahrzeit betrug ca. 12 Std. Das Ergebnis dieser Fahrperiode soll mitgeteilt werden:

Belastet wurde mit 250 l Silbernitratlösung pro Std. 50 l Isobutylen N-Butangemisch mit einem Isobutylengehalt von 27 % und mit 180 l Waschbutan mit einem Olefingehalt von 0,4 %. Abgesehen von der Anfahrperiode konnte das N-Butan bis auf einen Restgehalt von 0,5 - 2,2 % Isobutylen ausgewaschen werden. Es wurden also rd. 6 kg Butylen pro Std. extrahiert. Dieses Ergebnis konnte auch bei anderen Versuchen mehrmals bestätigt werden und zeigt prinzipiell die Durchführbarkeit einer derartigen Silberwäsche.

Leider konnte diese Anlage nicht stärker belastet werden, da die Rohrleitungsquerschnitte zu eng bemessen waren. Bei höherer Belastung staute sich die Silbernitratlösung. Ein Schäumen der Lösung wurde nie beobachtet. Proben, die während desfahrens aus den einzelnen Stufen gezogen wurden, zeigten deutlich, daß sich die Lösung immer klar abgesetzt hatte. Ein Übergleiten der einzelnen Stufen ineinander ist also nie eingetreten.

In den abgehenden, die Anlage verlassenden Butanen konnte Silbernitrat nie festgestellt werden, sodaß hier keine Silberverluste zu befürchten sind. Die Silbernitratlösung, die von Anfang an mehrere Monate lang in der Anlage eingesetzt war und mehrere, wenn auch kurze Fahrperioden gearbeitet hatte, war bräunlich verfärbt, zeigte aber im statischen Kleinversuch dieselben Absorptionswerte wie vor dem Einsatz in die halbtechnische Anlage. Die bräunliche Färbung ist wahrscheinlich von feinverteiltem Rost hervorgerufen.

d) Noch zu bearbeitende Aufgaben

Der Stand dieser Arbeiten gibt keine Aussage über die bei einer Silberwäsche eintretenden Silberverluste. Rein qualitativ läßt sich sagen, daß bei einer solch relativ kleinen Apparatur alle Stufen, Pumpen usw. in Tassen untergebracht werden können, so daß Leckageverluste weitgehend vermieden werden könnten. Trotzdem war dieser für den Betrieb besonders wichtige Faktor noch zu unsicher, um im Rahmen des AT-244-Verfahrens eine Silberwäsche zu erstellen, zumal Planung und Bau der AT-244-Anlage schon soweit fortgeschritten war, daß für weitere halbtechnische Versuche zur Klärung obiger Frage ausreichende Zeit nicht mehr zur Verfügung stand. Die

Versuchsarbeiten wurden daraufhin im Herbst 1942 eingestellt, mit der Aussicht auf Erstellung einer neuen verbesserten halbtechnischen Anlage parallel zum AT-244-Betrieb. Dort wäre es dann möglich,

1. mit dem im Großbetrieb hergestellten Butan-Butylengemisch sowie mit dem richtigen Waschbutan zu arbeiten,
2. die Eigenschaften der Silbernitratlösung im Dauerbetrieb kennenzulernen,
3. die Verluste an Lösung zu erfassen und
4. die maximale Belastbarkeit zu studieren.

Diese wichtigen Versuchspunkte konnten in der bisherigen halbtechnischen Anlage ebenfalls nicht geklärt werden. Vom hiesigen Konstruktionsbüro wurde für die Konstruktion der neu zu erstellenden Versuchsanlage der Vorschlag gemacht, statt der Rührbehälter Turbomischer zu verwenden und das Absitzen durch Zentrifugalkräfte in einer hierzu geeigneten Apparatur zu beschleunigen. Man würde dadurch

1. bessere Emulgierung und
2. schnelleres Absitzen erreichen. Dies bedeutet Verringerung des Silbernitrateinsatzes.

6. Die Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens

Obwohl schon einleitend die Vorteile einer Silberwäsche hinsichtlich des AT-244-Verfahrens kurz angedeutet wurden, sollen jetzt diese mehr quantitativ betrachtet werden. Während bezüglich der Anlagekosten keine Aussagen gemacht werden können, da eine Planung z.Zt. nicht vorliegt, sollen vor allem die zu verdampfenden und wieder zu kondensierenden Butanmengen zur Erzeugung von 1 t Alkylat mit und ohne Silberwäsche betrachtet werden. In Bild 20 ist ein Fließ- und Mengenschema des AT-244-Verfahrens (ohne Isomerisierung) mit Silberwäsche für die Herstellung von 1 t AT-244 aufgezeigt. Ein ähnliches Schema aber ohne Silberwäsche ist im Bericht Dr. Pohl II, Nr. B 360/43 n, vom 6.1.1943, näher erläutert, sodaß sich hier eine eingehende Besprechung erübrigt. Hier soll kurz der Einbau der Silberwäsche und die sich daraus ergebenden Folgen besprochen werden.

Das aus der Dehydrierung kommende, stabilisierte und 22,6 % Butylen enthaltende Butan-Butylen-Gemisch geht flüssig in die Absorption der Silberwäsche und verläßt diese mit einem Butylengehalt von 1,86 %. Nach Zufahren von Frisch-Normalbutan aus der Butanvortrennung und Rücknormalbutan aus dem Sumpf der Normal-Butan-Isobutan-Trennkolonne der Alkylierung gehen die vereinigten Normalbutane in die Dehydrierung mit einem Olefingehalt von 2,4 %. Hier soll gesagt werden, daß eine Silberwäsche mit unstabiliertem Butan-Butylengemisch nicht möglich ist, da die Silberlösung überraschenderweise durch den Wasserstoff merkbar reduziert wird und zu Silberausscheidungen führt. Das von der Silberlösung aufgenommene Butylen wird nun in der Desorption vom Rückisobutan aus dem Kopf der n-Butan-Isobutan-Kolonne und aus dem Sumpf der Isobutan-Propan-Kolonne sowie je nach Bedarf mit Teilen des Kühlbutans aus der Alkylierung desorbiert und der Alkylierung zugeführt. Im Kühlbutan haben wir einen mehr als ausreichenden Waschbutanvorrat. Allerdings wird es notwendig sein, den Waschbutananteil aus dem Kühlbutan vorher mit Lauge oder Wasser SO₂-frei zu waschen,

350000223

Nach früheren Untersuchungen ist die Wassermenge im Butan, die bei 00 mit 50 %iger Silbernitratlösung im Gleichgewicht steht, so gering, daß eine Trocknung des Waschbutan-Butylengemisches vor Eingehen in die Alkylierung nicht nötig ist, vorausgesetzt daß für genügende Absatzeit des Butans zum Absitzen emulgierter Lösungströpfchen gesorgt ist.

Will man nun die zu verdampfenden Butanmengen bei der Fahrweise des AT-244-Verfahrens mit und ohne Silberwäsche vergleichen, so ist es notwendig, die erforderlichen Reinheitsgrade der Destillate und die sich daraus ergebenden Rücklaufverhältnisse zu berücksichtigen. In der folgenden Tabelle ist eine Gegenüberstellung dieser Verhältnisse wiedergegeben. Gleiche Produktqualität wird vorausgesetzt.

Tabelle

Gegenüberstellung der Destillatmengen, deren notwendige Reinheitsgrade, deren Rücklaufverhältnisse und der insges. zu verdampfenden Butanmengen für die Herstellung von 1 t AT-244 mit und ohne Silberwäsche

| | Butan Vortrennkol. | | Alkylat-Butan-Kolonne | | n-Butan - 1-Butan Kolonne | |
|-----------------------------------|--------------------|---------------|-----------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| | ohne Ag-Wäsche | mit Ag-Wäsche | ohne Ag-Wäsche | mit Ag-Wäsche | ohne Ag-Wäsche | mit Ag-Wäsche |
| Destillatmenge i.to. | 0,668 | 0,695 | 4,57 | 4,05 | 2,918 | 0,552 |
| Reinheitsgrad | 85 %ig | 73 %ig | frei v. höh. | CS u. K.W. | 85 %ig | 71,7 % |
| Rücklaufverhältnis | 1 : 9 | 1 : 3,5 | 1 : 0,4 | 1 : 0,4 | 1 : 5 | 1 : 2 |
| Zu verdampfenden Butanmenge in to | 6,6 | 3,125 | 6,4 | 5,67 | 14,618 | 1,662 |

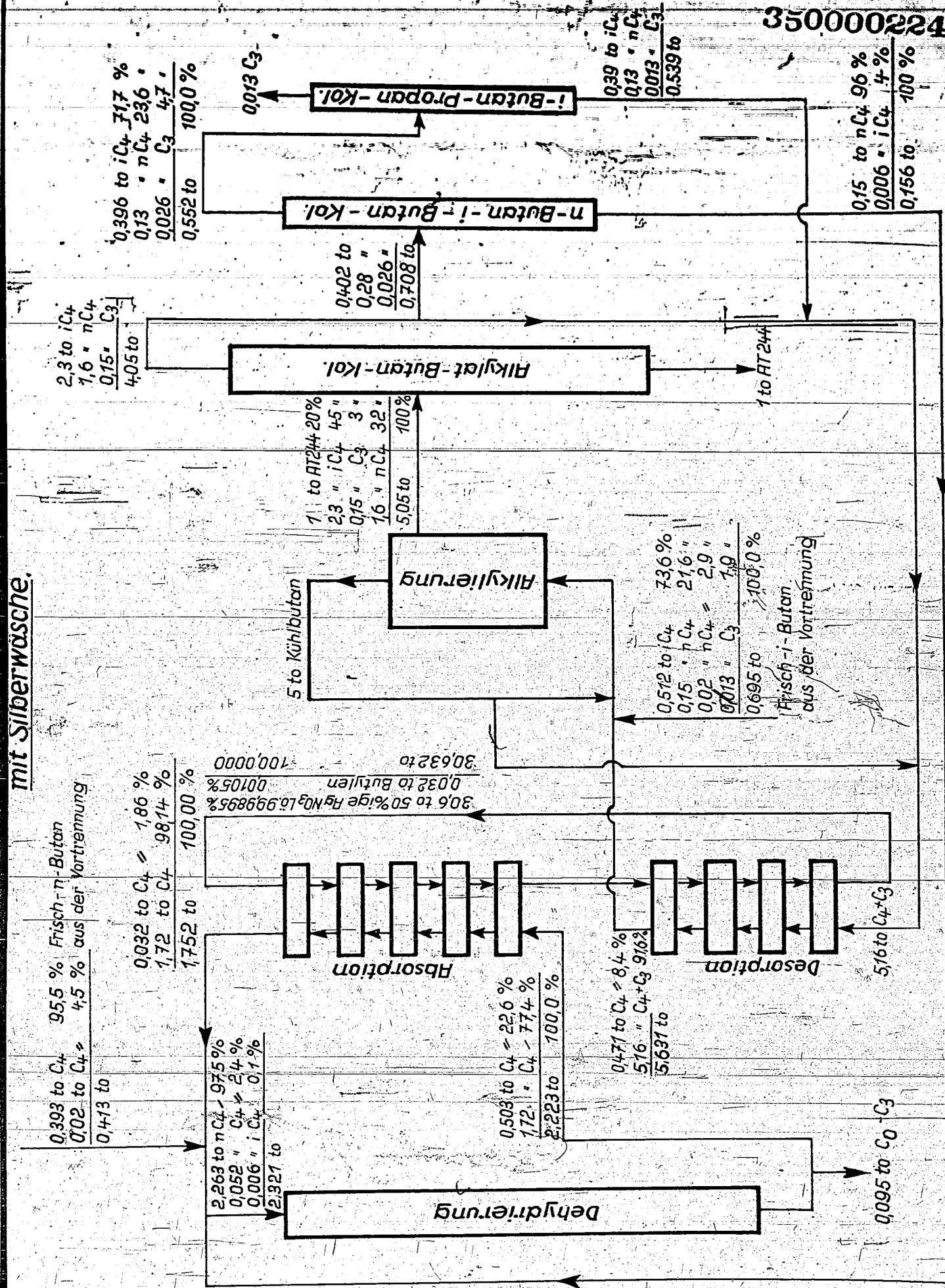
Ohne Silberwäsche sind insges. 27,6 to Butan mit Silberwäsche 10,457 to Butan je to AT-244 zu verdampfen. Die Silberwäsche bringt also eine Einsparung an Energie je to AT-244 die notwendig ist, um 17,14 to Butan zu verdampfen und wieder zu kondensieren.

Kurz behandelt werden soll noch die Frage nach dem Verbleib und dem Einfluß des bei der Dehydrierung neben dem Butylen in einer Menge von ca. 0,6 % bez. auf das Gesamt-Butan-Butylengemisch stehenden Butadiens. Butadien wird, ohne wie bei der Kupferlauge einen Niederschlag zu bilden, von der Silbernitratlösung aufgenommen. Die Aufnahmefähigkeit entspricht ungefähr der des Butylens. (Genaue Gleichgewichtskurven liegen zurzeit noch nicht vor). Wichtig ist, daß Butadien ebenso wie die Butylene mit Butan desorbiert werden kann, sodaß Komplikationen durch Verbleib des Butadiens in der Silbernitratlösung nicht zu erwarten sind.

C. Zusammenfassung:

Es wird gezeigt, daß sich unter den für die Olefin-Paraffintrennung infragekommenden Metallsalzlösungen eine 50-%ige Silbernitratlösung durch gute Aufnahmefähigkeit an allen niedrigen aliphatischen Olefinen auszeichnet. Ein Vergleich der Aufnahmefähigkeit der

350000224



Silbernitratlösung mit der Kupronitrat-Athanolaminlange an Hand von Gleichgewichtskurven ergibt die allgemeinere Bedeutung der Silbernitratlösung für die Olefin-Paraffintrennung. Hinsichtlich der Gewinnung konz. Butylens aus durch Butan-Dehydrierung gewonnenen Butan-Butylen-Gemischen werden eingehende Gleichgewichtsstudien sowie Studien der Aufnahmegeschwindigkeit in reiner Flüssigphase im statischen und strömenden System durchgeführt. Ebenso werden Versuche zur Desorption der Butylen beladenen Silbernitratlösung mit Isobutan durchgeführt, deren Ergebnisse die besonders wirtschaftliche Durchführung einer Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens ergeben. Die aufgrund der mitgeteilten Berechnungen einer stufenweisen, vollkommen isotherm arbeitenden Gegenstromsilberwäsche erstellten halotechnischen Anlage in Me 52 zeigt prinzipiell die Durchführbarkeit der dort aufgezeigten Arbeitsweise. Zum Schluß wird eine quantitative Betrachtung der Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens anhand eines Fließ- und Mengenschemas durchgeführt. Ein Vergleich des AT-244-Verfahrens mit Silberwäsche gegenüber dem AT-244-Verfahren ohne Silberwäsche zeigt zugunsten des ersteren eine Einsparung an Energie, die zum Verdampfen von rund 17 to Butan je to Alkylat nötig ist.

D. Patentlage:

Grundsätzliche Schutzrechte konnten auf dem vorliegenden Gebiete nicht mehr erworben werden. Hinsichtlich der Durchführung der Silberwäsche in reiner Flüssigphase, sowie die Desorption der butylenbeladenen AgNO₃-Lösung mit Isobutan im Rahmen des AT-244-Verfahrens gelang es, ein Patent zu erhalten, welches in der O.Z. 12 864 vom 3.7.41 näher beschrieben ist.

Obige Arbeit wurden im hiesigen Versuchslaboratorium unter Leitung von Herrn Dir. Dr. Herold in der Gruppe von Herrn Dr. Kaufmann durchgeführt. Zu besonderem Dank sind wir Herrn OI. Keinke und Herrn DI. Weidmann verpflichtet.

Ø Herrn Dir. Dr. Bütefisch
 " Dir. Dr. Strombeck
 Herren Dir. Dr. Giesen/Dr. Hanisch
 Herrn Dir. Dr. Schunk
 " Dir. Dr. Herold
 Herren OI. Keinke/Dr. Orlicek
 AWP 2 x
 " Dr. Kaufmann/Dr. Nowotny
 Herrn Dr. Wietzel
 " Dr. Ringer
 " Dr. Pohl



Pohl

3042-36

Dr. Gessner

Die katalytische Dehydrierung von
Propan zu Propen

3042

360000227

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.447/44

Leuna Werke, den 16.3.1944

Dr. Nowotny

Die katalytische Dehydrierung von Propan zu Propen

Nt.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| A. Einleitung | 3 |
| B. Hauptteil | 3 |
| I. Physikalisch-chemische Voraussetzungen | 3 |
| 1. Die Wärmetönung | 3 |
| 2. Das Gleichgewicht | 3 |
| II. Kleinversuche | 3 |
| 1. Apparatur | 3 |
| 2. Reaktionsbedingungen | 4 |
| a) Die Temperatur | 4 |
| b) Der Druck | 4 |
| c) Der Katalysator | 4 |
| d) Die Ofenbelastung | 4 |
| e) Die Länge der Fahrperiode | 5 |
| f) Beschaffenheit des Ofeneingangsproduktes | 5 |
| 3. Ergebnisse der Propan-Dehydrierung im Kleinversuch | 5 |
| III. Halbtechnische Versuche | 7 |
| C. Zusammenfassung | 10 |

A. Einleitung

Propen gewinnt in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung als Ausgangsstoff für organische Großprodukte wie z.B. Diisopropyläther, Glycerin u.a.

Zur Herstellung von Propen stehen vor allem zwei Verfahren zur Verfügung und zwar die Dehydratisierung von Normal- und Isopropylalkohol und die Chlorierung von Propan mit nachfolgender HCl-Abspaltung.

Auf Grund der erzielten Fortschritte und Erfahrungen bei der n-Butan-Dehydrierung, vor allem auch im technischen Betrieb, versuchten wir auch die Dehydrierung von Propan zu einem technischen Verfahren auszugestalten, da uns die katalytische Dehydrierung doch vorteilhafter zu sein schien als der Weg über das chlorierte Propan. Dabei war es möglich, die bei der Butandehydrierung gewonnenen Erkenntnisse weitgehendst auf die Propandehydrierung zu übertragen.

B. HauptteilI. Physikalisch-chemische Voraussetzungen1. Die Wärmetönung

Die Reaktion ist stark endotherm. Aus den Heizwerten errechnet sich für die Dehydrierung von Propan eine Wärmetönung von -32 bis -33 Cal/Mol, welcher Wert in demselben Bereich liegt, wie bei der Butan-Dehydrierung, so daß in Bezug auf die Ausgestaltung der Reaktionsräume und die Temperaturführung das gleiche wie für die Butandehydrierung gilt.

2. Das Gleichgewicht

Aus der Lage des berechneten Gleichgewichtes¹⁾ ergibt sich für die Propandehydrierung bei 550° ein theoretischer Höchstumsatz von ca. 27 - 29 %. Das sind ca. 5 - 7 % weniger als für das Mittel der Reaktion $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 (1 \text{ und } 2) + \text{H}_2$. Mit steigender Temperatur verschiebt sich auch hier das Gleichgewicht schnell zu Gunsten des Olefins, um bei 600° schon bei einem Umsatz von ca. 43 % zu liegen.

II. Kleinversuche1. Apparatur

Die Versuche zur Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen und zur Ausprüfung der Katalysatoren wurden in elektrisch beheizten Quarzrohren von 1 m Länge und 15 mm Durchmesser durchgeführt. Das Kontaktvolumen betrug 25 ccm. Die Temperatur wurde an drei Meßstellen innerhalb der Kontaktschicht gemessen und möglichst über den ganzen Kontakt konstant gehalten. Das Ausgangsgas wurde zur Entfernung letzter Spuren von Ole-

¹⁾ Ind. Engng. Chem.: 54, 54 (1933) und 29, 1260 (1937)

finen mit Phosphor-Schwefelsäure gewaschen und mit Atakali und CaCl_2 getrocknet. Im Ofenausgangsgas wurden durch stündliche Punktanalysen laufend die Gesamtolefine bestimmt, aus deren Wert in Vol.% der Umsatz durch Multiplikation mit einem theoretischen Volumzunahmefaktor $\left(\frac{100}{100\text{-Gesamtölefine}}\right)$ ermittelt wurde. Die Ausbeuten wurden an Hand von Stockanalysen bestimmt und beziehen sich auf Volumina umgesetztes Propan. Außerdem wurde der entstandene H_2 durch einen Wärmeleitfähigkeitsmesser laufend registriert.

2. Reaktionsbedingungen

a) Die Temperatur

Um zu befriedigenden Umsätzen zu kommen, muß, unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Gleichgewichtsbedingungen, die Propandehydrierung bei um ca. $10 - 20^\circ$ höheren Temperaturen als die Butandehydrierung gefahren werden, was infolge der höheren thermischen Stabilität des Propanes ohne größere Ausbeuteverluste möglich war. Demnach liegt die optimale Reaktionstemperatur bei $560 - 600^\circ\text{C}$. Wegen der Temperaturempfindlichkeit der Katalysatoren und der dadurch bedingten Temperaturführung bei Reaktion und Regeneration gelten die gleichen Überlegungen und Folgerungen wie für die Butandehydrierung.²⁾

b) Der Druck

Da bei der H_2 -Abspaltung Volumvermehrung eintritt, verläuft die Reaktion umso besser, je tiefer der Druck gehalten wird. Aus technischen Gründen wird man aber Normaldruck nicht unterschreiten.

c) Der Katalysator

Vergleichende Versuche der C_3 - und C_4 -Dehydrierung ergaben bisher in katalytischer Beziehung eine vollkommene Parallelität. Kontakte, die sich für Butan am geeignetsten erwiesen, sind es auch für Propan und umgekehrt. Aus diesem Grunde wurden unter Verzicht auf eine spezielle Kontaktentwicklung für Propan die Kontakte aus der C_4 -Dehydrierung übernommen. Zur Zeit wird daher der AT-Kontakt bestehend aus 90 % Tonerde (90 % AT + 10 % RT), 8 % Cr_2O_3 und 2 % K_2O verwendet, und es ist anzunehmen, daß auch in Zukunft Verbesserungen an diesem Kontakt im Hinblick auf das AT-Verfahren sich auch für die C_3 -Dehydrierung günstig auswirken werden.

d) Die Ofenbelastung

Der günstigste Belastungsbereich liegt zwischen 500 und 1000 Gasvolumina (Normalbedingung) je Kontakt-Vol. und Stunde. Nach unten ist die Belastung durch die damit allzu groß werdenden Reaktionsräume begrenzt, während Belastungen über 1000 insofern ungünstig sind, als dann zu große Wärmemengen pro Flächeneinheit der Ofenwand der Reaktion zugeführt werden müssen, wodurch zu hohe Wandtemperaturen auftreten, was erfahrungsgemäß zu Ausbeuteverlusten durch Krackung führt. Außerdem sinkt mit der Verkürzung der Verweilzeit der Umsatz dann sehr schnell. Die Wahl der Belastung zwischen 500 und 1000 hängt von dem gewünschten Umsatz bzw. der Kontaktqualität ab.

²⁾ Butan-(Propan)-Dehydrierung im Röhrenofen über festangeordnetem Kontakt B. 400/43 vom 2.7.1943.

e) Die Länge der Fahrperiode

Bei den hohen Reaktionstemperaturen ist es unvermeidbar, daß der Kontakt infolge C-Abscheidung schon nach wenigen Stunden abklingt, so daß er dauernd durch Abbrennen des abgeschiedenen C wiederbelebt werden muß. Da die C-Abscheidung im wesentlichen eine Funktion der Fahrtemperatur ist, so hängt auch die Länge der Fahrperioden bis zur nächsten Regeneration von der Fahrtemperatur ab. Bis zu 560° können Perioden von 6 - 8 Stunden, bei 560° solche von 4 - 6 Stunden gefahren werden, ohne daß der Umsatz allzu tief gegenüber dem Maximum am Anfang der Periode absinkt.

f) Beschaffenheit des Ofeneingangsproduktes

Während sich niedere Kohlenwasserstoffe als C_3 praktisch wie Inerte verhalten, muß die Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe nach Möglichkeit vermieden werden, da sie Veranlassung zu erhöhter C-Abscheidung geben. 1 - 2 % C_4 wirken sich noch nicht merklich ungünstig aus. Eine Hauptforderung an das Ausgangspropan besteht in Bezug auf weitestgehende Trockenheit, da schon geringe Mengen Wasserdampf den Umsatz deutlich erniedrigen. Über 0,02 - 0,03 Gew.% Wasser dürfen im Ausgangsgas nicht vorhanden sein.

Auf Grund der Wasserdampf- und Temperatur-Empfindlichkeit des Kontaktes ergibt sich hier wie bei der C_4 -Dehydrierung, nur noch in verstärktem Maße, die Notwendigkeit, die Festbettfahrweise anzuwenden, da beim Schleusen zu niedrige Umsätze und Ausbeuten erzielt würden. (B.400/43).

3. Ergebnisse der Propan-Dehydrierung im Kleinversuch (alle Zahlenangaben bedeuten Vol.%)

Versuch 1: Mit dem AT-Betriebskontakt 6448 aus der Produktionsanlage wurde bei 580° , 1000-facher Belastung und einer Periodenlänge von 4 Stunden über 850 reine Dehydrierstunden folgendes Ergebnis erreicht.

| | % Umsatz | Ausbeute | C-Abscheidung bezogen auf umgesetztes Propan |
|-----------------|----------|----------|--|
| nach 50 Stunden | 30 | | 1,5 |
| " 200 " | 27 | 92 | 0,9 |
| " 500 " | 23 | 93 | 0,6 |
| " 800 " | 21 | 89 | 0,4 |
| Im Mittel | 22 - 23 | 92 | 0,8 |

Kontaktverbrauch ca. 0,3 Gew.% bezogen auf hergestelltes Propan

Der Versuch zeigt, daß unter den angeführten Reaktionsbedingungen auch schon mit weniger aktiven Kontakten die Propandehydrierung mit günstigen Ergebnissen verläuft. Zum Vergleich sei noch ein weiterer Versuch mit einem allerdings noch nicht reproduzierbaren Spitzenkontakt aus einer Versuchscharge angeführt.

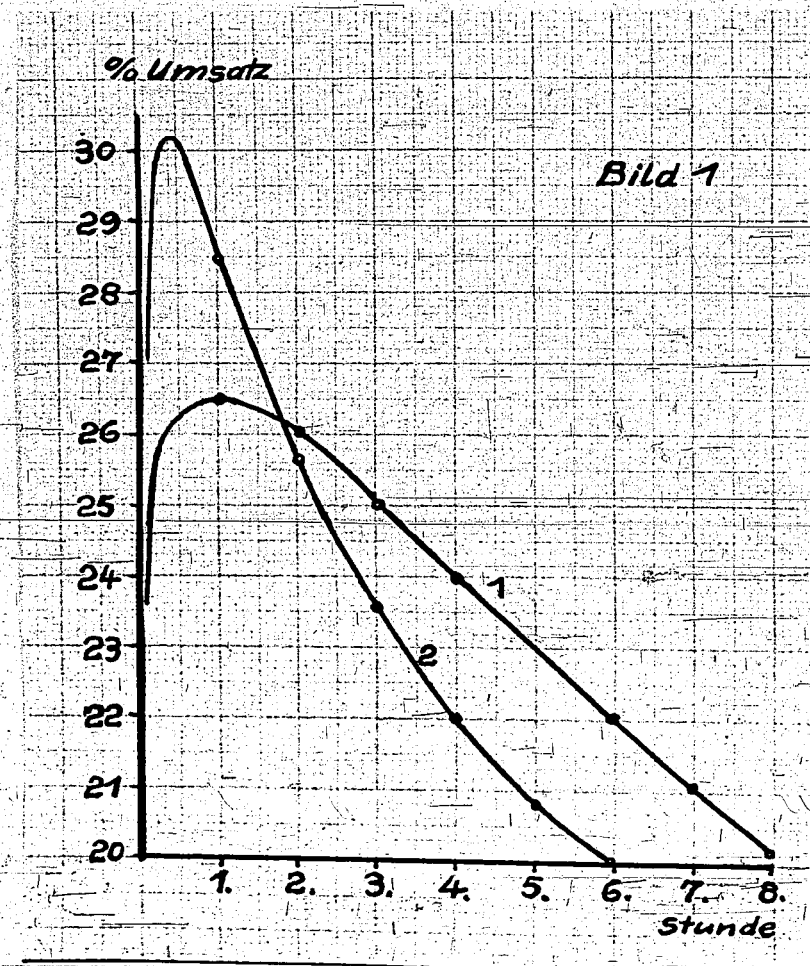
Versuch 2: Kontakt 4548 (Zusammensetzung bis auf 2 % mehr Cr_2O_3 wie 6448). Bis auf die Temperatur, die der Kontaktaktivität entsprechend hier tiefer gehalten werden konnte, wurden die gleichen Bedingungen wie bei Versuch 1 eingehalten.

Ergebnis:

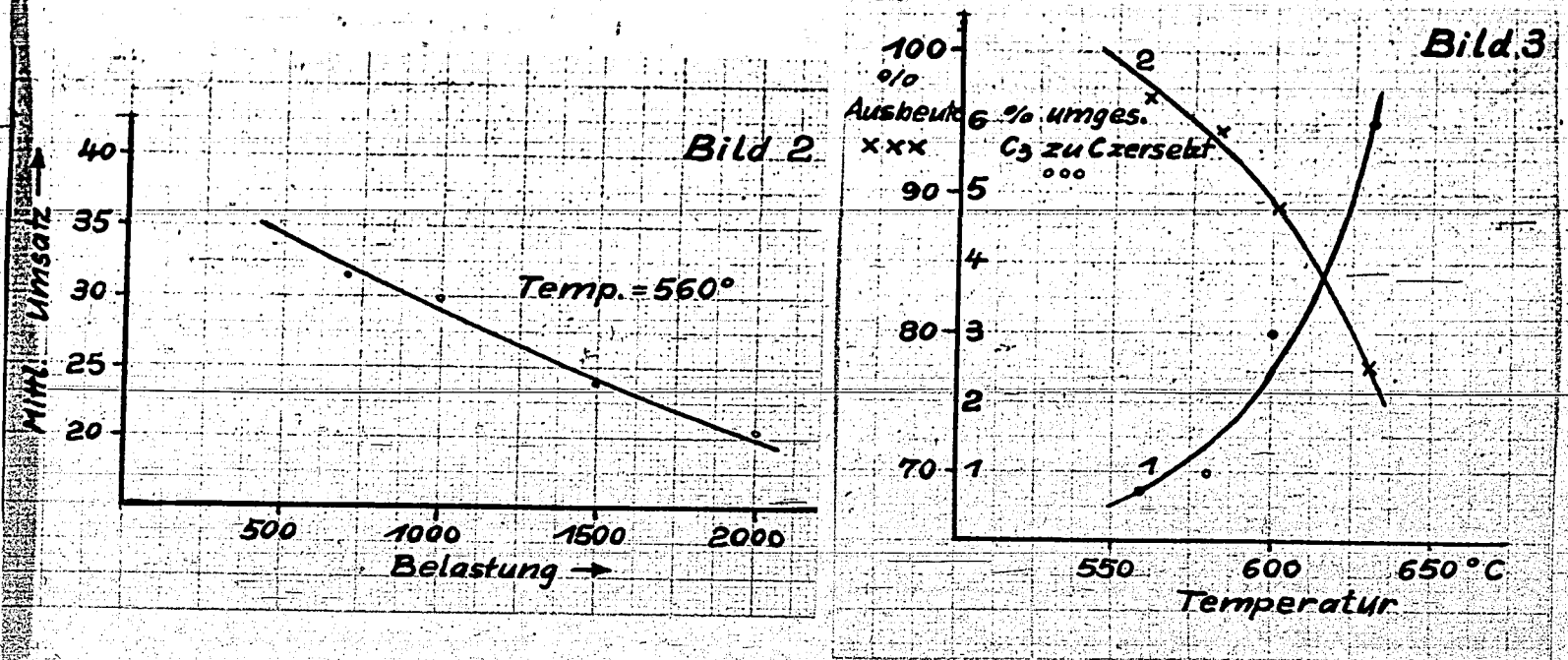
| | 540° | 560° | 570° | 580° | Im Durchschnitt | |
|--------------------------------------|------|---------|------|------|-----------------|--|
| Umsatz | 24 | 30 | 27 | 30 | 28 | Am Ende des Versuches war der Kontakt noch aktiv |
| Ausbeute | 96 | 96 | 96 | 95 | ca. 96 | |
| C-Abscheidung bez. auf unges. Propan | 0,7 | 0,5-0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | |
| Dehydrierstunden | 40 | 204 | 304 | 60 | | |

Die Unterlagen zu den folgenden Bildern, die den Verlauf der Reaktion in Abhängigkeit von den wichtigsten Reaktionsbedingungen zeigen, stammen von Versuchen mit einem Kontakt mittlerer Güte, dessen Aktivität ungefähr zwischen der von 4548 und 6448 liegt. Die Ergebnisse beziehen sich auf eine Periode, nachdem der Kontakt schon einige Zeit gelaufen war.

Bild 1 zeigt den Verlauf des Umsatzes innerhalb einer 8-Stunden-Periode, also in Abhängigkeit von der Zeit. Kurve 1 gibt die angenäherten Verhältnisse bei einem normal gefahrenen Kontakt wieder (allmähliche Temperatursteigerung je nach Umsatz). Kurve 2 zeigt den Umsatzverlauf wie er eintritt, wenn die Temperatur zu schnell erhöht wird. Der Kontakt ist dann zu aktiv und scheidet zu viel C ab, wodurch zumal am Beginn der Periode der Umsatz sehr schnell fällt. Während der einzelnen Perioden war die Temperatur konstant. Die anfängliche Induktionsperiode, die immer auftritt, dürfte auf Spuren von Wasser zurückzuführen sein, die bei der Regeneration und bei der Reduktion des von der Regeneration her in höherer Oxydationsstufe befindlichen Chrom-Oxyds im Kontakt entstehen.



Die Abhängigkeit des mittleren Umsatzes von der Belastung zeigt Bild 2, während Bild 3 die Ausbeute (Kurve 1) und die C-Abscheidung (Kurve 2) als Funktion der Fahrtemperatur wiedergibt.

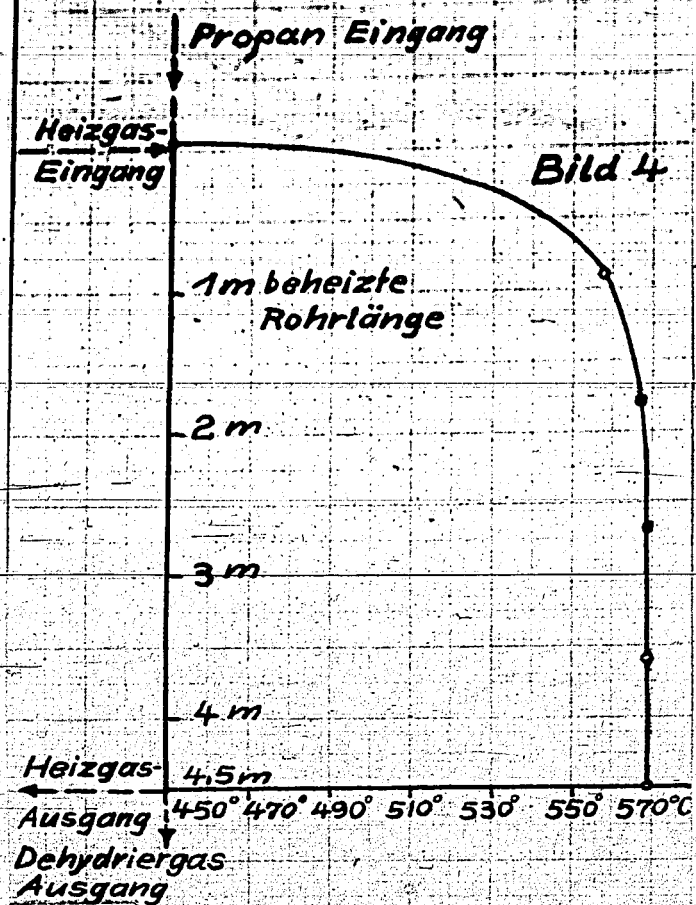


Die folgende Tabelle gibt die auf Grund von Stockanalysen ermittelte Zusammensetzung des Ofenausgangsgases in Volumprozenten bei ca. 22 % Umsatz und 94 % Ausbeute an.

| | |
|---|----------------|
| Eingang = C ₃ H ₈ | über 99 % |
| Ausgang: | |
| H ₂ | = 17,0 % |
| CH ₄ | = 0,2 % |
| C ₂ H ₆ | = 1,0 % |
| C ₂ H ₄ | = 0,5 % |
| C ₃ H ₈ | = 64,3 % |
| C ₃ H ₆ | = 17,0 % |
| | <u>100,0 %</u> |

III. Halbtechnische Versuche

Die halbtechnischen Versuche wurden in einem gasbeheizten Sieromal-8-Rohr von 70 mm lichter Weite und 4,5 m beheizter Länge mit feststehendem Kontakt durchgeführt. Die Temperatur wurde außer im Heizgas noch an 6 Meßstellen innerhalb der Kontaktschicht gemessen. Die Temperatur hatte vom Ofeneingang zum Ausgang steigenden Verlauf. Als jeweilige Reaktionstemperatur wurde die Stelle höchster Temperatur in der Kontaktschicht bezeichnet. Aus Bild 4 geht der Temperaturverlauf innerhalb der Kontaktschicht bei "570° Reaktionstemperatur" während der Reaktion hervor. Produkt und Heizgas wurden im geraden Durchgang gefahren. Das Propan wurde in einem Schlangenvorheizer (gasbeheizt) auf Temperatur gebracht. Auf dem verhältnismäßig langen Weg vom Vorheizer zum



Ofen waren die Wärmeverluste aber so groß, daß die Ofeneingangstemperatur nur 450 - 460° betrug, so daß das Gas erst am Ende des ersten Drittels der Kontaktschicht auf die eigentliche Reaktionstemperatur kam, wodurch der Kontakt nur sehr schlecht ausgenutzt war. Um klare Verhältnisse zu bekommen, hätten wir das erste Drittel des Ofens, das nicht auf Reaktionstemperatur war, mit inertem Füllmaterial beschicken können. Von dieser Maßnahme sahen wir aber ab, da diese Versuche im Anschluß an Schleusversuche mit n-Butan durchgeführt wurden, bei denen notwendigerweise das ganze Rohr mit Kontakt beaufschlagt ist, um die Versuchsergebnisse besser miteinander vergleichen zu können. Außerdem erreichten wir mit dieser Anordnung eine bessere Angleichung an den technischen Betrieb. Das Kontaktvolumen betrug 15,0 l. Das verwendete Propan stammt selbst durch Destillation von C₄ befreit, zum anderen Teil wurde es aus der Hydrierung bezogen und ebenfalls selbst mit H₂SO₄ olefinfrei gewaschen und nachträglich destilliert. Eine besondere Trocknung des Propanes war nicht erforderlich, da beim Destillieren das als Pseudoazeotrop übergehende Propan-H₂O-Gemisch als Vorlauf abgenommen wurde.

Als Kontakt wurde der auch im Versuch 1 verwendete Betriebskontakt 6448 eingesetzt. Folgende Reaktionsbedingungen wurden eingehalten: Temperatur von 560° ansteigend je nach Umsatz, Durchsatz 12 m³ Propan pro Stunde, entsprechend einer 800-fachen Belastung. Länge der Fahrperiode 6 - 8 Stunden.

Ergebnis:

| | 560° | 570° | 580° | Im Durchschnitt |
|----------------------------|------|------|------|---------------------|
| Umsatz | 23,5 | 22,0 | 22 | 22,0 |
| Ausbeute | 91,5 | 92 | 91 | 91,0 |
| C-Abscheidung | 2,0 | 2,5 | 3 | 3,0 |
| Dehydrierstunden | 189 | 43 | 130 | Gesamtstunden 362,0 |
| Ø Periodenlänge in Stunden | 8 | 6 | 6 | |

Eine zeitweise Zurücknahme der Belastung auf 600 hatte eine Umsatzsteigerung um 5 % zur Folge. Am Ende des Versuches war der Kontakt noch aktiv.

Im Vergleich zu dem oben aufgeführten Versuch 1 (vergl. Abschnitt Kleinversuche), der mit dem gleichen Kontakt gefahren wurde, fällt hier die höhere C-Abscheidung, die niedrigere Ausbeute und der etwas geringere Umsatz (bei niedriger Belastung) auf. Die niedrigere Ausbeute ist auf die, bei einem Rohr größeren Durchmessers auftretenden höheren Wandtemperaturen zurückzuführen, die auch für die höhere C-Abscheidung verantwortlich sind, wobei auch der Einfluß des Ofenmaterials eine gewisse Rolle spielen wird. Der niedrigere Umsatz erklärt sich aus der schon oben erwähnten tiefen Eingangstemperatur, wodurch eigentlich nur ca. 2/3 des Kontaktes voll ausgenutzt waren.

Am Anfang des Versuches konnten, wie aus der Tabelle hervorgeht, 8-Stunden-Perioden gefahren werden, die dann durch die höher werdende C-Abscheidung, bedingt durch die Temperatursteigerung, auf 6 Stunden verkürzt werden mußten, um den Umsatz halten zu können.

Die Regeneration wurde drucklos mit Luft-N₂-Gemisch so durchgeführt, daß die Regenerationstemperatur in keinem Falle über die Temperatur der vorausgegangenen Kontaktperiode stieg. Es wurden 30 m³ Blasegas pro Stunde im geraden Durchgang gefahren. (Druck vor Ofen = 3,3 - 3,5, hinter Ofen = 1 ata, Druckverlust 2,3 - 2,5 Atm.) Vor der Regeneration wurde die Ofentemperatur auf 470° (im Kontakt) erniedrigt. Der O₂-Gehalt im Blasegas betrug während der ersten beiden Drittel des Versuches 2 % und wurde während der ganzen Regeneration konstant gehalten. Während der letzten 100 Dehydrierstunden konnten infolge der höheren C-Abscheidung nur noch 1 - 1,5 % O₂ im Blasegas aufrecht erhalten werden, um die zulässigen Temperaturen nicht zu überschreiten. Gegen Ende der Regeneration wurde der O₂ dann auf 2 % erhöht. Nach Beendigung der Regeneration wurde der Ofen unter Aufrechterhaltung der Blasegasströmung (2 % O₂) wieder auf die Temperatur der folgenden Kontaktperiode aufgehitzt, um eine völlige Durchregeneration des Kontaktes zu gewährleisten, was im Interesse eines optimalen Umsatzes erforderlich ist. Das Verhältnis der Zeiten von Umsatz zu Blasen (mit Aufheizung) betrug 2 : 1.

Da in der AT-Anlage jetzt zu wenig Propan anfällt und das Propan aus der Hydrierung wegen Arbeitskräftemangel nicht mehr gereinigt werden kann, mußten die halbertechnischen Versuche hier eine vorläufige Unterbrechung erfahren. Das Sieromal-8-Rohr zeigt nach Ablauf des Versuches keine Schädigung.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß die Dehydrierung von Propan unter fast denselben Reaktionsbedingungen und mit ungefähr dem gleichen Ergebnis verläuft wie die Butandehydrierung. Die Ausbeute liegt um 2 - 3 %

höher, der Umsatz um 4 - 5 % tiefer. Für die technische Ausgestaltung sind daher für beide Verfahren dieselben Gesichtspunkte maßgebend, mit dem einzigen Unterschied, daß im Interesse eines ausreichenden Umsatzes bei der Propandehydrierung praktisch nur das Festbettverfahren in Frage kommt. Eine Vereinfachung in technischer Beziehung dürfte bei der Propandehydrierung der Umstand bedeuten, daß Propan-Propen im Gegensatz zu Butan und den Butenen auch durch Rektifikation zu trennen sind, wobei das Propen als Kopfprodukt übergeht, aus welchem Grunde auch der etwas niedrigere Umsatz in Kauf genommen werden kann.

Bei der Beurteilung der obigen Resultate muß man berücksichtigen, daß die verwendeten Kontaktmassen ausschließlich für die Schleusfahrweise hergestellt waren. Bei ihrer Herstellung mußte neben der Aktivität vor allem auf eine gute Verformbarkeit der Kontaktmasse und hohe Abriebfestigkeit hingearbeitet werden. Beim Festbettverfahren kommt es aber hauptsächlich auf die Aktivität des Kontaktes an. Seine Form spielt keine nennenswerte Rolle und an die Festigkeit werden keine erhöhten Ansprüche gestellt. Dadurch würde die Herstellung des Kontaktes bedeutend vereinfacht und es müßte dann leichter und schneller möglich sein, seine Aktivität zu steigern.

C. Zusammenfassung

An Hand von in laboratoriumsmäßigem und halbertechnischem Maßstab durchgeführten Versuchen zur Propan-Dehydrierung wird gezeigt, daß zwischen dieser und der Dehydrierung von Butan sowohl in Bezug auf die Reaktionsbedingungen als auch in Bezug auf die Katalysatoren weitgehende Parallelität besteht. Aus den erzielten Ergebnissen geht hervor, daß nun auch die Dehydrierung von Propan technisch durchführbar ist. Der von uns in letzter Zeit (B.400/43 v. 2.7.43) für Butan-Dehydrierung vorgeschlagene Arbeitsweise im Röhren-Festbettofen ist hier im besonderen Maße der Vorzug zu geben.

Klein

Nowotny

Ø Herrn Dir. Dr. Bütefisch
 Abt. Mineralöl Berlin
 Ammoniaklabor. Oppau
 Herrn Dir. Dr. Strombeck/O. L. Keinke
 Herrn Dir. Dr. Giesen/Dr. Hanisch
 Herrn Dir. Dr. Herold
 A. W. P.
 H. B. S.
 Herrn Dr. Kaufmann
 Herrn Dr. Nowotny

370000237

Eigene Beschilderung

3042-37

18476 Pa

I 76 138 II d/120

Erfinder:
Dr. Kaufmann
Dr. Nroschke

30/4.02

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1. Erfindung des Verfahrens zur Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe im Sinne des Patentanspruches 1.
2. Verfahren zur Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe im Sinne des Patentanspruches 2.
3. Verfahren zur Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe im Sinne des Patentanspruches 3.

Unser Zeichen: O.Z. 14450 Rh/Hö

Ludwigshafen a. Rh., den 2. November 1943.

PATENT
APPLICATION
Dr. H. Kaufmann

Butane Dehydrogenation
Verfahren zur Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Die Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, die z.B. nach der Formel $C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$ verläuft, lässt sich im Laboratorium ohne weiteres mit einfachen Mitteln durchführen. Es ist dabei leicht möglich, die für die endotherme Reaktion notwendige Wärme in den Reaktionsraum, z.B. ein Quarzrohr, einzuführen.

Versucht man nun, diese Umsetzung in grosstechnischem Maßstab durchzuführen, so zeigt sich, dass die Zuführung der nötigen Wärme erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Nach den bei anderen Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen gesammelten Erfahrungen konnte man nicht daran denken, die Wärme wie bei Laboratoriumsvorrichtungen durch die Wand des Reaktionsgefäßes einzuführen. Es waren dabei lästige Zersetzungen des Ausgangsstoffes oder der Produkte durch die zum Einbringen der Wärme erforderliche Überhitzung der Wand oder durch die spezifische Wirkung des Wandmaterials zu erwarten. Um letztere Wirkung auszuschalten, hat man vorgeschlagen, durch Zusätze, wie Schwefelwasserstoff, dafür zu sorgen, dass die innere Gefäßwand mit einem schützenden Überzug versehen wird. Dies hat aber den Nachteil, dass die Produkte durch diese Zusätze in einer Weise verunreinigt werden, dass es sehr umständlicher und kostspieliger Mittel bedarf, um die bei der Weiterverarbeitung störenden Schwefelverbindungen zu entfernen.

Wegen dieser Schwierigkeiten hat man in der Technik bisher die für die Umsetzung notwendige Wärme nicht durch die Gefäßwand, sondern auf anderem Wege in den Reaktionsraum eingebracht. Man bediente sich z.B. ausgemauerter Schachtofen, in denen der Katalysator fest angeordnet war und denen die Wärme durch entsprechendes Erhitzen der Ausgangsgase zugeführt wurde. Die Verwendung einer solchen Vorrichtung hat zwar den Vorteil, dass weder bei der Dehydrie-

nung noch bei der in bestimmten Zeitabständen erforderlichen Regenerierung des Katalysators ein störender Einfluss metallischer Gefässwände auftritt; sie erfordert aber ein verhältnismässig starkes Aufheizen der Ausgangsgase über die Spalttemperatur, was besonders bei der Dehydrierung von Propan und Butan, die Temperaturen bis etwa 600° erfordert, ein so starkes Vorheizen nötig macht, dass Zersetzungen der Ausgangsstoffe unvermeidbar sind. Ausserdem ist es bei diesem Verfahren nicht möglich, die Temperatur im Umsetzungsraum so zu regeln, dass der Katalysator auch an den Stellen, an denen er schon einen nennenswerten Teil seiner Wirksamkeit verloren hat, noch eine genügend rasche Umsetzung bewirkt. Man kann die Temperatur nicht, wie es wünschenswert wäre, mit abnehmen der Wirksamkeit des Katalysators ansteigen lassen, es muss vielmehr in Kauf genommen werden, dass die Temperatur in der Richtung des Gasdurchtritts langsam fällt. Eine wirtschaftliche Ausnutzung des gesamten Katalysators ist also bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

Ein anderer Weg, der über die Schwierigkeiten der Wärmezufuhr bei der Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe hinweghelfen soll, besteht darin, den Katalysator langsam durch den Dehydrierofen zu bewegen und ihn dann ausserhalb des Reaktionsraumes durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen zu regenerieren. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, die eine solche Durchschleusung des Katalysators mit sich bringt, hat das Verfahren den Nachteil, dass der Katalysator auf dem Weg vom Regenerierofen zum Reaktionsgefäss leicht Wasser aus der Luft aufnimmt und, wenn er wieder voll wirksam sein soll, getrocknet werden muss.

Es wurde nun gefunden, dass man gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ihre Mischungen entgegen den bisher bestehenden Vorurteilen in einfacher Weise katalytisch dehydrieren kann und dass dabei erheblich bessere Ausbeuten erzielt werden als bei den bisher in der Technik angewandten Verfahren, wenn man die Ausgangsstoffe bei Temperaturen zwischen 450 und 600° , insbesondere zwischen 500 und 580° , durch von aussen beheizte, mit schwer reduzierbaren Metalloxyden beschickte Rohre leitet und beim Nachlassen der Wirksam-

keit des Katalysators diesen durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert.

Diese Arbeitsweise ermöglicht es im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, die für die Umsetzung notwendige Wärme in solcher Weise zuzuführen, dass der jeweiligen Beschaffenheit des Katalysators entsprochen wird. Die Verwendung rohrförmiger Reaktionsräume gestattet es, innerhalb der einzelnen Betriebsperioden die Temperatur so zu regeln, dass der der Eintrittsstelle zunächst liegende Teil des Katalysators weniger stark erhitzt wird als der an der Austrittsstelle der Gase liegende, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit während der ganzen Periode etwa die gleiche bleibt. Eine solche Temperaturregelung lässt sich dann besonders vorteilhaft durchführen, wenn die Wärme durch ein heisses Gas den Reaktionsrohren zugeführt wird. Man kann dabei durch Einbau von Schikanen in den Heizgasweg und durch zusätzliche Brenner jeden gewünschten Temperaturverlauf einstellen. Durch Anbringen von Leitblechen in den Reaktionsrohren wird für eine gleichmässige Wärmeverteilung in horizontaler Richtung gesorgt.

Während es zweckmässig ist, während der einzelnen Dehydrierperioden die für die verschiedenen Teile des Reaktionsraumes als günstig erkannten Temperaturen unverändert zu lassen, empfiehlt es sich, von Periode zu Periode bei Nachlassen der Wirksamkeit des Katalysators die Temperaturen zu erhöhen.

Die Reaktionsrohre haben zweckmässig eine lichte Weite von etwa 20 bis 150, vorteilhaft 50 bis 100 mm, und eine Länge von höchstens 10 m, vorteilhaft höchstens 5 m. Es hat sich gezeigt, dass bei weiteren und längeren Rohren die Wärmezuführung zum Katalysator erheblich schwieriger ist und Überhitzungen der Ofenwand schwer zu vermeiden sind. Die Rohre werden zweckmässig aus Sonderstählen, z.B. aus Chromstählen, insbesondere siliciumhaltigen, hergestellt.

Nach Betriebsperioden von höchstens etwa 20, vorteilhaft 4 bis 8 Stunden, wird der Katalysator durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert. Die Dehydrierperioden werden so kurz gewählt, dass der Katalysator nur in dem Masse unwirksam wird, dass er durch Regenerieren bei einer nicht oder nicht wesentlich über der Temperatur der vorhergehenden Dehydrierperiode liegenden Temperatur erneuert werden kann. In der Regel ist es

O.Z.14450

- 4 -

zweckmässig, bei tieferer Temperatur zu arbeiten. Als Regenerationsgas dient Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase. Durch Veränderung des Sauerstoffgehalts oder der Strömungsgeschwindigkeit ist es leicht, die gewünschte Temperatur einzustellen. Es ist nicht nötig, bei der Regenerierung des Katalysators den gesamten darauf niedergeschlagenen Kohlenstoff zu verbrennen. Es genügt vielmehr, so weit zu erhitzen, dass auf dem Katalysator noch etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{2}{3}$, vorteilhaft $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$, des abgeschiedenen Kohlenstoffs zurückbleibt. Dieser zurückbleibende Kohlenstoff kann sich über den ganzen Katalysator verteilen oder aber es kann auch so regeneriert werden, dass der Kohlenstoff z.B. vom ersten Drittel oder der ersten Hälfte des Katalysators (in Richtung der Gasströmung) weitgehend abgebrannt wird, während er auf dem übrigen Teil des Katalysators belassen wird.

Das Verfahren kann bei gewöhnlichem, erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Als Katalysatoren, die möglichst wasserfrei sein sollen, dienen schwer reduzierbare Metalloxyde, insbesondere aktive Tonerde, die mit einem oder mehreren katalytisch wirksamen Stoffen aktiviert sind. Man kann auch gleichzeitig verschiedene Katalysatoren dieser Art anwenden und sie in den Reaktionsrohren so anordnen, dass der aktivste sich an der Austrittsstelle der Gase befindet. In diesem Falle erübrigt es sich, die Temperatur im Reaktionsrohr ansteigen zu lassen; sie kann gleich gehalten werden oder sogar in Richtung des Gasstromes abnehmen.

Die grossen Vorteile, die mit Hilfe des neuen Verfahrens erzielt werden, ergeben sich aus folgender Gegenüberstellung. Dehydriert man n-Butan unter Verwendung von Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kaliumoxyd als Katalysator gemäss der Erfindung unter periodischem Wechsel von Dehydrierung und Katalysatorregeneration, wobei man die Temperatur allmählich von 520 bis 560° ansteigen lässt, so erzielt man bei einer gesamten Dehydrierdauer von 550 Stunden einen bis zum Schluss gleichbleibenden Umsatz von 27,5 % und eine Ausbeute an n-Butylen von 85 bis 88 %, bezogen auf das umgesetzte n-Butan.

Arbeitet man dagegen in bekannter Weise unter Durchschleusen des Katalysators unter sonst gleichen Bedingungen, so beträgt der Umsatz schon nach 44 Stunden Betriebszeit nur

noch 15 bis 16 % bei einer Ausbeute an n-Butylen von 80 bis 83 %. Auch die Dehydrierung in einem Schachtofen unter Zuführung von Wärme durch Überhitzen des Ausgangsgases führt zu erheblich schlechteren Ausbeuten, als sie nach der Erfindung erzielt werden. Bei günstigster Temperaturregelung beträgt der Umsatz unter sonst gleichen Bedingungen während 150 Betriebsstunden nur 11 % bei einer Ausbeute an Butylen von 86 %.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder ihrer Mischungen zu Olefinen mit der gleichen Kohlenstoffzahl unter Verwendung schwer reduzierbarer Metalloxyde als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen zwischen 450 und 600° in von aussen beheizten Rohren über fest angeordnete Katalysatoren leitet und beim Nachlassen der Wirksamkeit des Katalysators diesen durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert, wobei die Dehydrierung immer nur so kurze Zeit durchgeführt wird, dass der Katalysator nur in dem Masse unwirksam wird, dass er durch Regenerieren bei einer nicht oder nicht wesentlich über der Temperatur der vorhergehenden Dehydrierperiode liegenden Temperatur erneuert werden kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Dehydrierung die Temperatur des Katalysators in Richtung des Gasdurchgangs ansteigen lässt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Richtung des Gasdurchgangs Katalysatoren mit steigender Aktivität verwendet werden.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederbelebung des Katalysators nur so weit durchgeführt wird, dass nur ein Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffs verbrannt wird.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man mit möglichst wasserfreien Katalysatoren arbeitet.

380000212

3042-38

30/4.02

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 23 Abs. 1 Nr. 1 des Reichsversetzungs-Gesetzes vom 22. März 1939.
2. Weitergabe nur bei bloßem bei Postbeförderung als „Empfänger“ zulässig.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimerem Verschluss.

J 70012 IV d/120
eingereicht am 10.7.41

D.R.P. 1311/43.

Erfinder: Dr. Karol
Dr. Heisinger

Unser Zeichen: O.Z. 12 882

Ludwigshafen a.Rh., den 9. Juli 1941 J/Bl

Patent application - H₂SO₄ Alkylation

Verfahren zur Herstellung wertvoller Treibstoffe.

Es ist bekannt, dass man hochwertige gesättigte Kohlenwasserstoffe erhält, die insbesondere als hochklopffeste Motortreibstoffe verwendet werden können, wenn man niedrigmolekulare gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens einem tertiären Kohlenstoffatom unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen von etwa -10 bis + 30° in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure auf niedrigmolekulare Olefine einwirken lässt. Hierbei findet eine Alkylierung statt, die gewöhnlich in der Anlagerung von einem Molekül Olefin an ein Molekül Isoparaffin besteht. Die bekannteste und zurzeit wichtigste Umsetzung dieser Art ist die Verkettung von einem Molekül Isobutan mit einem Molekül Isobutylene oder n-Butylene unter Bildung von einem Molekül Isooktan.

Die technische Durchführung dieser Umsetzung bietet jedoch Schwierigkeiten, weil die meisten technischen Ausgangsgase, die für die Umsetzung in grösserem Masstabe in Betracht kommen, ausser Olefinen und Isoparaffinen noch erhebliche Mengen normaler Paraffinkohlenwasserstoffe enthalten, die an der Umsetzung nicht teilnehmen und

die

die Behandlung nur erschweren, da sie durch die ganze Anlage geschleppt werden müssen und ausserdem den Grad der gewünschten Umsetzung verringern. Ihre vorherige Abtrennung durch Destillation ist sehr schwierig, da ihre Siedetemperaturen sehr nahe bei denjenigen der Olefine mit gleicher Kohlenstoffatomzahl liegen oder sogar (wie im Falle des n-Butans und des β -Butylens) damit zusammenfallen.

Es wurde nun gefunden, dass man auch olefinhaltige Ausgangsgase mit erheblichem Gehalt an normalen Paraffinkohlenwasserstoffen verwenden kann, wenn man sie mit etwa 80 bis 90 %iger, vorzugsweise 86 bis 88 %iger, Schwefelsäure in der Weise extrahiert, dass sich aus den Olefinen und der Schwefelsäure neben Monoestern Diester bilden, ausserdem die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe in flüssiger Form mit der Säure in Berührung bringt, und nach Abtrennen der kohlenwasserstoffhaltigen Schicht, die die Diester gelöst enthält, und Verdampfen der Kohlenwasserstoffe aus dieser Schicht die zurückbleibenden Diester mit Isoparaffinen umsetzt. Am besten behandelt man die Ausgangsgemische der Olefine mit den normalen Paraffinkohlenwasserstoffen in flüssiger Form mit der Säure. Man kann sowohl von Gasen ausgehen, die nur aus Olefinen und normalen Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen, als auch von solchen, die daneben noch Isoparaffine enthalten. Im letzten Fall leitet man die normale Paraffinkohlenwasserstoffe und Isoparaffine enthaltenden Dämpfe, die bei der Verdampfung der die Diester enthaltenden Schicht erhalten werden, zweckmässig in eine Fraktionierkolonne, in der die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe kondensiert werden; die Isoparaffine ziehen dampfförmig ab und können

können anschliessend mit dem Schwefelsäurediester umgesetzt werden.

Um die Bildung der Diester zu erzielen, führt man die Behandlung der olefinhaltigen Gase mit der Schwefelsäure bei möglichst tiefen, nicht über etwa 5° liegenden Temperaturen aus. Die Diesterbildung wird ferner durch Anwendung grosser Olefinmengen im Vergleich zur Schwefelsäure begünstigt. Vorteilhaft liegen die Olefine in einer Menge vor, die zur Schwefelsäuremenge im molaren Verhältnis 2 : 1, besser noch höher, bis zu etwa 5 : 1 steht.

Bei der geschilderten Arbeitsweise lösen die verflüssigten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe die gebildeten Diester aus der Schwefelsäure heraus; sie besitzen ein genügendes Lösungsvermögen für die Diester. Auf diese Weise kann man sehr einfach durch ununterbrochenes Zuführen der verflüssigten Ausgangsgase und durch Entgegenführen der Schwefelsäure fortlaufend die gebildeten Diester abtrennen und anschliessend mit Isoparaffinen umsetzen.

Man kann auch in der Weise arbeiten, dass man das Ausgangsgemisch mit einer unterschüssigen Menge Säure behandelt, wobei dann die Diester sich in einem Gemisch der verflüssigten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe mit den nicht umgesetzten Olefinen lösen. Eine solche Arbeitsweise kann z.B. bei Verwendung eines sehr olefinreichen Ausgangsgemisches in Betracht kommen. Man kann in diesem Fall aber auch mit einer ausreichenden Säuremenge arbeiten und, wenn die vorhan-

dene

denen Paraffinkohlenwasserstoffe für die Aufnahme der Diester nicht ausreichen sollten, weitere Mengen Paraffinkohlenwasserstoffe zusetzen

Die verflüssigten Ausgangsgase werden zweckmässig in mehreren hintereinandergeschalteten Gefässen mit im Kreislauf geführter Schwefelsäure von zunehmend höherer Konzentration in Berührung gebracht. Die aus dem ersten Extraktionsgefäss austretende Säure mit der schwächsten Konzentration kann dadurch wieder aufkonzentriert werden, dass man sie mit der aus der Alkylierung kommenden hochkonzentrierten oder mit einer Säure vermischt, die durch Wiederauffrischen eines Teils der verbrauchten Säure erhalten wurde. Vor diesem Wiederauffrischen gewinnt man zweckmässig das als Schwefelsäuremonoester gebundene Olefin, z.B. durch Polymerisation bei erhöhter Temperatur oder durch Verseifen zum entsprechenden Alkohol.

Die von den Olefinen und gegebenenfalls auch von Isoparaffinen abgetrennten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe können durch Isomerisieren in Isoparaffine übergeführt und dann zur Umsetzung mit den erwähnten Diestern verwendet werden.

Eine zweckmässige Ausführungsform des Verfahrens wird im folgenden Beispiel an Hand der beiliegenden schematischen Zeichnung erläutert:

Beispiel:

Die aus der Entspannung einer Druckhydrierungsanlage abgetrennte Butanfraktion wird in einer Destillierkolonne 1 in n-Butan und Isobutan zerlegt. Das n-Butan führt man durch die Leitung 2 in eine

Dehydrieranlage

Dehydrieranlage 3, in der es in an sich bekannter Weise teilweise zu n-Butylen dehydriert wird. Man erhält hierbei ein Spaltgas mit 53,9 % n-Butan, 17,6 % n-Butylen, 20,8 % Wasserstoff, 4,3 % C₁- bis C₃- Kohlenwasserstoffen und 3,4 % Restgasen (O₂, CO, N₂). Dieses Gas führt man nun durch die Leitung 4 in eine Anlage 5 zur Gewinnung einer reinen C₄-Fraktion.

Die erhaltene reine verflüssigte C₄-Fraktion führt man nun über die Leitung 6 durch eine Verteilungsvorrichtung, z.B. eine Düse, von unten in eine Hauptextraktionsanlage 7 ein, in der die Hauptmenge des n-Butylens durch Schwefelsäure in Dibutylsulfat umgewandelt wird. Diese Anlage besteht im wesentlichen aus einem druck- und säurefesten, mit Füllkörpern ausgesetzten Waschturm, der über die Pumpe 8 und die Leitung 9 mit etwa 80 bis 90 %iger, vorzugsweise 86 bis 88 %iger, Schwefelsäure, berieselt wird, die noch gewisse Mengen Butylester gelöst enthält. Druck und Temperatur werden hierbei so eingestellt, dass die Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase im Gegenstrom mit der Schwefelsäure in Berührung kommen. In dem Waschturm wird infolge besonders guter Oberflächenwirkung eine sehr feine Verteilung und Durchmischung der aufeinander einwirkenden Stoffe erzielt. Das Gemisch aus Schwefelsäure, flüssigen Kohlenwasserstoffen und Butylestern tritt dann über die Leitung 10 in einen druck- und säurefesten Abscheider 11 ein. Hier trennt sich eine untere, aus Schwefelsäure und Monobutylester bestehende Schicht von einer oberen, aus einer Lösung von Dibutylester in den C₄-Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich n-Butan, bestehenden Schicht ab. Diese wird durch geeignete Regelung des Drucks und der Temperatur

Temperatur in flüssiger Phase gehalten. Die Herauslösung des Dibutyl-esters aus dem Gemisch der Flüssigkeiten durch das flüssige n-Butan, die bereits in dem Waschturm 7 beginnt, wird in diesem Abscheider zu Ende geführt. Aus ihm zieht man die obere Schicht durch die Leitung 12 ab und führt sie einem Verdampfer 13 zu, in dem das noch restliches n-Butylen enthaltende n-Butan von dem Neutralester abgedampft wird. Das Gas tritt unter erhöhtem oder gewöhnlichem Druck durch die Leitung 14 in eine Nachextraktionsanlage zur Entfernung des restlichen n-Butylens ein, die zweckmässig aus zwei hintereinander geschalteten Waschtürmen besteht. Es gelangt zunächst in den Waschturm 15, dem über die Pumpe 16 und die Leitung 17 etwa 86 bis 88 %ige Schwefelsäure zugeführt wird. Auch diese Säure enthält noch gewisse, jedoch geringere Mengen an Butylester als die aus dem Waschturm 15 abgezogene Schwefelsäure. Das n-Butan wird nun durch die Leitung 18 in den Waschturm 19 geführt, aus dem es, von den letzten Resten von n-Butylen befreit, über die Leitung 20 in die Dehydrier-Anlage 3 zurückgeführt wird. Man kann das n-Butan auch ganz oder teilweise in eine Isomerisierungsanlage führen, in der es in an sich bekannter Weise zum Teil in Isobutan umgewandelt wird.

Die im Verdampfer 13 grösstenteils von n-Butan und Resten von n-Butylen befreite, in der Hauptsache aus neutralem Butylschwefelsäureester bestehende Flüssigkeit führt man durch die Leitung 21 in einen druck- und säurefesten Rührbehälter 22, in den man gleichzeitig aus der Destillierkolonne 1 über die Leitung 23 gasförmiges Isobutan im Überschuss einleitet. Man arbeitet hier in an sich bekannter Weise

bei

bei Temperaturen von etwa -10 bis $+30^{\circ}$ und bei Drucken von 1 bis 3 at. Es bildet sich dabei ein Alkylierungserzeugnis, das je nach der Zuführungsgeschwindigkeit des Neutralesters etwa 75 bis 85 % an im Oktansiedebereich, d.h. zwischen etwa 90 und 120° siedenden Kohlenwasserstoffen enthält. Das nichtumgesetzte Isobutan wird im Kreislauf über das Gebläse 24 und die Leitung 25 in die Alkylierungsstufe zurückgeführt, während das Alkylierungserzeugnis durch die Leitung 26 abgezogen wird.

Der im Abscheider 11 als untere Schicht befindlichen Säure wird infolge der Herauslösung von neutralem Butylschwefelsäureester durch das flüssige n-Butan dauernd reine, 100 %ige Schwefelsäure entzogen; dabei bleiben die Verunreinigungen ungelöst, sodass hierbei eine Raffination der Schwefelsäure erfolgt und der im Behälter 22 durchgeführten Alkylierung somit stets eine gereinigte Alkylierungssäure in Form des Neutralesters zugeführt wird. Die in der ganzen Anlage (Extraktions- und Alkylierungsstufe) durch unerwünschte, nicht ganz vermeidbare Nebenreaktionen entstehenden kohlenstoffreichen, asphaltartigen Stoffe reichern sich in der unteren Schicht des Abscheiders 11 an, die ausser diesen Stoffen hauptsächlich aus verdünnter Butylschwefelsäure besteht (der eine weniger als 86 bis 88 %ige Schwefelsäure zu Grunde liegt).

Einen Teil dieser verhältnismässig schwachen, noch Butylen in Form von saurem Schwefelsäureester enthaltenden Säure führt man über die Pumpe 30, die Leitung 31, den Mischer 35 und die Leitung 34

dem

dem Waschturm 19 zu. Da sich die Schwefelsäure im Gegenstrom zu dem n-butylenhaltigen n-Butan bewegt, das der Reihe nach die Waschtürme 7, 15 und 19 durchläuft, muss die Säurestärke in der gleichen Reihenfolge zunehmen, damit im Waschturm 19 die letzten Reste des n-Butylens ausgewaschen werden. Sie beträgt hier durchschnittlich etwa 95 %.

Um die Säure auf dieser Stärke zu halten, wird die im Ruhrbehälter 22 unter dem Alkylat sich ansammelnde, etwa 98 %ige Säure über die Pumpe 32 und die Leitung 33 in dem Mischer 35 mit der vom Abscheider 11 kommenden, durchschnittlich etwa 50 bis 80 %igen Säure gemischt.

Einen anderen Teil der im Abscheider 11 befindlichen, verhältnismässig verdünnten Schwefelsäure zieht man aus dem Abscheider 11 laufend über die Pumpe 27 und die Leitung 28 ab. Hierdurch kann man den Gehalt der Säure an unerwünschten, kohlenstoffreichen Zeretzungsprodukten auf beliebiger Höhe halten. Um das in der abgezogenen Säure noch vorhandene Butylen nutzbar zu machen, kann man es durch Erhitzen der Säure polymerisieren und das erhaltene Polymerisat, zweckmässig mit dem bei der Dehydrierung des n-Butans abgespaltenen, aus der Anlage 5 durch die Leitung 29 abgezogenen Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen hydrieren, die sehr wertvolle Motortreibstoffe sind. Man kann das Butylen aber auch durch Verseifung des Esters in Butylalkohol überführen.

Die hierbei freiwerdende unreine Schwefelsäure kann man, falls ihr Kohlenstoffgehalt weniger als etwa 6 Gew.-% beträgt, durch Erhitzen wieder auffrischen. Dabei erhält man neben Säurekoks, Wasser, Kohlendioxyd,

Kohlenoxyd

Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd gereinigte, etwa 90 bis 95 %ige Schwefelsäure, die man über die Leitung 34 in den Mischer 35 einführt, von wo sie zusammen mit den durch die Leitungen 31 und 33 geführten Säuren über die Leitung 37 in den Waschturm 19 gelangt. Liegt der Kohlenstoffgehalt der Säure über etwa 6 Gew.-%, so wird sie beim Erhitzen vollständig zur Oxydation des Kohlenstoffs verbraucht. (Man erhält in diesem Fall neben Säurekoks nur ein Abgas mit den obenerwähnten Bestandteilen, aber keine gereinigte Säure mehr). Das bei der Wiederauffrischung der Säure sich bildende Schwefeldioxyd kann in an sich bekannter Weise in Schwefeltrioxyd und weiterhin in Schwefelsäure umgewandelt werden, die bei dem Verfahren wiederverwendet werden kann und zweckmässig über die Leitung 36 zugeführt wird.

Das Verfahren hat ausser den obengenannten die weiteren Vorteile, dass Nebenreaktionen, insbesondere Polymerisationen, weitgehend vermieden werden und ein vollkommen in sich geschlossener Schwefelsäurekreislauf hergestellt werden kann. Es gelingt hierdurch, Säureverluste auf ein sehr geringes Mass zu beschränken, sodass man nur sehr wenig frische Säure in den Säurekreislauf zugeben muss.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung wertvoller Treibstoffe durch Umsetzung niedrigmolekularer Olefine mit niedrigmolekularen Isoparaffinen, dadurch gekennzeichnet, dass man aus Gemischen niedrigmolekularer normaler Paraffinkohlenwasserstoffe mit niedrigmolekularen Olefinen diese mit etwa 80 bis 90 %iger, vorzugsweise 86 bis 88 %iger, Schwefelsäure

Schwefelsäure in der Weise extrahiert, dass neben Monoestern Diester der Schwefelsäure gebildet werden, ausserdem die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe in flüssiger Form mit der Säure in Berührung bringt und nach Abtrennen der kohlenwasserstoffhaltigen Schicht, die die Diester gelöst enthält, und Verdampfen der Kohlenwasserstoffe aus dieser Schicht die zurückbleibenden Diester mit Isoparaffinen umsetzt.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Extraktion der Olefine in mehreren in Reihe geschalteten Gefässen mit zunehmend höherkonzentrierter Schwefelsäure durchführt.

3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die verbrauchte Extraktionssäure mit der aus der Alkylierung kommenden hochkonzentrierten und bzw. oder mit durch Erhitzen aufgefrierter Säure mischt und dann erneut zur Extraktion verwendet.

4) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in der verbrauchten Extraktionssäure enthaltenes, als Monoester gebundenes Olefin durch Erhitzen der Säure in ein Polymerisat oder durch Verseifen in einen Alkohol überführt.

5) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die von den Olefinen und gegebenenfalls auch von Isoparaffinen abgetrennten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Isomerisieren in Isoparaffine überführt und anschliessend zur Umsetzung mit den bei der Extraktion gebildeten Diestern verwendet.

390000253

Pat. Nr. 396/44

3042-~~3042~~

30/4.02

Gehrig

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1. Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Sitz in Ludwigshafen a. Rh., bei Postbeförderung, ist als Handelsregisteramt eingetragen.
2. Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Sitz in Ludwigshafen a. Rh., ist als Handelsregisteramt eingetragen.
3. Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Sitz in Ludwigshafen a. Rh., ist als Handelsregisteramt eingetragen.

J 69936 IV d/120
eingereicht am 2. 7. 41

Unser Zeichen: O.Z. 12 864.

Ludwigshafen a. Rh., den 1. Juli 1941 J/B1

Befindlich: W. Hofeding.
D. Pohl.
D. Otto.

Patent Application - Alkylation - Conc. of C_4 - by addition compound
with $AgNO_3$ & subsequent separation by addition of $1C_4H_8$.
Verfahren zur Herstellung wertvoller Treibstoffe.

Es ist bekannt, dass man aus Gemischen von Isoparaffinen mit Olefinen durch Behandlung mit Schwefelsäure oder in Gegenwart anderer Katalysatoren, z.B. Chlorsulfonsäure oder Flussäure enthaltende Stoffe, wertvolle Treibstoffe herstellen kann, die sich insbesondere durch eine hohe Klopfestigkeit auszeichnen. Bei dieser Behandlung werden die Isoparaffine durch die Olefine unter Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe alkyliert. So wird z.B. Isobutan mit n-Butylen oder mit Isobutylen zu Isooktan umgesetzt.

Zur Herstellung der erwähnten klopfesten Treibstoffe, insbesondere des Isooktans, kann man unter anderem von den sogenannten C_4 -Fraktionen der durch Druckhydrierung von Braunkohle, Steinkohle oder anderen kohlenstoffhaltigen Stoffen erhaltenen Erzeugnisse ausgehen, wobei man eine solche Fraktion zweckmässig durch Destillation in einen Isobutan- und einen n-Butananteil zerlegt und den letzten einer katalytischen Dehydrierung bei erhöhter Temperatur, z.B. in Gegenwart eines Chromoxyd enthaltenden Katalysators, unterwirft. Die von Wasserstoff, Methan, Äthylen und Propylen befreiten, aus n-Butylen neben grösseren Mengen (z.B. 80 %) nicht umgesetzten n-Butans bestehenden Dehydrierungsprodukte bilden bereits ein für die Alkylierung mit

mit dem vorher abgetrennten Isobutananteil verwendbares Ausgangsgas. Man muss dabei aber das in den Dehydrierungsprodukten enthaltene n-Butan mit durch die Alkylierung führen und anschliessend von dem nicht umgesetzten Isobutan wieder abtrennen. Hierzu sind im Vergleich zu den übrigen Vorrichtungen sehr grosse Anlagen erforderlich, deren Betrieb das Verfahren erschwert und verteuert. Ausserdem wird durch die Gegenwart des n-Butans die Beschaffenheit des gewünschten Erzeugnisse schlechter und der Säureverbrauch grösser. Man trennt deshalb zweckmässig das n-Butan vor der Alkylierung von dem n-Butylen ab, was aber wegen der Schwierigkeit der Zerlegung durch Destillation (die beiden Kohlenwasserstoffe haben sehr nahe beieinander liegende Siedepunkte) vorteilhaft durch Behandlung mit Schwermetallsalzlösungen, wie Kupferchlorür oder Silbernitrat, geschieht, in denen die Olefine unter Bildung von Anlagerungsverbindungen gelöst werden.

Aus solchen Schwermetallsalzlösungen hat man bisher gelöste Olefine durch Erwärmen oder Herstellung eines Unterdrucks oder beide Massnahmen wieder befreit, um sie dann der beabsichtigten Verwendung zuzuführen. In jedem Fall ist aber zur Entfernung aus den Schwermetallsalzlösungen ein besonderer Aufwand an betrieblichen Anlagen und eine zusätzliche Energiezufuhr erforderlich.

Es wurde nun gefunden, dass man die Gewinnung von klopfestem Treibstoff durch die erwähnte Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen, die aus ihren Gemischen mit n-Paraffinen unter Verwendung von Olefine bindenden Schwermetallsalzlösungen abgetrennt wurden, in sehr einfacher Weise durchführen kann, wenn man aus den Schwermetallsalzlösungen die darin gelösten Olefine bei den für deren Lösung angewandten

wandten Bedingungen, insbesondere bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck, mit für die Alkylierung verwendeten Isoparaffinen, insbesondere den bei der Alkylierung nichtumgesetzten und dieser wieder zuzuführenden Anteilen der Isoparaffine, austreibt. Die Isoparaffine können zu diesem Zweck in gas- oder dampfförmigem oder auch in flüssigem Zustand angewandt werden. Hierdurch findet eine für technische Zwecke vollkommen ausreichende Spaltung des in den Schwermetallsalzlösungen gebildeten Olefin-Metallsalz-Komplexes statt. Besonders weitgehend ist diese Spaltung, wenn man die zu behandelnde Lösung in einem mit Füllkörpern angefüllten Turm dem von unten eingeführten Isoparaffin entgegenströmen lässt. Die von den Olefinen weitgehend befreite Metallsalzlösung wird dann im Kreislauf erneut zum Auswaschen von Olefinen aus ihren mit n-Paraffinen enthaltenden Gemischen verwendet.

Anstelle der aus der Alkylierung kommenden, nichtumgesetzten Anteile der Isoparaffine kann man natürlich auch die von den Frischgasen abgetrennten Isoparaffine zur Abtrennung der Olefine aus den Schwermetallsalzlösungen verwenden.

Dieses Verfahren ist nicht auf die Behandlung von Gasen beschränkt, die in der beschriebenen Weise durch Aufarbeitung der C₄-Fraktion von Druckhydrierungsprodukten erhalten wurden. Man kann es z.B. auch zur Aufarbeitung von Spaltgasen verwenden, die in der Regel schon von vornherein neben normalen Paraffinen und Isoparaffinen beträchtliche Anteile von Olefinen enthalten, sodass man sie unmittelbar der Behandlung mit olefinbindenden Schwermetallsalzlösungen unterwer-

fen

fen und die angereicherten Lösungen anschliessend durch Einleiten von Isoparaffinen wieder weitgehend oder vollständig von den gelösten Olefinen befreien kann. Die von den Schwermetallsalzlösungen bei der Behandlung der Ausgangsgase nicht mit aufgenommenen Gemische von normalen Paraffinen und Isoparaffinen können dann durch fraktionierende Destillation, Dehydrierung der normalen Paraffine usw. in derselben Weise aufgearbeitet werden wie die C_4 -Fraktionen von Druckhydrierungsprodukten. Die durch Dehydrierung der normalen Paraffine und anschliessende Entfernung von Wasserstoff, Methan usw. erhaltenen Gemische von Olefinen und nicht umgesetzten normalen Paraffinen kann man dann zusammen mit den olefinhaltigen Ausgangsgasen der Behandlung mit den olefinbindenden Schwermetallsalzlösungen unterwerfen.

Das beschriebene Verfahren der Abtrennung von Olefinen aus ihren Gemischen mit normalen Paraffinen bedeutet eine erhebliche Verbesserung gegenüber den bisher angewandten Massnahmen, da hierbei weder ein stärkeres Erwärmen noch eine Entspannung der Metallsalzlösungen noch die sonst zur Wiederauffrischung der Waschflüssigkeit notwendige zusätzliche Anlage erforderlich ist; gleichzeitig wird beim Austreiben der Olefine mit den Isoparaffinen ein Gemisch erhalten, das unmittelbar für die anschliessende Alkylierung verwendet werden kann. Man kann die gelösten Olefine mit dem Isoparaffin natürlich auch unter gleichzeitigem gelindem Erwärmen auf Temperaturen, die noch zu keiner Zersetzung der Waschlösung führen, austreiben.

Die Alkylierung selbst kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Man arbeitet am besten mit Ausgangsgemischen, die einen wesentlichen Überschuss an Isoparaffinen gegenüber den Olefinen enthalten;

halten; im allgemeinen verwendet man Gemische von 5 bis 10 Molen, vorzugsweise 7 bis 10 Molen Isoparaffinen je Mol Olefin, da bei Anwendung von äquimolekularen Mengen oder von überschüssigem Olefin nur unzureichende Ausbeuten an den gewünschten flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Die Umsetzung in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure wird am besten bei Temperaturen zwischen etwa -10 und $+20^{\circ}$ durchgeführt. Ebenso entsprechen beim Arbeiten mit anderen Katalysatoren die Bedingungen den üblicherweise angewandten.

Das Verfahren kann vorteilhaft in einer Anlage ausgeführt werden, wie sie in der beiliegenden Zeichnung schematisch dargestellt ist.

Eine bei der katalytischen Druckhydrierung von Braunkohle aus den Entspannungsgasen abgetrennte, aus n-Butan und Isobutan bestehende C_4 -Fraktion wird durch Leitung 1 in den Fraktionierturm 2 geführt, in dem sie in n-Butan und Isobutan zerlegt wird. Das n-Butan führt man durch die Leitung 3 in das Umsetzungsgefäß 4, in dem es bei gewöhnlichem Druck und erhöhter Temperatur in an sich bekannter Weise in Gegenwart eines Chromoxyd-Katalysators dehydriert wird. Das entstandene Spaltgas, das neben n-Butylen noch Wasserstoff, geringe Mengen von C_1 - bis C_3 -Kohlenwasserstoffen und Restgasen (Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff) sowie grössere Mengen unveränderten n-Butans enthält, wird durch die Leitung 5 in die Anlage 6 geführt, in der die C_4 -Kohlenwasserstoffe von den Begleitgasen getrennt werden. Die Begleitgase ziehen durch die Leitung 7 ab. Das Gemisch von n-Butylen und n-Butan gelangt durch die Leitung 8 in den mit Füllkörpern beschickten

Waschturm

Waschturm 9. Diesen berieselt man mit einer wässrigen Schwermetallsalzlösung, beispielsweise mit einer 50 %igen Silbernitratlösung, die man ihm aus dem gleichfalls turmförmigen und mit Füllkörpern beschickten Gefäß 10 durch Leitung 11, Pumpe 12 und Leitung 13 zuführt. In dem Waschturm 9 wird das n-Butylen an das Silbernitrat gebunden. Das n-Butan bleibt in Freiheit und wird durch die Leitung 14 zur Dehydrierung in das Gefäß 4 zurückgeführt.

Die mit n-Butylen beladene Silbernitratlösung führt man durch die Leitung 15 von oben in das Gefäß 10, in das durch die Leitung 25 a verflüssigtes Isobutan eingeleitet wird. Dieses Isobutan wird entweder vom oberen Ende des Fraktionierturmes 2 nach Verflüssigung (nicht gezeigt) durch die Leitung 25 und/oder vom oberen Ende des Stabilisiergefäßes 22 nach Verflüssigung (nicht gezeigt) durch die Leitungen 24 und 26 zugeführt. Will man das n-Butylen aus der Silbernitratlösung mit gasförmigem Isobutan austreiben, so unterbleibt die Verflüssigung des aus den Gefäßen 2 oder 22 austretenden Isobutans. Ebenso kann man zu diesem Zweck das aus der Alkylierungsanlage 17 durch Rohr 16 austretende gasförmige Isobutan, das sonst durch Kompressor 19 und Rohr 20 in die Alkylierungsanlage 17 zurückgelangt, durch eine (nicht gezeigte) Abzweigung in das Gefäß 10 von unten einleiten. Das Isobutan spaltet die Olefin-Metallsalz-Verbindung und geht im Gemisch mit dem in Freiheit gesetzten n-Butylen beim Arbeiten in der flüssigen Phase durch die Leitung 18 in die Alkylierungsanlage 17, in der in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure das Isobutan durch das n-Butylen in an sich bekannter Weise alkyliert wird. Beim Austreiben

ben

ben des n-Butylens mit gasförmigem Isobutan kann das erhaltene Gasgemisch durch eine (nicht gezeigte) Leitung in den Kompressor 19 geleitet und nach Verflüssigung in diesem durch Leitung 20 in die Alkylierungsanlage 17 geschickt werden.

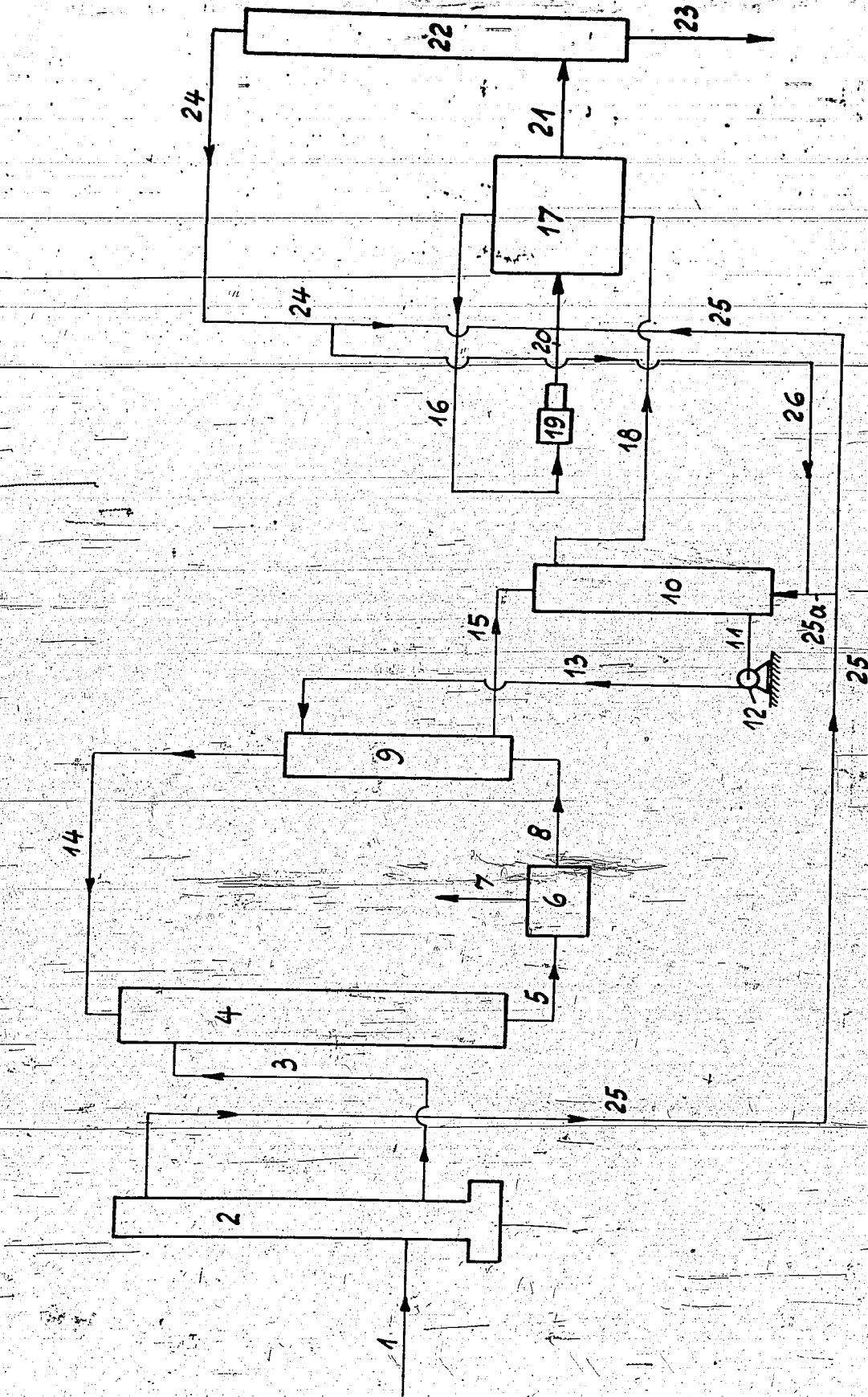
Das in der Alkylierungsanlage 17 erhaltene flüssige Erzeugnis wird durch die Leitung 21 dem Stabilisiergefäß 22 zugeleitet, aus der das fertige Alkylat durch die Leitung 23 abgezogen wird, während überschüssiges Isobutan vom oberen Ende dieses Gefäßes durch die Leitung 24 nach Verflüssigung (nicht gezeigt) in die Leitung 20 zurückgeführt oder gegebenenfalls durch Abzweigleitung 26 zum Gefäß 10 weitergeleitet wird. In die Leitung 20 kann man auch frisches verflüssigtes Isobutan bringen, das man aus der Fraktionierkolonne 2 durch die Leitung 25 nach Verflüssigung (nicht gezeigt) zuführt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen, insbesondere von Isobutan mit n-Butylen, unter Verwendung von Olefinen die durch Abtrennen aus ihren Gemischen mit normalen Paraffinen mittels olefinbindender Schwermetallsalzlösungen erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die in den Schwermetallsalzlösungen gelösten Olefine durch Einleiten von für die Alkylierung verwendeten Isoparaffinen austreibt und das dabei erhaltene Gemisch der Olefine mit den Isoparaffinen der Alkylierung zuführt.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

390000230



203

400000201

786a

Roh, Stadelmann, Hoffmann

Untersuchungen über die Auswaschung v. gasförm. Olefinen aus Gemischen mit gasförm. Paraffinen mittels selekt. Lösungsmittel, insbesondere von n-Butylenen aus Gemischen mit Butan.

400000252

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287-3M-386

Au
Ei
La

Auf
Ein
Lau

Rein organische Lösungsmittel waren bereits früher lt. Bericht Dr. Feiler v. 1. Juli 1937 für die Olefin-Paraffin-Trennung untersucht worden. Für den vorliegenden Fall konnten daraus jedoch keine brauchbaren Unterlagen mangels genügender Selektivität dieser Lösungsmittel entnommen werden.

Die Arbeitsweise bei der Untersuchung der Waschflüssigkeiten bestand

- 1.) in einer Bestimmung der Absorptionsfähigkeit von Olefin und Paraffinkohlenwasserstoffen durch die Waschflüssigkeit
- 2.) in der Ermittlung der Arbeitsbedingungen und Leistungsfähigkeit geeigneter Waschflüssigkeiten im kontinuierlich arbeitenden Waschprozess (als Vorversuche für die eventuelle technische Durchführung).
- 3.) in Versuchen über die Rückgewinnung gelöster Olefine aus den Waschflüssigkeiten.

Die folgenden gasförmigen Olefine und Paraffine wurden für die Untersuchungen herangezogen:

- 1.) n-Butan aus Leuna bezogen und durch fraktionierte Druckdestillation in 10-m - Kolonne in Lu 392 reindestilliert (98 - 99%ig).
- 2.) α - u. β -Butylen, hergestellt aus normal-Butanol über Phosphorsäure- A-Kohle bzw. Bauxit in Butanolfabrik Lu (Dr. Nicolai) und durch fraktionierte Druckdestillation in 10 m Kolonne in Lu 392 in 90-95%iger Reinheit erhalten.
- 3.) Propylen aus Butadienfabrik Lu 97%ig.
- 4.) Äthylen in Flaschen von Holten 97,3%ig (Etwas acetylenhaltig).
- 5.) Äthan von Oppau 98,4 %ig.
Fbk.
- 6.) Butadien aus Butadien Lu, 99 - 100%ig.
- 7.) n-Butylen-n-Butangemische aus Butandehydrierversuchen Lu 393.

Bezüglich der Analysenmethoden sei folgendes bemerkt:

Die Analyse von Butylen-Butan-Gemischen wurde mit möglichst frischer 87%iger Schwefelsäure, die 1% Silbernitrat und 1% Nickelnitrat enthielt, ausgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, daß normal Butan, besonders in Gegenwart von Butylen in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist. Das Gas wurde bei Raumtemperatur aus der 100 cm Bunteburette über Kochsalzlösung in eine mit Wasser gefüllte Gaspipette ein bis mehrere Male geleitet. Durch Vergleichsanalysen gestellter Gasgemische wurde die Genauigkeit und Selektivität der Absorptionssäure möglichst oft geprüft. Sobald sie sich verfärbte, absorbierte sie Buten, offenbar durch gebildete Butylschwefelsäure bzw. Polymerisationsprodukte, mußte verworfen werden.

Äthylen und Propylen wurden an etwa 10 - 20%igen Gasgemischen analysiert. Die Paraffine wurden soweit nötig in der Gasphase analysiert.

Übersicht:

Beschreibung der Versuchsanordnungen und Arbeitsweise.

Versuchsergebnisse:

A. Anorganische Waschflüssigkeiten

F. Absorptionsversuche:

- a) Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Salzlösungen
- b) " " " " Säuren
- c) Löslichkeit des reinen und verdünnten Butylens in Salzlösungen.

G. Gasphase:

- 1.) 50%ige Silbernitratlösung
- 2.) 2-50%ige " " "
- 3.) " + 8-Butylen-Gemische in 50%iger Silbernitratlösung
- 4.) 45%ige Silberfluorid-Lösung

H. Flüssige Phase:

- 1.) 50%ige Silbernitratlösung
- 2.) 2-50%iges Butylengemisch in 10 - 50%igen Silbernitratlösungen

400000767

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

530 SOUTH EAST ASIAN AVENUE

CHICAGO, ILLINOIS 60607

TEL: 773-936-3700

FAX: 773-936-3701

Beschreibung der Apparaturen und Arbeitsweise:

1.) Absorptionsapparaturen (Bestimmung der Löslichkeit)

Zur Prüfung der Absorptionsfähigkeit anorganischer und organischer Waschflüssigkeiten diente der von Trapech für die Butadienbestimmung vorgeschlagene Absorptionsapparat. *) Tafel I. 100 cm³ des zu untersuchenden Gases wurden aus einer Bunteburette durch 5 cm³ Waschflüssigkeit, welche in das mit Glasperlen gefüllte U-Rohr U gebracht wurden, in eine zweite Burette geleitet. Die Absorptionstemperatur wurde durch Umpumpen einer Kühlflüssigkeit durch den Mantel M eingestellt. Nach 4-maligem Durchgang war meist die Sättigung der Waschflüssigkeit erreicht; aus diesem Grunde wurde stets unter diesen Bedingungen gearbeitet.

Als Löslichkeit wurde das Gasvolumen (20°) bezeichnet, welches sich in der Volumeneinheit der Flüssigkeit löste. Die erhaltenen Absorptionswerte stellen indes vielfach keine absoluten Werte dar, sondern sind lediglich als brauchbare Vergleichsgrößen anzusehen, die sich rasch und einfach mit der gewählten Apparatur ermittelt lassen.

Die exakte Bestimmung der Löslichkeit und die dabei auftretende Volumvermehrung wurde erforderlichenfalls durch Sättigung der Absorptionsflüssigkeit in 100 ccm - Holtkamp-Meßzylinder vorgenommen. Bestimmte Mengen der Lösung (etwa 80 ccm), wurden bei 20° mit Gas, z.B. Butylen gesättigt, die Volumzunahme festgestellt und hierauf 1 bis 2 ccm der gesättigten Lösung aus einem kleinen Präparatenglas in eine Bunteburette durch Erhitzen entgast. Das ausgetriebene Butylen wurde zur Kontrolle an 87%ige Schwefelsäure absorbiert. Auf diese Weise wurde die Absorptionsfähigkeit der reinen (nicht mit Butylen verdünnten) Lösung festgestellt, sowie des weiteren der Gasgehalt im Volumteil der Butylen-gesättigten Lösung und endlich die Volumvermehrung der Lösung bei

*) Ind. Ing. Chem. An. Ed. 6, 104 (1934)

der Absorption des Gases.

2. kontinuierlich arbeitende Waschapparate

Zum Studium der Arbeitsbedingungen und Berechnung der in den Vorversuchen als geeignet herausgefundenen kontinuierlich verlaufenden Waschprozedur wurde die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung als geeignet herausgefunden.

Die Bildung des Wascheffektes wurden bei zwei verschiedenen Geschwindigkeiten

1. mit Flüssigkeit gefüllter Zylinder mit einem Durchmesser von 10 cm, dessen Innendurchmesser mit einem Messzylinder gemessen wurde.

3. ein Wascher nach Art des Ströder-Waschers

Die Waschgeschwindigkeit wurde durch die Glasrohrleitung nach Messuren der Kübler K dem stets nach mit Kübler K nach Wascher zugeführt, wobei gleichzeitig in Gegenrichtung die Flüssigkeit das Gasgemisch über einen Strömungsmesser bei a eingeleitet wurde. Der Glasringchlanwasserzylinder wurde von der Flüssigkeit aufgenommen, während der Paraffinringchlan bei a verlor. Die olefinhaltige Waschlösung wurde über durch o dem mit Reaktionsgas gefüllten Innenschlauch durch Dampfheizung das gelöste Olefin verdrängt und in Vorlagen bzw. Wetzerröhren aufgefangen und analysiert.

Die Gasmenge in die Wascher passierte durch ein Messzylinder M, was zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit diente. Die Temperatur der Innenschlauchleitung vor dem Austritt aus dem Wascher gemessen. Für die Berechnung der Verweilzeit des Gasgemisches wurde das in den Vorversuchen ermittelte Flüssigkeitsvolumen als Reaktionsraum zugrunde gelegt. Bei der "Ströder-Wascher" war der Reaktionsraum das in die Innenschlauchliche Flüssigkeitsmenge verminderte Gesamtvolumen.

Bei a eingeschaltete gefüllte Wascherinnenschlauchleitung wurde durch 200 cm Flüssigkeit fließender mit Wasser gefüllter Innenschlauch angeschlossen, von dem die Gasmenge gemessen wurde. Die gründlich umgerührte Flüssigkeit

4 - 5 Ltr.

Als Rieseltürme wurden zwei mit Glasperlen (3, 4 mm) gefüllte Türme von 41 cm Füllhöhe und 1,3 bzw. 1,8 cm innerem Durchmesser bei 7 verwendet. Inhalt 8 - 30 cm Waschflüssigkeit je nach Stärke des Eingases. Um die Waschflüssigkeit immer oben an der Staugrenze zu halten, mußte der Flüssigkeitsstand 2,8 bis 4,5 Ltr. im engeren, bzw. 7,2 bis 8,4 Ltr. im weiteren Turm betragen.

Die Waschtürme wurden endlich bei W gegen einen dem "Städter-Wascher" ähnlichen Apparat ausgetauscht, der in der Zeichnung in 1/2 natürl. Grösse wiedergegeben ist. Die in einem waagrecht bis schwach gegen die Eingastrichtung geneigten 210 mm langen und 60 mm weiten Glasrohre zentrisch mittlere Führschiffen als Lager eingebrachte, schnell rotierende Scheibenwelle sorgte für eine äußerst intensive Vermischung von Waschflüssigkeit und Gas. Dadurch konnte eine besonders gute Waschwirkung erzielt werden. Auf der 10 mm dicken Glaswelle waren 19 Hartgummischeiben von 49 mm Durchmesser und 3,8 mm Stärke verteilt, diese waren durch 21 mm dicke Gummiringe in 7,5 mm Abstand voneinander angeordnet. Mit der Welle direkt gekuppelt (Schraubverbindung) war ein mit 2800 Umdr./Min. laufender Elektromotor.

Der durch die Scheiben abgegrenzte Reaktionsraum betrug 370 cm³; der freie Querschnitt des Waschers nach Abzug des Scheibenquerschnitts u. d. Flüssigkeitssegments 7,1 cm². Die Waschflüssigkeit passierte nach Verlassen des Waschers über einen verstellbaren Syphon ein mit Glasperlen gefülltes, entlüftetes Gefäß als Gasabscheider, um geringe Mengen von mitgerissenem Schaum zu klären.

Die stündlich umgepumpte Waschflüssigkeit betrug 4,5 Ltr. die im Wascher jeweils vorhandene Flüssigkeit durchschnittlich 70 cm³.

Bei den Auswaschversuchen mit den erwähnten Waschern wurde jeweils in der Weise gearbeitet, daß bei gleichbleibendem Waschflüssigkeitsumlauf ein Gasgemisch bestimmter Konzentration

in zunehmender Menge in den Turm bezw. "Ströder-Wascher" geleitet wird, bis die Grenze erreicht wurde, bei welcher der Anteil des Paraffinkohlenwasserstoff in der Reinheit 99 % unterschritten, also einen Olefingehalt von ca 1 % und darüber anzeigte. Bei Einhaltung dieser Arbeitsbedingungen wurde das Olefin immer in 99,5 %iger Reinheit gewonnen.

Versuchsergebnisse mit anorganischen Waschflüssigkeiten

Eine Reihe von wässrigen Salzlösungen von verschiedener Konzentration wurden im Vorversuch auf ihre Fähigkeit, olefinische und paraffinische Gase zu absorbieren, untersucht.

Die angewandten Salze und die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 a zusammengestellt.

Zusammenfassend läßt sich über die Ergebnisse folgendes sagen:

Von den untersuchten Salzlösungen zeigt nur Silbernitrat proportional seiner Konzentrationsgröße Löslichkeiten für Olefine. Paraffine werden nicht wahrnehmbar gelöst.

Mercurinitratlösungen kommen den Silbernitratlösungen in der Absorptionsfähigkeit für Olefine am nächsten. Die Löslichkeit erreicht jedoch nur etwa 1/4 des Betrages der Silberlösung. Zudem konnten Zersetzungsercheinungen der Mercurinitratlösung festgestellt werden.

Kupferchlorürlösungen nahmen nur Butadien, dagegen sehr wenig Butylen und kein Butan auf.

Die untersuchten Säuren, welche in Tabelle 1 b zusammengefaßt sind, nehmen mit Ausnahme der Phosphorsäure Butylen und Butadien, dagegen nahezu kein Butan auf.

geringe Zuhilfenahme von Silbersalzen zu den Salzen von Ammonium- und Natrium- Salzen erhöhen wohl die Löslichkeit für Olefine, indes wird durch die Zugabe von starker Salpetersäure nur etwa die Absorption durch die Salpetersäure allein erreicht.

Das erste Ergebnis mit Silberosalzlösungen besonders bei niedriger Temperatur führte zu ersten Absorptionsversuchen mit Butylen, die in den Tabellen und Kurven 2 - 7 zusammengefasst sind.

Die Versuche sowohl in der Gasphase (2), wie auch in der flüssigen Phase (3) gearbeitet.

Es zeigte sich, dass die verschiedenen Isomeren Butylen, infolge der verschiedenen Lage ihrer Doppelbindung, unterschiedliche Affinitätsverträge zur Bildung eines Komplexes mit dem Salz zur Verfügung haben; deshalb weisen sie verschiedene große Löslichkeit in der Silber-Nitrat-Lösung auf. So nimmt 50%ige AgNO₃-Lösung bis zu 97 Vol.-% Butyl-1,2 bei 2 - 3° auf, Butyl-2 und 62,5 Vol.-% bei 2 - 3° auf. Ferner ergab sich naturgemäß eine Abnahme der Gaslöslichkeit mit dem Grade der Verdünnung mit anderen (Fremd-) Gasen (Abnahme des Butylen-Partialdruckes), als auch mit der Erhöhung der Absorptionstemperatur. Tabelle 2, Kurven 2, 3, 4, 5, 6, 7.

2) In gleicher Weise sinkt die Absorptionsfähigkeit der Silber-Nitrat-Lösung mit ihrer Verdünnung, sowohl in Bezug auf reines Butylen, sowie deren Gemischen mit Butan. Tabelle 3, Kurve 3.

Entsprechend der verschiedenen großen Löslichkeit des Butylen ergab sich endlich, wie aus Tabelle 4 und 5 hervorgeht, dass die Löslichkeiten von 1- und 2-Butylen in Gemischen zwischen denen der reinen Komponenten liegen. Es gibt daher andererseits der Absorptionsgrad einen deutlichen Anhalt über die Zusammensetzung (Analyse). Die Versuchsverhalte zeigen Butylen-Butan-Gemische.

- 4) Als weitere Silbersalzlösung wurde 40%ige Silberfluoridlösung untersucht, welche durch Neutralisation von gefällttem Silberkarbonat mit Flußsäure hergestellt wurde. Es konnte dabei etwa gleiche Löslichkeit wie mit Silbernitrat festgestellt werden. Tabelle u. Kurve 5.

Die Silberfluoridlösung zeigte jedoch auch in 64%iger Konzentration Zersetzungerscheinungen durch Abspaltung von Fluorwasserstoff (Ätzung von Glas).

Für die Feststellung der Löslichkeit in flüssiger Phase wurden fein-verteiltes flüssiges α u. β -Butylen, sowie Gemische von β -Butylen mit Butan durch -4 bis -5° kalte Silbernitratlösungen bis zur Sättigung geleitet. (Journ. 1683/1).

- 1) Wie Tabelle und Kurve 6 zeigt, wurden hierbei mit 50%iger Silbernitratlösung etwa die gleichen Absorptionswerte wie in der Gasphase erzielt.
- 2) Desgleichen war die Absorptionfähigkeit verdünnter Silbernitratlösungen bei Verwendung von Butylen-Butan-Gemischen ähnlich wie beim Arbeiten in der Gasphase. Tabelle 7.
- d) Zur Bestimmung der Löslichkeit und Selektivität von flüssigem Schwefeldioxyd hinsichtlich Butylen, Butan und deren Mischungen wurden in einem mit Ablaufhahn versehenen Meßrohr die Kohlenwasserstoffe- und Gemische mit schwefliger Säure bei -25 bis -75° geschüttelt, die gegenseitige Löslichkeit festgestellt und soweit möglich die beiden abgetrennten Schichten analysiert (vergl. Edeleanu-Verfahren).

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Es läßt sich daraus folgendes entnehmen:

Butan wird von flüssigem Schwefeldioxyd nicht wahrnehmbar aufgenommen. Butylen löst sich in jedem Verhältnis mit Schwefeldioxyd. Gemische von Butylen mit Butan mit nicht zu hohem Olefingehalt lösen sich bis zu einem Sättigungspunkt in Schwefeldioxyd. Nach

Überschreiten desselben ist der nicht mehr aufgenommene Kohlenwasserstoff reicher als das vorgelegte Gemisch.

Mit einem großen Überschuß an Schwefeldioxyd und unterhalb -50° wurde bei 15 % Butylen enthaltenden Butan-Gemisch ein kleiner Teil 97,5%iges Butan erhalten. Das noch in der Schwefeldioxydschicht verbliebene festliche Kohlenwasserstoffgemisch war jedoch nur wenig butylenreicher als das vorgelegte Gasgemisch.

Mit dem Sinken der Temperatur wird die Selektivität des Schwefeldioxyds ausgeprägter.

Hochprozentige Butylen-Butan-Gemische (z.B. mit 88% C_4H_{10}) lösen sich auch bei -75° vollkommen in Schwefeldioxyd.

Durch Wasche mit flüssigem Schwefeldioxyd wird demnach nur bei olefinärmeren Gasgemischen und bei tiefen Temperaturen eine Anreicherung beider Gasanteile erreicht.

e) Infolge der allgemeinen Bedeutung der Gewinnung von Olefinen aus Gasgemischen wurden des weiteren auch die Löslichkeiten von Äthylen und Propylen und deren Gemische mit Stickstoff bzw. Methan in 50%iger Silbernitratlösung bei gewöhnlichem Druck und $2-3^{\circ} C$ untersucht.

Die in Tabelle und Kurve 9 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen dabei Absorptionswerte, die etwa denen von β -Butylen gleichen.

(Beim Sättigen von 50%iger Silbernitratlösung mit Äthylen fiel nach einiger Zeit ein kristalliner Niederschlag aus, der indessen bei der kontinuierlichen Gastrennung nicht in Erscheinung trat).

II. Kontinuierliche Gastrennung:

Um Unterlagen für die Durchführbarkeit und die technische Gestaltung der kontinuierlichen Trennung von Olefin-Paraffin-Gemischen zu erhalten, wurden 10-33 % Olefin enthaltende Gasgemische in der Kreislaufapparatur mittels der drei genannten Wascher getrennt.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen und Kurven 10 - 15 niedergelegt.

Es wurden dabei folgende Ergebnisse erzielt:

- 1.) a Die Trennung gasförmiger Olefin-Paraffingemische mittels Silbernitratlösungen läßt sich im kontinuierlichen Waschprozeß in einfacher Weise und mit guter Leistung zu 99 - 100 % durchführen.

Die getrennten Gasanteile fallen bereits bei einmaligen Durchgang durch die Wascher quantitativ und in 99%iger Reinheit an.

Die maximalen Leistungen pro Volum ungepumpter 50%iger Silbernitratlösung von 2-3° C waren für die Butylengewinnung bei der Trennung eines 20% Butylen enthaltendes Butangemisches folgende:
im gefüllten Turm: 4 Volum. Butylen (entspr. 20 Vol. Gemisch), bei 9 sek. Verweilzeit des Gasgemisches in der Flüssigkeit und einer Gasgeschwindigkeit von 2,3 cm/sec. Tabelle 10 und Kurve 10 a, b.
im berieselten Turm: 2,3 Vol. Butylen (entspr. 11,5 Vol. Gasgemisch) bei 2 sec. Verweilzeit des Gasgemisches in der Flüssigkeit und einer Gasgeschwindigkeit von 10 cm/sec. Tabelle 11, Kurve 11a, 11 b.
im "Ströder-Wascher": 6,21 Vol. Butylen (entspr. 31 Vol. Gasgemisch) bei 9 sec. Verweilzeit des Gasgemisches in der Flüssigkeit und einer Gasgeschwindigkeit von 5 cm/sec. Tabelle u. Kurve 12 a, b.
Bei einer Absorptionstemp. von 10° C ergab sich die maximale Leistung zu 4,5 Vol. Butylen (entspr. 18 Vol. Gasgemisch) bei 11 sek. Verweilzeit des Gasgemisches in der Flüssigkeit und einer Gasgeschwindigkeit von 3,9 cm/sec. Tabelle und Kurve 12 c.
Die dem "Ströder-Wascher" ähnliche Apparatur zeigte somit den besten Wirkungsgrad.

b) Bei der Trennung eines 5 kg - Gemisches im Dauerbetrieb wurden im "Ströder-Wascher" (mit 50%iger AgNO_3 -Lsg.) durchgehend gleiche Ergebnisse erzielt. Tabelle 13.

c) Aethylen und Propylen enthaltende Gasgemische lassen sich mittels Silbernitratlösung ebenfalls leicht und quantitativ trennen. Tabelle 14.

Die im "Ströder-Wascher" durchgeführten Versuche ergaben folgende Leistungen:

Pro Volum ungepumpter Silbernitratlösung wurden bei 20 % Olefin enthaltenden Ausgangsgasgemischen 10 Volum Aethylen bzw. Propylen (= 50 Vol. Gasgemisch) erhalten, bei 5 sec. Verweilzeit des Gasgemisches in der Flüssigkeit und einer Gasgeschwindigkeit von 8,3 cm/sec. (Die maximale Leistung wurde hierbei u.U. nicht ganz erreicht, infolge des für hohe Gasdurchsätze zu kleinen freien Querschnitts des verwendeten "Ströder-Waschers". Die im Gegenstrom zulaufende Silberlösung wurde dabei von dem Gasstrom mitgerissen, sodaß keine normale Waschwirkung mehr vorhanden war).

- 12 -

Die Leistung ist demnach wieder noch besser als bei Butylen-Butan-Gemischen. Geringe Mengen von Butylen bzw. Isobutylen in den Ausgangsgasgemischen stören die Trennung nicht.

2.) Die Leistung der Silbernitratlösung ist proportional ihrer Konzentration; Tabelle 15, sie ist

- bei 30%iger Lösung um 50 % höher als die einer 10%igen
- bei 40%iger Lösung um 45 % höher als die einer 30%igen
- bei 50%iger Lösung um 35 % höher als die einer 40%igen

Die Silbernitratlösung behält, trotz der bei diesen Versuchen für die Entgasung der Einfachheit halber gewählten Erhitzung auf 95 bis 100°, nach Zusatz geringer Mengen von Salpetersäure und Harnstoff (Ammoniumderivate) als Stabilisatoren auf lange Zeit ihre Wirksamkeit (Versuchszeit 6 Wochen). Die Lösung wurde für die Butylen-, - Propylen- und Äthylen-Trennungen verwendet.

3.) Trennungsversuche von Butylen-Butan-Gemischen mittels 30 und 50%iger Salpetersäure mit einem Gehalt von 2 % Silbernitrat und 1 % Harnstoff hatten etwa das gleiche Ergebnis wie bei Verwendung von 2%iger Silbernitratlösung; die getrennten Gasanteile fielen nur in ca 80 - 90%iger Form an. Tabelle 16.

Bessere Ergebnisse wären u.U. bei Verwendung stärkerer Säure, welche eine bedeutend größere Olefinabsorption zeigt, zu erwarten; wobei unter Anwendung von Vakuum bei der Regeneration des Butylens die starke Oxydationswirkung der Säure eventuell zu vermeiden wäre.

III. Rückgewinnung der gelösten Olefine aus den Waschlösungen.

Eingehender untersucht wurde die Rückgewinnung von gelöstem Butylen aus 50%iger Silbernitratlösung. Diese ist infolge der sehr labilen Additionsverbindung des Kohlenwasserstoffs mit dem Silbernitrat leicht und rasch durchzuführen durch Verkleinern bzw. Unterschreiten des Butylen-Partialdruckes der Lösung.

- / -

Man erreicht dies durch:

1.) durch Evakuierung:

Wie Tabelle und Kurven 17a, b, zeigen, werden Butylen-Silbernitratlösungen schon durch ein mittleres Vakuum (60 - 70 mm Hg) und evtl. Erwärmung auf 40° in sehr kurzer Zeit völlig entgast.

2.) Erwärmung.

Jedem Sättigungsgrad entspricht bei gegebener Temperatur ein bestimmter Butylen dampfdruck. Dieser überschreitet auch bei sehr verdünnten Butylenlösungen bei 80 - 100° den atm. Druck. Auf diese Weise wird in kurzer Zeit eine völlige Entgasung erreicht.

3.) Darüber- bzw. Durchleiten von Gasen: N₂, Luft, Butan.

Beispiel: 200 ccm einer mit 43 Vol. β -Butylen gesättigten Lösung gaben bei 2° beim Schütteln mit 20 ccm Stickstoff 48,5 ccm Butylen ab (C₄H₈-Partialdruck, daher etwa 540 mm Hg).

4.) Extraktionsmittel: Butylen-lösende Flüssigkeiten.

Beispiel: 100 ccm Xylol wurden kurze Zeit mit 100 ccm Silbernitratlösung, welche 3,9 Ltr. Butylen enthielt, bei etwa 0° geschüttelt. Nach Abtrennung und Erwärmung des Xylols wurden daraus 3,2 Ltr. Butylen erhalten.

5.) Absorptionsmittel, welche sich im Gasraum über oder in der Lösung befinden.

Beispiel: 100 ccm Aktivkohle, welche kurze Zeit wie im vorhergehenden Beispiel mit 100 ccm 3,9 Ltr. Butylen enthaltender Silbernitratlösung in Berührung war, gab beim Erwärmen 2,2 Ltr. Butylen ab.

In gleicher Weise lassen sich Äthylen und Propylen enthaltende Silbernitratlösungen entgasen. Die Entgasung durch Evakuieren erfolgt wie bei Butylen-Silbernitratlösungen leicht und rasch. Tabelle und Kurve 18a, b.

Zu bemerken wäre, daß aus weiteren in Frage kommenden Olefinanlagerungsverbindungen die Gase wie folgt zurückgewonnen werden können:

(Dabei treten jedoch leicht Zersetzungerscheinungen der Lösungen auf.)

- 1.) aus Butylen-Mercurinitratlösung durch Erwärmung nach Zugabe von Harnstoff und Salpetersäure. Ohne Harnstoffzusatz und mit nur geringen Mengen von Salpetersäure zersetzt sich die Lösung.
- 2.) Butylen-Salpetersäure durch Evakuieren und Erwärmen der Lösung nach Zusatz von Harnstoff. Ohne Harnstoffzusatz zeigt die Säure starke Oxydationswirkung (NO_2 -Entwicklung).
- 3.) Butylen-Schwefelsäure durch Erwärmung nach Verdünnung mit Wasser (siehe Seite 16, Tabelle 19).

IV. Untersuchung der Butylen-Butan-Trennung mittels Schwefelsäure nach EP 482:271.

Das Patent beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung und Darstellung von α u. β -Olefinen aus Gemischen mit Paraffinen durch Absorption der Olefine an Schwefelsäure und Regeneration derselben als β -Olefine durch Erhitzen der gebildeten Olefinschwefelsäure nach Verdünnung mit Wasser.

Für die Prüfung der Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf die Trennung von Butylen-Butan-Gemischen ^{wurden} die in Tabelle 19 niedergelegten Versuche ausgeführt.

Die Bedingungen zur Absorption und Regeneration von Butylen gegenüber Schwefelsäure wurden in der Weise geprüft, daß bestimmte Mengen von meist α -Butylen durch etwa 0,5 Ltr. in einem mit Glasperlen gefüllten und mit Kühlmantel versehenen Glassylinder sich befindende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und einer Gasgeschwindigkeit von 10 Ltr/Std. geleitet wurde. Nicht absorbiertes Gas wurde bei -70° kondensiert und zurückgewogen. Ein Teil des

des eingeleiteten Butylens wurde abgetrennt in ein öliges Polymerisat umgewandelt. Nach etwa 20 Stunden wurde das Säure-Ester-Gemisch von eventuell entstandenem Polymeröl getrennt, in kleinen Portionen mit Wasser bis auf einen Säuregehalt von 30 - 60 % (frei + verestert) verdünnt und durch Erhitzen das Butylen wieder abgetrennt. Bei einigen Versuchen wurde die Absorption des Butylens in flüssiger Phase bei -70° durchgeführt. Als vorteilhaft konnte bei der Durchführung dieser Versuche gefunden werden, daß durch Zusatz von geringen Mengen von Silbersalzen, besonders von Silbernitrat, die Konzentration der Absorptionsäure wesentlich herabgesetzt werden konnte, dabei veränderte sich gleichzeitig die Bildung von unerwünschten Polymerölen. ~~ANMERK~~

Es konnte folgendes festgestellt werden:

Zur Absorption und Regeneration von Butylen mittels Schwefelsäure eignet sich 75 - 85 %ige Säure mit 1 % Silbernitrat am besten. Man kann dabei in gasförmiger wie in flüssiger Phase verfahren. Das Butylen wird nach Verdünnen des Säuregemisches auf 40 - 50 % zu 90 - 95 % zurückerhalten.

Mit 1 % Silbersulfatzusatz bildeten sich mit 75 - 80 %iger Säure 5,5 bzw. 16 % vom aufgenommenen Butylen an Polymer-Öl, dadurch wird die Ausbeute an zurückerhaltenen Butylen auf etwa 80 % herabgesetzt.

Die Aufspaltung der gebildeten Butyl-Schwefelsäure muß möglichst bald erfolgen, da sie beim Stehen Polymeröle bildet.

Bei Verwendung von 23 % Butylen enthaltendem Butangemisch (Einzelversuch) wurde die Hälfte des eingeleiteten Gasgemisches in Polymeröl umgewandelt; die Ausbeute an regeneriertem Butylen war daher nur mäßig. (Kondensation von Butylen mit Butan).

Bei der Zerlegung des Säure-Ester-Gemisches durch Erhitzen wurde meist eine geringe Ölabscheidung festgestellt; die Säure selbst war nach dem Erhitzen gelblich bis dunkelbraun und enthielt schweflige Säure.

Das bei der Absorption gebildete Polymeröl zeigte beim Destillieren stetig ansteigende Übergangstemperaturen von $70 - 300^{\circ}$.

B. Versuchsergebnisse mit organischen Waschflüssigkeiten

I. Absorptionsversuche.

Die im Bericht von Dr. Feiler v. 1.7.37 untersuchten organischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihres Lösungsvermögens für gasförmige Kohlenwasserstoffe zeigen gegenüber den einzelnen für eine Trennung in Frage kommenden Gasen keine hinreichende Selektivität.

Durch vorliegende Untersuchung wurde indes gefunden, daß durch Verwendung wässriger Lösungen vieler organischer Flüssigkeiten die Selektivität z.T. erheblich verbessert wird. Es wurde daher angestrebt, mittels solcher wässriger Lösungen die an sich schon geringere Löslichkeit der Paraffine möglichst weitgehend zu verringern, ohne dabei das meist große Lösungsvermögen der Olefine und Diolefine merklich zu beeinträchtigen.

Die in Tabelle 20 zusammengestellten Absorptionsversuche (i. Butadienbestimmungsapparat) zeigen, daß durch Zusatz von Wasser zu einer Reihe organischer Flüssigkeiten das Lösungsvermögen für die einzelnen Gase so beeinflusst wird, daß Butan kaum, dagegen Butylen und Butadien beträchtlich aufgenommen werden.

Einzelne Waschlösungen absorbieren wiederum nur Butylen in stärkerem Maße, dagegen nur wenig Butan und Butadien.

II. Versuche zur Butylen- Butan - Trennung.

Gastrennung in der Kreislaufapparatur mit organischen Flüssigkeiten.

Verschiedene in den Vorversuchen als geeignet befundene wässrige Lösungen organischer Flüssigkeiten wurden auf ihre Eignung als Waschflüssigkeiten für die Trennung von Butylen-Butan-Gemischen im gefüllten Waschturm untersucht.

Wie Tabelle 21 (1-2) zeigt, ergab sich jedoch, daß die quantitative Trennung von Butylen-Butan-Gemischen mittels organischer Flüssigkeiten unter den gewählten Bedingungen nicht möglich ist, da die an sich gute Selektivität verschiedener wässriger Waschflüssigkeiten offenbar durch Lösungsmittlung von aufgenommenen Butylen verloren geht, bzw. sehr herabgesetzt wird.

Es wird bei einmaligem Durchgang des Gasgemisches durch die Waschflüssigkeit lediglich eine Aufkonzentrierung der abgetrennten Butylen- und Butan-Anteile erreicht.

Die Aufkonzentrierung des Butylen-Anteils ist meist umso größer, je verdünnter die Waschflüssigkeit ist, während andererseits die Aufkonzentrierung des Butan-Anteils umso größer ist, je konzentrierter die Waschflüssigkeit ist.

Die Waschleistung ist trotz unvollkommener Trennung in jedem Falle ^{wesentlich} geringer als bei Verwendung von Silbernitratlösung.

C. Zusammenfassung.

Gesamtwertung.

Die vorstehenden hier untersuchten anorgani-
schen (z. B. Säuren, Schwefeldioxyd) bzw. orga-
nischen Substanzen gelingt die Trennung gasförmiger
Gemische in einwandfreier Weise und mit guter
Ausbeute durch Extraktionslösungen.

Die Silbernitratlösung wirkt selektiv nur Olefine (Dioline)
aus Gasgemischen aus und gibt große Umsatzzahlen. Die Olefine
lösen sich nur mit dem gelösten Silbernitrat, auch bei niedriger
Temperatur und im Vakuum leicht auflösbare Komplexe von rela-
tiv hohen, mit der Temperatur rasch ansteigenden Olefin-Dampf-
drücken. Die Absorptionsfähigkeit der Silbernitratlösung ist
ihrer Konzentration proportional.

Die beste Waschleistung wird bei niedriger Tem-
peratur und mit konzentrierter Silbernitratlösung erzielt.

Die Waschleistung wird durch Erhitzen des Silbernitrat-
durchgeföhrt werden.

Die Absorption der Olefine durch Silbernitratlösung ist daher nicht
zum Abstreifen von Komplexe geeignet in niedriger Temperatur. Die
Rückgewinnung der gelösten Olefine aus der Silberlösung gelingt
leicht und quantitativ durch Unterschreiten des dem jeweiligen
Sättigungsgrad entsprechenden Olefin-Partialdruck durch Evaku-
ieren, Erwärmen, Extrahieren etc.

Außer Butylen-Gemischen werden auch Propylen und Aethylen ent-
haltende Gasgemische schnell und quantitativ getrennt; bei
letzteren ergeben sich eine noch bessere Waschleistung als mit
Butylen-Gemischen.

Von anderen evtl. verwendbaren organischen Flüssigkeiten lösten nur Mercurisulfatlösungen, Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn auch in viel geringerem Maße als Silbernitrat, Butylen und Butadien. Beim Entgasen solcher Lösungen bereiteten jedoch ihre Zersetzlichkeit, sowie ihre Oxydationswirkung trotz Stabilisierung Schwierigkeiten.

Für die Absorption und Regeneration von Butylen mittels Schwefelsäure war 75 - 85%ige Säure mit geringem Silbernitratzusatz geeignet.

Bei Trennungsversuchen von Butylen-Butan-Gemischen durch Wäsche mit flüssigem Schwefeldioxid wurde mangels genügender Selektivität des letzteren gegenüber den Kohlenwasserstoffgemischen nur bei olefinärmeren Gemischen eine Anreicherung beider Gasanteile erzielt.

Eine Reihe von wässrigen organischen Waschflüssigkeiten zeigen selektive Löslichkeit gegenüber den Kohlenwasserstoffen. Gasgemischen gegenüber verlieren diese Flüssigkeiten jedoch ihre Selektivität meist weitgehend infolge Lösungsvermittlung durch das Olefin, so daß bei kontinuierlichen Waschversuchen nur eine Anreicherung der Anteile erfolgte. Die Waschleistung ist hierbei nur sehr klein gegenüber der der wässrigen Silbernitratlösung.

Ladewig

R.

A. Anorganische Waschlösungen.

=====

1.) Löslichkeit von n-Butan, Butylen und Butadien (Propylen, Aethylen) in wässrigen organ. Flüssigkeiten.

(Absorption im Butadienbestimmungsapparat):

a.) Salze.

| Waschflüssigkeit (wässrige Lösung) | Temp. | Löslichkeit | | |
|--|-------|-------------|--------------------|----------|
| | | n-Butan | Butylen | Butadien |
| Wasser | | 0,1 | B 0,7 | |
| Silbernitrat 2%ig | 5° | 0,0 | 2,4 | 3,4 |
| " 5%ig | 2° | - | 5,5 | 7,3 |
| " 10%ig | 2° | - | 10,5 | 11,7 |
| " 14,6%ig | 2° | - | 13,0 | 17,0 |
| " 50%ig | 2° | - | { B 62,5 α 97,0 | 95,5 +) |
| Kupferchlorür (1 Tl + 1 Tl NH ₄ Cl + 3 Tle H ₂ O) | 2° | 0,7 | 1,7 | 23,6 |
| Kupferchlorid krist. 40 %ig | 2° | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| Kupfernitrat (3 H ₂ O) 65%ig | 1° | 0,4 | 0,7 | 0,65 |
| " " mit 2% Silbernitrat | 5° | 0,5 | 2,0 | 2,6 |
| Bariumnitrat 65 % | 5° | 0,1 | 1,0 | 1,0 |
| " " m. 2% Silbernitrat | 5° | 0,2 | 2,2 | 2,5 |
| Zinknitrat 50% | 5° | 0,4 | 0,6 | 0,6 |
| " " m. 2% Silbernitrat | 5° | 0,0 | 2,0 | 2,9 |
| Cadmiumnitrat 35 % | 5° | 0,1 | 0,4 | 0,4 |
| " " m. 2% Silbernitrat | 5° | 0,2 | 2,9 | 4,6 |
| Mercuronitrat 21%ig m. 1,4% HNO ₃ | 2° | 0,6 | 0,9 | 1,3 |
| Mercurin 23%ig m. 3,8% " | 4° | 0,4 | 12,9 | 11,5 |
| " " 48%ig m. 2 % " | 5° | 0,4 | 17,2 | 16,5 |
| Aluminiumnitrat 35 % | 5° | 0,1 | 0,3 | 0,4 |
| " " m. 2% Silbernitrat | 5° | 0,2 | 2,1 | 2,8 |
| Zinnchlorür 50 % | 5° | 0,3 | 0,6 | 0,7 |

+) Propylen 65,3
Aethylen 57,3

| Waschflüssigkeit (wässr. Lösung) | Tem. | Löslichkeit | | |
|---|------|-------------|-----------|----------|
| | | n-utan | n-Butylen | Butadien |
| Wismutnitrat 48% in 10%iger HNO_3 | 4° | 0,2 | 0,5 | 0,6 |
| " " m. 2% Silbernitrat | 4° | 0,2 | 2,4 | 3,2 |
| Nickelnitrat 50 % | 2,5° | 0,2 | 2,0 | 0,6 |
| 400 ccm Gas 1 mal durch 4 ccm Waschflüssigkeit geleitet | | | | |
| Silbernitrat 25%ig in 50%iger Ammoniumnitratlösung | 3° | 0,2 | 16,8 | 30,8 |
| Silbernitrat 25%ig mit 12% NH_3 | | 1,0 | 10,0 | 15,5 |
| $Ag(NH_3)_2 \cdot NO_3$ 40%ig | | 0,2 | 1,2 | 1,5 |
| Kupferchlorür 1 Tl + 1 Tl NH_4Cl + 3 Tle H_2O | 3° | 0,7 | 1,75 | 23,6 |
| " 1 Tl + (0,9 Tle NH_4Cl + 0,1 Tl HCl) + 3 Tle H_2O | 3° | 0,0 | 1,25 | 23,2 |
| " 1 Tl + 1,4 Tle HCl (100%) + 4,3 Tle H_2O | 3° | 0,2 | 2,5 | 14,3 |

b) Säuren

100 ccm Gas 4 mal durch je 5 ccm Waschflüssigkeit geleitet.

| | | | | |
|------------------------|-----|-----|------|------|
| Schwefelsäure 50%ig | 20° | 0,0 | 0,5 | 0,6 |
| " " m. 1% Silbersulfat | 20° | 0,0 | 0,2 | 1,2 |
| " 60 %ig | 20° | 0,0 | 0,5 | 0,6 |
| " " " | 20° | 0,0 | 1,5 | 2,3 |
| " 70%ig | 20° | 0,0 | 0,3 | 0,9 |
| " " " | 20° | 0,0 | 5,3 | 5,1 |
| " 75%ig | 20° | 0,0 | 1,3 | 2,2 |
| " " " | 20° | 0,0 | 5,4 | 5,6 |
| " 80%ig | 20° | 0,0 | 9,0 | 8,0 |
| " " " | 20° | 0,0 | 12,7 | 17,8 |

| Waschflüssigkeit (wässer. Lösung) | Temp. | Löslichkeit | | |
|-----------------------------------|-------|-------------|---------|----------|
| | | n-Butan | Butylen | Butadien |
| Salpetersäure 50%ig | 2° | 0,1 | 0,8 | 1,2 |
| " 15% m. 2% Silbernitrat | " | 0,7 | 2,4 | 3,4 |
| " " " 5% " | " | 0,4 | 5,6 | 6,1 |
| " " " 10% " | " | 0,2 | 5,7 | 12,0 |
| " 30% " 2% " | " | 0,4 | 3,6 | 4,4 |
| " " " 5% " | " | 0,6 | 7,3 | 6,9 |
| " " " 10% " | " | 0,2 | 11,2 | 12,9 |
| " " " 15% " | " | 0,6 | 11,4 | 14,0 |
| " 45% " 2% " | " | 0,3 | 4,2 | 5,3 |
| " " " 5% " | " | 0,3 | 9,2 | 9,9 |
| " " " 10% " | " | 0,2 | 10,9 | 13,1 |
| " 56% " 3% " | " | 0,6 | 11,4 | 10,6 |
| " 68,8% " - " | " | 0,4 | 1,9 | 3,0 |
| " 75% " - " | " | 0,4 | 5,8 | 10,8 |
| " " 0,5 % " | " | 0,8 | 12,9 | 14,9 |
| Überchlorsäure 44 % | 4° | 0,4 | 1,9 | 1,4 |
| " 60% m. 5,9 % AgClO ₄ | " | -- | 10,1 | 10,1 |
| " 70 % - " | " | 0,3 | 9,4 | 9,9 |
| o. Phosphorsäure 89 % | " | 0,4 | 0,9 | 0,5 |

Gas class and composition data for
 (Gas phase)

| Sample No. | Concentration of gas in air (%) | Concentration of gas in air (%) | Concentration of gas in air (%) | Concentration of gas in air (%) |
|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1001 | 37.0 | 37.0 | 1.21 | 76 |
| 1002 | 36.0 | 36.0 | 1.20 | 76 |
| 1003 | 37.0 | 37.0 | 1.21 | 76 |
| 1004 | 36.5 | 36.5 | 1.20 | 76 |
| 1005 | 37.2 | 37.2 | 1.21 | 76 |
| 1006 | 25.5 | 25.5 | 1.08 | 76 |
| 1007 | 22.0 | 22.5 | 1.07 | 76 |
| 1008 | 21.0 | 21.5 | 1.06 | 76 |
| 1009 | 14.5 | 14.0 | 1.04 | 76 |
| 1010 | 13.0 | 12.75 | 1.03 | 76 |
| 1011 | 12.0 | 11.8 | 1.03 | 76 |
| 1012 | 7.28 | 7.2 | 1.01 | 76 |
| 1013 | 7.56 | 7.5 | 1.01 | 76 |

Tabelle 3.

Löslichkeit der Butylene in verschiedenen konzen-
trierten Silbernitratlösungen.

Sättigung mit Butylen und Butylen-Butan-Gemischen
bei 2 - 3°.

| Verwendete AgNO ₃ -Lsg. | Löslichkeit von | | Löslichkeit | |
|---------------------------------------|---|--|---|--|
| | α -C ₄ H ₈ | β -C ₄ H ₈ | aus 55,3%igem Butylen-Butan-Gemisch | |
| | α -C ₄ H ₈ | β -C ₄ H ₈ | α -C ₄ H ₈ | β -C ₄ H ₈ |
| 2 | | 2,4 | | |
| 5 | | 5,5 | | |
| 10 | 18,7 | 10,6 | 7,2 | 6,7 |
| 20 | 32,7 | 17,7 | 14,5 | 13,0 |
| 30 | 54,0 | 35,6 | 23,5 | 17,8 |
| 40 | 81,5 | 53,0 | 28,3 | 20,0 |
| 50 | 97,0 | 68,5 | 39,5 | 28,5 |

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

10000289

Tabelle 5.

Löslichkeit von Butylen in 40%iger Silberfluorid-
 lösung. Sättigung mit Butylen und Butylen-Butan-
 Gemischen bei 2 - 3°.

| Verwendetes $C_4H_8 - C_4H_{10}$ - Gemisch mit % C_4H_8 | Gehalt d. gesätt. Silberlösung an C_4H_8 Vol. C_4H_8 | Löslichkeit | |
|---|---|----------------|-----------------|
| | | βC_4H_8 | αC_4H_8 |
| 10 | 9,1 | | |
| 22,2 | 32,7 | | |
| 34 | 43,8 | | |
| 90-100 | β 53,8; α 58,1 | 63,5 | 69,6 |

Tabelle 6.

Löslichkeit der reinen und verdünnten Butylene
in 50%iger Silbernitratlösung (flüss. Phase).

| Verwendetes $C_4H_8-C_4H_{10}$ - Gemisch | Löslichkeit |
|---|-------------|
| 11 % C_4H_8 | 6,4 |
| 17 % " | 9,5 |
| 24 % " | 14,0 |
| 33,5 % " | 24,3 |
| 95-98 % C_4H_8 | 56,6 |
| " " C_4H_8 | 117,3 |

Tabelle 7.

Löslichkeit von β -Butylen aus 33 - 34%igen
 β -Butylen-Butan-Gemisch in verschiedenen konzen-
trierter Silbernitratlösung (Flüss.Phase).

| Verwendete AgNO_3 -lsg. | Löslichkeit 20° |
|-------------------------------------|---------------------------|
| %ig | |
| 10 | 5,7 |
| 20 | 13,2 |
| 30 | 20,1 |
| 40 | 23,1 |
| 50 | 24,0 |

Tabelle 8

Löslichkeit von Butan-Ethylen und deren Gemischen
in flüssigem Schwefeldioxyd.

| Temp. | SO ₂ vorgel. | zugefügt: | | Absorption | nicht absorbierter KW-Rest (obere Schicht) |
|-------|----------------------------|-----------|-----------------------------|------------------|--|
| | | CCM | CCM | | |
| -35° | 50 | 5 | | nicht wahrbar | |
| -35° | 50 | 500 | | Lösung | |
| -20° | 50 | | 25 | fest ganz gel. | |
| -25 | 50 | | 10 | ganz | 4.- |
| | | | + 10 | 16.- | 14.- entfällt noch 25% C ₄ H ₈ |
| | | | + 10 (=30cm ²) | 25.- | 0,5 |
| -30° | 50 | | 10 | | 1.- |
| | | | + 25 | 0,5 | 2.- enth. 22% SO ₂ u. 14,6% C ₄ H ₈ |
| | | | + 2,5 (=15cm ²) | 11,5 | 5,5 " |
| -60 | 50 | | 10 | 13.- | 1,5 " |
| -72 | 50 | | 3,5 | 5,5 | 1,5 " |
| -75 | 50 | | 5,5 | 4.- | 1,5 " |
| | | | + 2,5 (=30cm ²) | 4.- | 4.- " 5% SO ₂ 11,8% " |
| -78 | 10 | | 2 | Lösung | |
| | | | 3 | " | |
| | | | + 10 | " | |
| | | | + 25 | " | |
| | | | + 45 (=85cm ²) | " | |
| -20 | 380 | | 25,5 | Lösung | |
| -50 | " | | " | beginn. Scheidg. | |
| -75 | " | | " | 12-17 | |

8-10 enth. 2,5% C₄H₈
(v. SO₂ absorbierter KW-Rest entfällt ca 10% C₄H₈)

Tab. 8 (2)

| Temp. °C | C ₄ H ₈ -C ₄ H ₁₀ -Gem. vorgelegt | SO ₂ zugefügt | Absorption | nicht absorbiertes SO ₂ |
|----------|---|--|---------------------------|------------------------------------|
| -30° | 50%iges C ₄ H ₈ -Gem. 50.- ccm | +10.- +10.- + 5.- + 5.- (30.-) | ganz " 20.- 20.- | -- -- 4 ccm 10 " |
| -75° | 50.- " | + 5 +10 (15) | 3.- 5.- | 2.- 10.- |
| -78° | 88%iges C ₄ H ₈ -Gem. 50.- " | 310 ccm in Portion v. 10 ccm zugefügt | vollständig | -- |

4g KW mit 39% C₄H₈; KW-Schicht
33% SO₂ und 22% C₄H₈

KOH → 2 g KW mit 60,2% C₄H₈
KW-Schicht 19% SO₂ u. 27% C₄H₈

Tabelle 9

Löslichkeit von Acetylen und Propylen in
50%iger KMnO_4 -Lösung bei 2-3°.

| Verwendetes Gas | Löslichkeit -Aufnahmefähigkeit v. 1 Vol. KMnO_4 -Lsg. |
|---|--|
| Aethylen-Stickst. mit C_2H_4 | Vol C_2H_4 |
| 97,5 | 57,3 |
| 52,0 | 29,2 |
| 35,0 | 26,1 |
| 20,0 | 19,0 |
| 10,0 | 8,9 |
| Aethylen-Aethan " C_2H_4 | |
| 60,4 | 37,0 |
| 22,0 | 13,8 |
| 11,0 | 9,0 |
| Propylen-Stickstoff " C_3H_6 | Vol C_3H_6 |
| 97,0 | 65,3 |
| 59,0 | 47,3 |
| 29,2 | 29,0 |
| 9,0 | 10,0 |

Gefüllter Waschturm.

Tabelle 10

Trennung von Butylen-Butan-Gemischen mittels 50 %iger AgNO₃-Lösung bei 2-3°

| Vers. Nr. | Getrenntes Gasgemisch mit % C ₄ H ₈ | stündl. Einsatz-Turm Ltr. (20) | Stündl. Leistung: Ltr. Gas erhalten pro Ltr. ungespumpter Lösung C ₄ H ₈ + C ₄ H ₁₀ | Analyse der getrennten Gase % ig | | Verweilzeit im Waschturm | | AgNO ₃ -Lsg. im Waschturm ccm | AgNO ₃ -Lsg. Umlauf pro Std. pro cm ² Ltr. | Regenhdhe Ltr. Lsg./Std. | Gasgeschw. im Turm cm/sec | Temp. in Masch.-Turm | Vordruck m/m Hg | | |
|-----------|---|-----------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--|--|--------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------|------|----|
| | | | | C ₄ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | AgNO ₃ -Lsg. | Gasgem. C ₄ H ₈ | | | | | | | | |
| 17 | 34 | 288 | 8,6 | 16,7 | 99,3 | 99,5 | 2,5 | 6,35 | 18,7 | 200 | 2,98 | 1,01 | 1-3° | 100° | 40 |
| 18 | " | 326,5 | 10,43 | 20,24 | 99,2 | 99 | 2,47 | 5,2 | 15,3 | 185 | 3,4 | 1,03 | 1-4° | 99° | 40 |
| 19 | " | 400,0 | 12,8 | 24,8 | 99,2 | 97,5 | 2,86 | 4,9 | 14,4 | 215 | 4,15 | 1,41 | 1-4° | 99° | 40 |
| 13 | 24,2 | 179,6 | 4,15 | 12,5 | 99,5 | 99,0 | 3,13 | 11,7 | 48,4 | 235 | 1,9 | 0,46 | 1-3 | 99,5 | |
| 14 | 22,2 | 224,6 | 4,65 | 16,3 | 99,2 | 99 | 3,0 | 9,25 | 41,6 | 225 | 2,313 | 0,51 | 1-2 | " | |
| 16 | " | 298,0 | 6,12 | 21,7 | 99,2 | 97,6 | 2,86 | 6,6 | 29,7 | 215 | 3,16 | 0,70 | 1-2,5 | " | |
| 23 | 10,0 | 194 | 1,76 | 15,13 | 98,5 | 99,2 | 2,73 | 9,8 | 98 | 205 | 1,98 | 0,198 | 1-2 | 100 | |
| 21 | " | 215 | 1,98 | 17,85 | 99 | 99 | 3,13 | 10,2 | 102 | 235 | 2,19 | 0,219 | " | " | |
| 22 | " | 259 | 2,39 | 21,5 | 98,4 | 98,7 | 2,93 | 7,9 | 79 | 220 | 2,64 | 0,264 | " | " | |

400000296

Berieselter Waschturm

Trennung von Butylen-Butan-Gemischen mittels 50%iger AgNO₃-Lösung.

Tabelle 11

| Vers. Nr. | getrenntes Gasgemisch mit % C ₄ H ₁₀ | stündl. Einsatz- Turm- | | stündl. Leistung: Ltr.-Gas erhalten pro Ltr. umgepumpter Lösung | Analyse der getrennten Gase %ig | Verweilzeit im Waschturm | | AgNO ₃ -Lsg. im Waschturm ccm | AgNO ₃ -Lsg. Umlauf pro Std. Ltr. | Regenhöhe Ltr.-Lsg./Std. pro cm ² Q | Gaseschw. i. Turm ca/sec. | Temp. in Wasch- Turm | Vordruck p/m Hg |
|--|--|------------------------|-----------|---|---------------------------------|--------------------------|--|--|--|--|---------------------------|----------------------|-----------------|
| | | g | Ltr. (20) | | | AgNO ₃ -Lsg. | Gasgem. C ₄ H ₁₀ | | | | | | |
| Turm 1 13 mm Ø 1,326 cm ² Q | | | | | | | | | | | | | |
| 40 | 33,3 | 161 | 67,6 | 5,01 | 99,4 | 99, (1) | 9,6 | 12 | 4,5 | 3,393 | 13,6 | 2-4° | 15-20 |
| 27 | 22,2 | 128 | 53,5 | 2,64 | 99,0 | 99, (2) | 21 | 26 | 4,5 | 3,393 | 10,7 | 2-4° | 15 |
| 28 | " | 178 | 74,3 | 4,16 | 98,7 | 98,6 | 27 | 30 | 4,0 | 3,02 | 14,9 | 2-5° | " |
| 42 | 10,0 | 68,6 | 28,4 | 0,86 | 99,1 | 99 | 20,7 | 19 | 3,3 | 2,49 | 5,73 | 2-4° | 15 |
| 45 | " | 71,0 | 29,5 | 1,05 | 99,0 | 97,8 | 10,3 | 8 | 2,8 | 2,113 | 5,93 | 2-6° | 7 |
| Turm 2 18 mm Ø 2,544 cm ² Q | | | | | | | | | | | | | |
| 33 | 33,3 | 126 | 53,3 | 2,12 | 99,5 | 99,1 | 12,8 | 30 | 8,4 | 3,30 | 5,56 | 2-4° | 20 |
| 39 | " | 162 | 68 | 3,02 | 99 | 99 | 10,6 | 22 | 7,5 | 2,945 | 7,13 | " | 15 |
| 36 | " | 166 | 70 | 3,23 | 99 | 98,6 | 15,0 | 30 | 7,2 | 2,828 | 7,32 | " | 20 |
| 31 | 22,2 | 138 | 57,7 | 1,35 | 99 | 99 | 13,8 | 30 | 6,4 | 3,30 | 6,03 | 1,4 | 15 |
| 30 | " | 180 | 75,2 | 2,0 | 99,2 | 97,8 | 12,8 | 23 | 6,4 | " | 7,87 | " | 15 |
| 34 | 10,0 | 101 | 41,6 | 0,485 | 99 | 99 | 12,8 | 30 | 8,4 | 3,30 | 4,34 | 2-4° | 20 |

400000297

"Ströder-Wascher"

Trennung von Butylen-Butan-Gemischen mittels 50%iger AgNO₃-Lösung.

Tabelle 12

| Vers. Nr. | getrenntes Gasgemisch mit % C ₄ H ₈ | stündl. Einsatz = Wascher | | stündl. Leistung: Ltr. Gas erhalten pro Ltr. umgepumpter Lösung | Analyse der getrennten Gase %ig. | | Verweilzeit im Wascher | | AgNO ₃ -Lsg. im Wascher | AgNO ₃ -Lsg. Umlauf pro Std. Ltr. | Gaseschw. im Wascher cm / Sek. | Temperatur im Wascher Turn | Verdruckt n/m H ₂ O |
|-----------|---|---------------------------|------------|---|--|--|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| | | g | Ltr. (20°) | | C ₄ H ₈ + C ₄ H ₁₀ | C ₄ H ₈ C ₄ H ₁₀ | Gasgem. C ₄ H ₈ | AgNO ₃ Lsg. Min. | | | | | |
| 87 | 33,3 | 420 | 176 | 13,04 | 26,08 | 99,8 | 97,8 | 0,93 | 70 | 4,5 | 6,48 | 0-5° | 10 |
| 89 | " | 384 | 161 | 11,92 | 23,84 | 99,1 | 98,5 | " | " | " | 5,94 | " | " |
| 90 | " | 376 | 157,5 | 11,66 | 23,32 | 99,3 | 98,6 | " | " | " | 5,82 | " | " |
| 91 | " | 329,2 | 138 | 10,22 | 20,44 | 99,0 | 99,0 | " | " | " | 5,1 | " | " |
| 81 | 20,0 | 252 | 105,2 | 4,83 | 19,32 | 98,8 | 99,2 | 0,97 | " | 4,35 | 3,87 | 0-8° | 5 |
| 85 | " | 306 | 127,8 | 5,78 | 23,12 | 99,0 | 99,1 | 0,98 | " | " | 4,7 | " | " |
| 84 | " | 318 | 132,8 | 6,1 | 24,4 | 99,0 | 98,9 | " | " | " | 4,89 | 0,7 | " |
| 86 | " | 324 | 135,2 | 6,21 | 24,9 | 99,5 | 99,0 | 0,90 | " | " | 4,98 | 0-4° | 6 |
| 93 | 10,0 | 215 | 85,7 | 1,9 | 17,1 | 99,2 | 99,2 | 0,93 | " | 4,5 | 3,15 | 0-4° | 8 |
| 92 | " | 234 | 93,2 | 2,07 | 18,6 | 99 | 99 | " | " | " | 3,45 | 0-3° | 8 |
| 95 | " | 260 | 103,5 | 2,4 | 21,6 | 98,8 | 99,1 | 0,98 | " | 4,32 | 3,6 | " | 6 |
| 94 | " | 268 | 106,8 | 2,37 | 21,35 | 99,0 | 98,8 | 0,92 | 68 | 4,5 | 3,93 | " | 8 |

400000298

"Ströder-Wascher"

Trennung von Butylen-Butan-Gemischen mittels 50%iger AgNO_3 -Lösung bei 10°

Tabelle 12 c

| Vers. Nr. | getrenntes Gasgemisch mit % C_4H_8 | stündl. Einsatz-Wascher | | stündl. Leistung: Ltr. Gas erhalten pro Ltr. umgepumpter Lösung $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ | Analyse der getrennten Gase | | Verweilzeit im Wascher | | AgNO_3 -Lsg. im Wascher ccm | AgNO_3 -Lsg. Umlauf pro Std. Ltr. | Gesgeschw. im Wascher cm/sek. Gem. C_4H_8 | Temperatur im Wascher Turm | | | | |
|-----------|--|-------------------------|------------|--|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------|--------------------------------------|--|---|----------------------------|------|------|--------|------|
| | | g | Ltr. (20°) | | C_4H_8 | C_4H_{10} | AgNO_3 -Lsg. Min. | Gasgem. Sek. | | | | | | | | |
| 218 | 33,5 | 242 | 161,4 | 7,6 | 15,2 | 99,5 | 98,2 | 0,93 | 11,1 | 33,3 | 70 | 4,5 | 3,84 | 1,28 | 10-11° | 100° |
| 214 | 20,- | 244 | 102 | 4,54 | 18,16 | 99,5 | 98,7 | 0,93 | 10,8 | 58,4 | 70 | 4,5 | 3,91 | 1,3 | 9-10° | 100° |
| 220 | 10,0 | 180 | 75 | 1,67 | 15,0 | 99,5 | 98,6 | 0,93 | 14,7 | 147 | 70 | 4,5 | 2,9 | 0,29 | 9-10° | 100° |

Trennung eines 5 kg-Butylen-Butan-Gemisches im "Ströder-Wascher".

Tabello 13.

| Vers. Nr. | getrenntes Gasgemisch mit % C ₄ H ₈ | stündl. Einsatz- Vol. (20°) | stündl. Leistung: Ltr. Gas erhalten pro Ltr. ungepumpter Lösung | Analyse der getrennten Gase % ig | Verweilzeit im Wascher | AgNO ₃ -Lsg. im Wascher | AgNO ₃ -Lsg. pro Std. Umlauf | Gasgeschw. im Wascher | Temperatur im Wascher | Verdunst. n/n H ₂ O |
|-----------|---|-----------------------------|---|----------------------------------|------------------------|------------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | | | | | | | | | | |
| 176 | 13 | 282 | 3,4 | 99,3 | 9,8 | 70 | 4,5 | 4,35 | 1-4° | 97-100° |

Die Trennung eines etwa 5 kg Butylen-Butan-Gemisches mit 13 % Butylen (Dest. 151 Vers. 56/57/58 Bl.) im Dauerversuch (in 3 Ansätzen bei 6 stündiger täglicher Waschdauer) ergab durchgehend gleiche Ergebnisse wie oben.

| | | |
|-------------------------------|--------|-----------------------------|
| Gesamtmenge d. erhalt. Butans | 4362 g | 98,8 % ig |
| " " Butylens | 598 g | 99,3 % ig (butandienhaltig) |
| | 4960 g | |

Bestimmung der Kohlenwasserstoffe.

- 1.) Destillation des erhaltenen Butans in einer 2 m-Podbielniak-Kolonnen ergab Normal-Butan.
- 2.) Destillation und Siedeanalyse des bromierten Butylens ergab 75-80%iges n-Butylen in Gemisch mit o-Butylen und 3,8 % der Gesamtstoffe an Butadien.

400000300

"Ströder-Wascher"

Trännung von Äthylen- u. Propylen-Gemischen mittels 50%iger AgNO₃-Lösung.

Tabelle 14

| Vers. Nr. | getrenntes Gasgemisch | | stündl. Einsatz- Wascher Volum Ltr. | stündl. Leistung: Ltr. Gas erhalten pro Ltr. umgepumpter Lösung | | Analyse der getrennten Gase % ig | | Verweilzeit im Wascher | | AgNO ₃ -Lsg im Wascher | AgNO ₃ -Lsg. pro Std. Ltr. | Gasgeschw. i. Wascher cm / sec. | Temp. i. Wascher- Ausgange Turm | Vordruck mm Hg |
|-----------|---------------------------------|------------------|-------------------------------------|---|---------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------------|------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|
| | C ₂ H ₄ % | N ₂ % | | C ₂ H ₄ Ltr. | N ₂ Ltr. | AgNO ₃ Lsg. Min. | Gasgem. Olefin Sek. | AgNO ₃ Lsg. Min. | Sek. | | | | | |
| 181 | 50 | 50 | 120 | 13,3 | 13,3 | 99,3 | 98,5 | 0,93 | 9,0 | 70 | 4,5 | 4,44 | 1-5° | 98-100° |
| 182 | " | " | 150 | 16,7 | 16,7 | 99 | 98,5 | " | 7,2 | 70 | 4,5 | 5,55 | " | " |
| 184 | 20 | 80 | 120 | 5,33 | 21,34 | 99 | 99,4 | " | 9,0 | " | " | 4,44 | " | 98 |
| 186 | " | " | 203 | 9,11 | 36,5 | 98,8 | 99,4 | 0,8 | 5,45 | 60 | " | 7,6 | " | 100 |
| 188 | " | " | 225 | 10,0 | 40,0 | 98,7 | 99,0 | 0,77 | 5,0 | 58 | " | 8,3 | " | " |
| 187 | " | " | 265 | 11,8 | 47,1 | 99,0 | 96,3 | 0,6 | 4,4 | 45 | " | 9,7 | " | 96-100° |
| 189 | 10 | 90 | 225 | 5,0 | 44,4 | 99,0 | 99,0 | 0,67 | 5,12 | 50 | " | 8,3 | " | 100 |
| 190 | 20 | 80 | 228 | 10,13 | 40,6 | 98,8 | 99,0 | 0,58 | 5,17 | 43 | 4,5 | 8,4 | 1-5° | 100° |
| 191 | 10 | 90 | 212 | 4,71 | 42,4 | 99,0 | 98,5 | 0,68 | 5,42 | 51 | " | 7,8 | " | " |
| 192 | 10 | 90 | 212 | 4,71 | 42,4 | 98,5 | 99,0 | 0,68 | 5,42 | 51 | 4,5 | 2,61 | " | " |

400000301

Tabelle 16.

Versuche zur kontinuierlichen Trennung eines Butylen-(C₄H₈)-Ethan-Gemisches im gefüllten Waschbottum mittels Salpetersäure.

Tab. 16.

| Vers.Nr. | Waschflüssigkeit | gewarntes C ₄ H ₈ -C ₂ H ₆ -Gem. Eins. pro Std. | Mengen der abgetrennten Gasanteile: % vom Minimum | | Analyse der abgetrennten Gase | | Bemerkung |
|----------|---|---|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| | | | C ₄ H ₈ | C ₂ H ₆ | C ₄ H ₈ | C ₂ H ₆ | |
| 127 | HNO ₃ 30%ig mit 2% AgNO ₃ + 1/2 Harnst. | 28 | 21,4 | 78,6 | 96 | 84 | NO ₂ bildet sich nicht. |
| 130 | HNO ₃ 50%ig mit 2% AgNO ₃ + 1/2 Harnst. | 70 | 8,6 | 91,4 | 80,5 | 85,8 | NO ₂ bildet sich nicht. |
| 129 | " " | 33 | 15,8 | 84,2 | 89,2 | 73,5 | " " |
| 128 | " " | 34 | 11,8 | 88,2 | 92 | 75 | " " |
| 131 | Vergleichsvers. mit AgNO ₃ -Lsg. 2%ig | 33 | 17,2 | 82,8 | 94 | 32,5 | " " |
| 132 | " " | 22 | 19,2 | 80,8 | 94,6 | 82,7 | " " |
| 135 | " " 5%ig | 28 | 28,6 | 71,4 | 93,4 | 32,6 | " " |

Versuche mit 10 bis 50%iger Silbernitratlösungen siehe Tabelle 15

Versuche mit 10 bis 50%iger Silbernitratlösungen siehe Tabelle 15

Tabelle 17a

100 ccm einer 50 Vol.-%igen Silbernitratlösung (50%ig) wurden bei bestimmtem Vakuum und schrittweise ansteigender Temperatur je 10 bzw. 1 min. bei 0, 15, 30, 40 u. 50° entgast, um jeweils nach dieser Zeit das bei der betreffenden Temperatur noch in der Lösung vorhandene Butylen bestimmt (2 ccm Lsg. durch Erhitzen in eine Dunstbürette entgast und mit 67,1iger I_2SO_4 das abgegebene Butylen bestimmt).

Ausgasdauer 10 Minuten40 mm Hg

die Lösung enthielt nach Evakuieren

bei 0° noch 4,3 Vol. C_4H_8

" 15° " 2,6 Vol. "

" 30° " 0,6 " "

" 40° " 0,0 " "

80 mm Hg

die Lösung enthielt nach Evakuieren

bei 0° noch 8,9 Vol. C_4H_8

" 15° " 3,0 " "

" 30° " 1,8 " "

" 40° " 0,5 " "

" 50° " 0,15 " "

100 mm Hg

die Lösung enthielt nach Evakuieren

bei 0° noch 12,8 Vol. C_4H_8

" 15° " 4,5 " "

" 30° " 2,5 " "

" 40° " 1,4 " "

" 50° " 0,4 " "

Tabelle 17b

Ausgasdauer 1 Minute

60 - 70 mm Hg; Ausgangslösung mit 9,5 Vol. C_4H_8

die Lösung enthielt nach Evakuieren

bei 0° noch 8,7 Vol. C_4H_8

" 15° " 7,8 " "

" 30° " 3,9 " "

" 40° " 0,7 " "

Tabelle 17 c

Rückgewinnung von gelöstem *n*-Butylen aus
50%iger Silbernitratlösung durch Evakuieren
bei 10 bzw. 15°.

- 1) Ausgasdauer 1 Minute; Ausgangslösung mit 5 Vol. C_4H_8
Temperatur 10° C in 1 Vol. Lsg.
Die Lösung enthielt nach 1 Minute bei 8 bis 10 mm Hg
noch 0,47 Vol. C_4H_8
nach einer weiteren Minute bei 7 bis 8 mm Hg noch
0,2 Vol. C_4H_8 in 1 Vol. Lsg.

- 2) Ausgasdauer 5 bzw. 2,5 Minuten; Ausgangslösung mit 5 Vol. C_4H_8
Temperatur 10° C
Die Lösung enthielt nach 5 min. bei 13-14 mm Hg noch
0,4 Vol. C_4H_8
nach weiteren 2,5 Minuten bei 6 mm Hg noch 0,2 Vol. C_4H_8

- 3) Ausgasdauer 1 Minute. Ausgangslösung mit 5 Vol. C_4H_8
Temperatur 15°
Die Lösung enthielt nach 1 min. bei 15 mm Hg noch 0,3 Vol.
 C_4H_8 .

Tabelle 19.

Untersuchung der Butylen-Butan-Trennung mittels Schwefelsäure.

| Vers. Temp. °C | Verwendete H ₂ SO ₄ %ig | Zusatz | Verwendetes C ₄ H ₈ | C ₄ H ₈ absorbiert pro 100 g vorgel. H ₂ SO ₄ g | gebildetes Poly-Öl, w. umgesetzt, C ₄ H ₈ | % C ₄ H ₈ zurück aus Ester-Säure-Gem. | % C ₄ H ₈ zurück von Gesamtein-satz | H ₂ O-Zusatz zu 100 g Sre-Buter - Gemisch f. Reagenst. | Freie Säure (frei + verest.) |
|----------------|---|----------------------|---|---|---|---|---|---|------------------------------|
| 17-20 | 90 | --- | * | 34,7 | 60,2 % | --- | --- | 70 g | 43 |
| 16-20 | 85 | --- | " | 16,15 | 42,0 % | 75,5 | 43,7 | 31 g | 43 |
| 16-20 | 85 | 1% AgNO ₃ | " | 32,1 | 21,3 % | 60,0 | 47,0 | 50 g | 43,7 |
| 15-15 | 80 | " | " | 23,5 | 10,2 % | 93,5 | 78,2 | 50 g | 43,7 |
| 11-14 | 75 | " | " | 22,0 | 5,6 % | 85,7 | 80,5 | 50 g | 43,7 |
| 17 | 70 | " | " | 20,1 | 3,7 | 55,2 | 53,3 | 30 g | 43,7 |
| 14-15 | 65 | " | " | 10,5 | 0,0 | 52,4 | 52,4 | 50 g | 43,7 |
| 15 | 75 | 1% AgNO ₃ | " | 21,5 | 0,0 | 91,0 | 91,0 | 50 g | 43,7 |
| 15-16 | 70 | " | " | 23,5 | 0,0 | 53,0 | 53,0 | 50 g | 43,7 |
| 13-19 | 85 | " | " | 43,2 | 4,25 | 83,5 | 86,0 | 40 g | 43,7 |
| 16-16 | 85 | " | B | 79,6 | 0,0 | 90,5 | 90,5 | 40 g | 43,7 |
| -20 | 75 | " | * | 22,7 | 0,0 | 95,6 | 95,0 | 50 g | 43,7 |
| 15-16 | 85 | 1% AgNO ₃ | 23%iges Butylen-Butan-Gemisch | 10,7 | 50,2 | 80,0 | 35,9 | 50 g | 50,7 |

B. Organische Waschflüssigkeiten.

Löslichkeit von n-Butan, Butylen und Butadien in (wässrigen) organischen Flüssigkeiten.

(Absorption im Butadien-Bestimmungsapparat)

| Waschflüssigkeit | | Temp. °C | L ö s l i c h k e i t | | |
|---|-------|-------------|-----------------------|-----------|----------|
| | | | n-Butan | β-Butylen | Butadien |
| Methanol | 98%ig | 2 | 12,2 | 18,7 | 19,0 |
| " | 50%ig | 3 | 0,6 | 2,1 | 3,2 |
| Aethanol | 96 " | 2 | 17,3 | 18,2 | 18,6 |
| " | 50 " | 2 | 4,3 | 9,2 | 6,9 |
| n-Butanol | 100 " | 3 | 18,6 | 18,4 | 18,8 |
| " | 50 " | 3 | 15,6 | 15,9 | 17,9 |
| Butylenglykol 1,3 | 100 " | 2 | 0,3 | 1,8 | 2,0 |
| " | 50 " | 2 | 0,4 | 1,0 | 1,4 |
| Lösungsmittel GA | 80 " | 3 | 7,5 | 36,5 | 51,0 |
| " | 50 " | 3 | 2,5 | 3,6 | 3,3 |
| Lösungsmittel GM | 80 " | 3 | 4,5 | 14,3 | 24,2 |
| " | 50 " | 3 | 1,3 | 2,0 | 2,8 |
| Acetin mono | 100 " | 2 | 0,9 | 4,5 | 0,3 |
| " | 50 " | 2 | 0,0 | 1,3 | 2,0 |
| Acetin di | 100 " | 2 | 1,8 | 7,5 | 14,2 |
| " | 50 " | 2 | 0,6 | 1,7 | 4,5 |
| Phenol | 75 " | 2,5 | 6,8 | 16,0 | 18,5 |
| " | 6 " | 2,5 | 0,3 | 0,6 | 1,2 |
| Aceton | 100 " | 5 | 18,7 | 19,0 | 18,6 |
| " | 50 " | 3 | 0,7 | 17,8 | 14,2 |
| " | 25 " | 3 | 0,1 | 0,8 | 0,2 |
| Chloralhydrat | 80 " | 2,4 | 0,4 | 7,0 | 6,0 |
| " | 70 " | 2,5 | 0,4 | 80,0 | 6,5 |
| " | 70 " | 3,5 | 0,4 | 35,0 | --- |
| Dioxan | 80 " | 2 | 10,3 | 18,1 | 18,2 |
| " | 50 " | 2 | 3,8 | 15,2 | 15,0 |
| Dioxan 25 % m. 400 ccm Gas behandelt, 1Mal | | 3 | 0,3 | 50,0 | 1,5 |
| " 25 % " " " | | 3,5 | 0,1 | 32,0 | 1,5 |
| " 10 % " " " | | 3 | 0,0 | 0,5 | 0,5 |

Tabelle 20.

- 2 -

| Waschflüssigkeit | | Temp. °C | Löslichkeit | | |
|--|--------|-------------|-------------|-----------|----------|
| | | | n-Butan | β-Butylen | Butadien |
| Dichloräthyläther (mit 400 cm Gas behandelt) | | 3 | 71,0 | 96,5 | 96,7 |
| Essigsäure | 100 % | 2 | 9,7 | 18,3 | 18,9 |
| " | 50 % | 2 | 0,6 | 2,0 | 3,7 |
| Essigsäureanhydrid | 100 % | 2 | 12,4 | 18,5 | 18,7 |
| β-Naphthalinsulfosäure | 40 % | 2,5 | 0,5 | 1,4 | 0,5 |
| Acetonitril | 100 % | 3 | 10,6 | 18,8 | 19,0 |
| " | 50 % | 3 | 1,3 | 15,4 | 23,0 |
| Acetamid | 50 % | 3 | 0,6 | 2,7 | 3,7 |
| Harnstoff | 20 % | 3 | 0,2 | 1,3 | --- |
| Harnstoffnitrat | 13,8 % | 3 | 0,7 | 1,1 | 1,6 |
| Thioharnstoff | 10 % | 20 | 0,3 | 0,4 | 0,7 |
| Urethan | 50 % | 3 | 0,6 | 2,6 | 3,8 |
| " | 20 % | 3 | 0,4 | 1,2 | 1,5 |
| Aethylamin | 33 % | 3 | 0,0 | 1,4 | 2,1 |
| Butylamin | 100 % | 2 | 18,4 | 19,2 | 19,3 |
| " | 50 % | 2 | 14,0 | 17,3 | 17,0 |
| Allylamin | 100 % | 2 | 17,9 | 19,1 | 19,2 |
| " | 50 % | 2 | 2,7 | 7,4 | 10,0 |
| Aethanolamin mono | 100 % | 2 | 1,2 | 3,5 | 7,5 |
| " | 80 % | 2 | 0,4 | 2,1 | 2,4 |
| " | 50 % | 2 | 0,2 | 0,64 | 1,0 |
| Aethanolamin di | 100 % | 2 | 0,3 | 1,7 | 2,5 |
| " | 80 % | 2 | 0,2 | 1,0 | 1,8 |
| Aethanolamin tri | 100 % | 2 | 0,4 | 1,4 | 2,4 |
| " | 80 % | 2 | 0,2 | 1,4 | 1,4 |
| " | 60 % | 2 | 0,1 | 0,9 | 2,0 |
| " m. 1% AgNO ₃ | 60 % | 2 | 0,2 | 1,1 | 1,7 |
| Anilinwasser gesätt. | | 2 | 0,1 | 0,9 | 1,6 |
| Anilinchlorhydrat gesätt. | | 2 | 0,1 | 0,8 | 1,4 |
| Cyclohexylamin | 100 % | 2 | 18,8 | 19,1 | 19,6 |
| " | 80 % | 2 | 18,1 | 18,8 | 18,5 |
| " | 50 % | 2 | 12,7 | 15,8 | 15,6 |
| " | 25 % | 2 | 9,1 | 12,5 | 13,1 |
| " | 15 % | 2 | 4,6 | 5,3 | 4,8 |

| waschflüssigkeit | | | — | — | — |
|--|-------|----|------|------|------|
| Benzylamin | 100 % | 2 | 16,7 | 18,4 | 18,0 |
| " | 80 % | 2 | 13,5 | 18,1 | 17,0 |
| " | 50 % | 2 | 8,2 | 8,0 | 11,0 |
| " | 25 % | 2 | 1,9 | 5,0 | 7,0 |
| " | 15 % | 2 | 0,5 | 3,0 | 4,0 |
| " | 8 % | 2 | 0,0 | 3,0 | 2,0 |
| B-Phenyläthylamin | 5 % | 2 | 0,7 | 2,1 | 2,0 |
| m-phenylenediamin gesätt. | | 3 | 0,5 | 0,5 | 0,0 |
| Pyridin | 100 % | 2 | 16,1 | 17,5 | --- |
| " | 80 % | 2 | 7,5 | 11,0 | 13,0 |
| " | 50 % | 2 | 3,1 | 4,5 | 7,2 |
| " | 30 % | 2 | 0,5 | 2,0 | --- |
| Pyridin 30% m. 5% C ₂ Cl ₂ | | 2 | 3,3 | 13,0 | 17,8 |
| " 30% " " " | | 2 | 0,5 | 3,4 | 7,0 |
| Aminopyridin | 75 % | 2 | 1,7 | 6,5 | 10,0 |
| " | 50 % | 2 | 1,2 | 3,3 | 4,7 |
| " | 20 % | 2 | 0,5 | 1,2 | 1,6 |
| Benzythyl- pyridinium- chlorid | 50 % | 2 | 1,0 | 3,0 | 2,6 |
| pp' Dipyridyl- Dichlor- benzolat | 10 % | 2 | --- | --- | 0,9 |
| Leukotrop C | 10 % | 2 | 0,2 | 0,8 | 9,6 |
| Hydrazinhydrat | 30 % | 3 | 0,2 | 0,7 | 1,0 |
| Phenylhydrasin | 100 % | 20 | 3,3 | 13,4 | --- |

Versuche zur kontinuierlichen Trennung von Butylon-Butan-Gemischen im gefüllten Waschturm mit wässrigen organischen

Waschflüssigkeiten.

| Vers. Nr. | Waschflüssigkeit | %ig | C ₄ H ₈ -C ₄ H ₁₀ -Gemisch | | Mengen der abgetrennten Anteile | | Analyse der abgetrennten Gase | | Bemerkung |
|-----------|--------------------|-----|--|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| | | | Einsatz pro Std. mit g | % C ₄ H ₈ | % C ₄ H ₈ | % C ₄ H ₁₀ | % C ₄ H ₈ | % C ₄ H ₁₀ | |
| 53 | Pyridin | 80 | 120 | 22 | 62 | 38 | 29 | 87 | |
| 54 | " | " | 65 | " | 73 | 27 | 28,5 | 90,2 | |
| 55 | " | " | 62 | " | 91 | 9 | 23,0 | 92,0 | wenig Butan, hochproz. |
| 56 | " | " | 39 | " | 96,2 | 3,8 | 23,0 | 95,2 | |
| 52 | " | " | 112 | 33-34 | 53,6 | 46,4 | 49,0 | 85,0 | |
| 51 | " | " | 96 | " | 71 | 29,0 | 42,5 | 89,3 | |
| 50 | " | " | 55 | " | 73,6 | 26,4 | 43,0 | 93,0 | " " |
| 57 | " | 50 | 59 | " | 14,6 | 85,4 | 55,0 | 73,0 | |
| 59 | " | " | 30,6 | " | 21,7 | 78,3 | 75,0 | 78,5 | |
| 60 | " | " | 23,7 | " | 22,8 | 77,2 | 75,0 | 79,5 | Anreicherung in beiden Anteilen |
| 61 | Pyridin | 25 | 58,6 | " | 3,9 | 96,1 | 63,0 | 68,0 | wenig Butylon; Anreicherung desselben |
| 62 | " | " | 21,0 | " | 9,5 | 90,5 | 62,0 | 69,0 | |
| 47 | Chloralhydrat | 80 | 25 | " | 20,0 | 80,0 | 62,0 | 74,4 | |
| 46 | " | 70 | 26 | " | 15,4 | 84,6 | 64,6 | 71,8 | |
| 45 | " | 50 | 27 | " | 7,4 | 92,6 | 68,0 | 69,0 | " " |
| 63 | Lösungsmittel G.M. | 80 | 156 | " | 38,5 | 61,5 | 51,0 | 78,0 | |
| 64 | " | " | 48 | " | 66,7 | 33,3 | 43,0 | 86,0 | Anreicherung in beiden Anteilen |
| 65 | " | " | 16 | " | 75,0 | 25,0 | 40,0 | 86,2 | |
| 66 | " | 50 | 49,7 | " | 5,8 | 94,2 | 65,0 | 68,5 | |
| 67 | " | " | 15,8 | " | 14,2 | 85,8 | 70,0 | 72,0 | |
| 68 | " | 25 | 56,5 | " | 2,66 | 97,34 | 73,0 | 68,0 | |
| 69 | " | " | 17,1 | " | 10,0 | 90,0 | 77,0 | 71,0 | wenig Butylon; Anreicherung desselben |
| 70 | Lösungsmittel G.A. | 80 | 68,6 | " | 95,0 | 5,0 | 35,0 | 96,0 | |
| 71 | " | " | 76,0 | " | 81,5 | 18,5 | 38,5 | 90,3 | wenig Butan; Anreicherung desselben |
| 72 | " | 70 | 69,0 | " | 69,6 | 30,4 | 42,5 | 87,0 | |
| 73 | " | " | 14,6 | " | 82,2 | 17,8 | 57,0 | 83,0 | Anreicherung in beiden Anteilen |
| 74 | " | 55 | 60,0 | " | 20,0 | 80,0 | 62,6 | 74,0 | |
| 75 | " | " | 18,0 | " | 44,4 | 55,6 | 55,0 | 84,0 | |
| 76 | " | 30 | 10,0 | " | 3,0 | 97,0 | 65,0 | 68,0 | wenig Butylon; Anreicherung desselben |

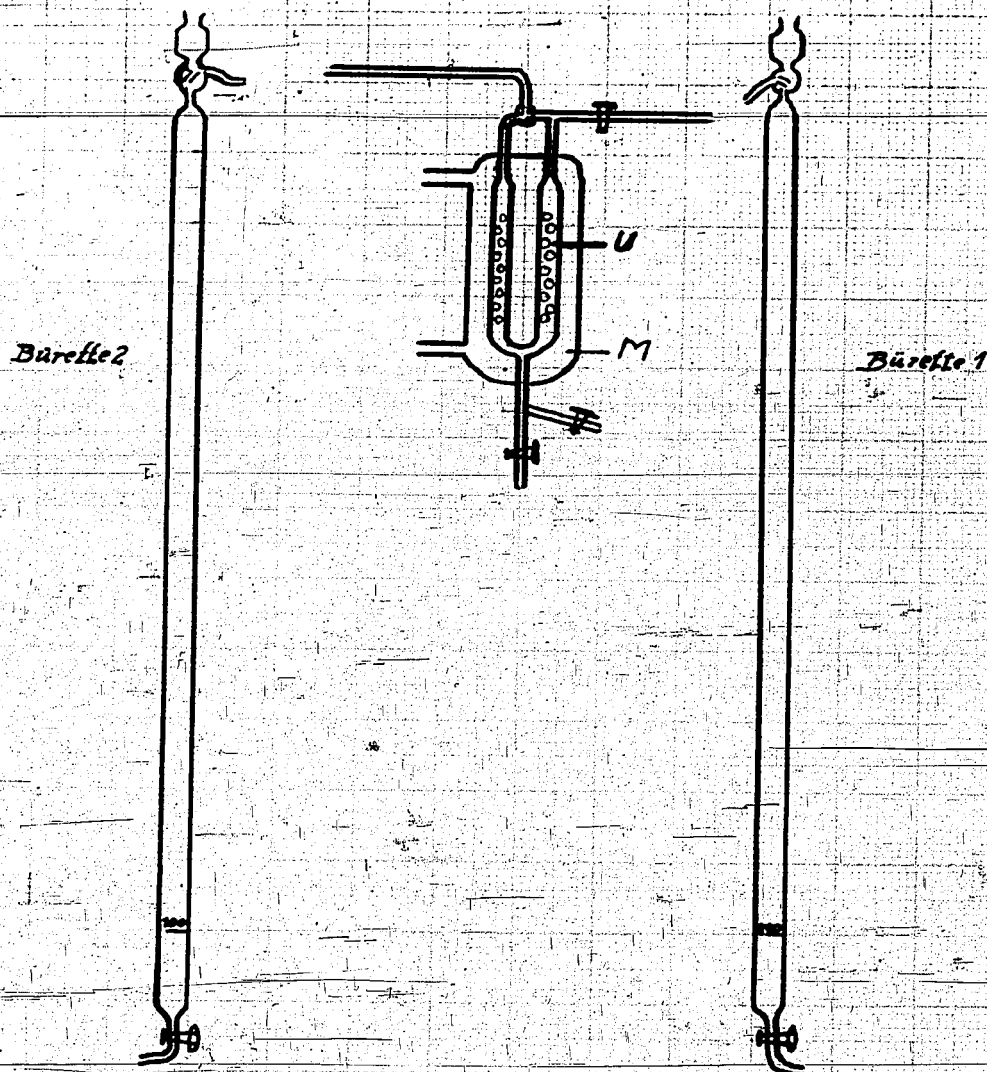
400000311

| Vers. Nr. | Lösungsmittel | % ig i.H ₂ O | C ₄ H ₈ -C ₄ H ₁₀ -Gemisch Einsatz pro Std. | | Mengen der abgetrennten Anteile | | Analyse der abgetrennten Gase | | Bemerkung |
|-----------|---------------|-------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---|
| | | | g | % C ₄ H ₈ | % C ₄ H ₈ | % C ₄ H ₁₀ | C ₄ H ₈ % ig | C ₄ H ₁₀ | |
| 100 | Benzylamin | 10 | 42,8 | 33-34 | 19,8 | 80,2 | 45,0 | 70,0 | |
| 101 | " | " | 25,0 | " | 11,2 | 88,8 | 59,8 | 68,5 | Anreicherung in beiden Anteilen |
| 102 | " | " | 16,0 | " | 18,7 | 81,3 | 61,7 | 73,0 | |
| 104 | Benzylamin | 8 | 40,3 | " | 2,0 | 98,0 | 55,0 | 67,5 | |
| 105 | " | " | 32,6 | " | 0,92 | 99,08 | 53,0 | 67,0 | |
| 103 | Benzylamin | 5 | 14,3 | " | 2,1 | 97,9 | 65,0 | 67,0 | |
| 111 | Dioxan | 75 | 147,0 | " | 96,0 | 4,0 | 34,0 | 81,0 | wenig Butan; Anreicherung |
| 112 | " | " | 93,0 | " | 96,8 | 3,2 | 34,0 | 82,0 | desselben |
| 116 | Dioxan | 70 | 66,5 | " | 99,2 | 0,75 | 33,0 | 84,0 | " " |
| 113 | " | 65 | 60,0 | 30 | 73,4 | 26,6 | 37,0 | 88,0 | " " |
| 114 | " | " | 68,0 | " | 86,0 | 14,0 | 33,6 | 91,0 | " " |
| 108 | " | 50 | 34,0 | 33-34 | 23,5 | 76,5 | 55,0 | 75,0 | |
| 109 | " | " | 24,0 | " | 33,3 | 66,7 | 48,0 | 77,5 | Anreicherung in beiden |
| 110 | " | " | 14,3 | " | 37,0 | 63,0 | 49,5 | 80,0 | Anteilen |
| 125 | Aceton | 100 | 292,0 | " | 98,0 | 2,0 | 34,0 | 76,0 | |
| 124 | " | 60 | 56,0 | " | 46,0 | 53,6 | 44,0 | 74,5 | |
| 122 | " | " | 30,0 | " | 80,0 | 20,0 | 38,0 | 87,0 | |
| 123 | " | " | 29,7 | " | 91,0 | 9,0 | 36,0 | 88,0 | wenig C ₄ H ₁₀ ; Anreicherung |
| 121 | " | " | 17,0 | " | 82,3 | 17,7 | 37,0 | 85,0 | desselben |
| 119 | Aceton | 50 | 28,0 | " | 57,0 | 43,0 | 47,0 | 85,0 | |
| 118 | " | " | 10,0 | " | 41,2 | 58,8 | 48,0 | 84,0 | Anreicherung beider Anteile |
| 120 | " | 40 | 30,0 | " | 13,3 | 86,7 | 60,0 | 71,0 | |
| 119 | " | " | 21,0 | " | 14,3 | 85,7 | 57,0 | 70,0 | |

400000312

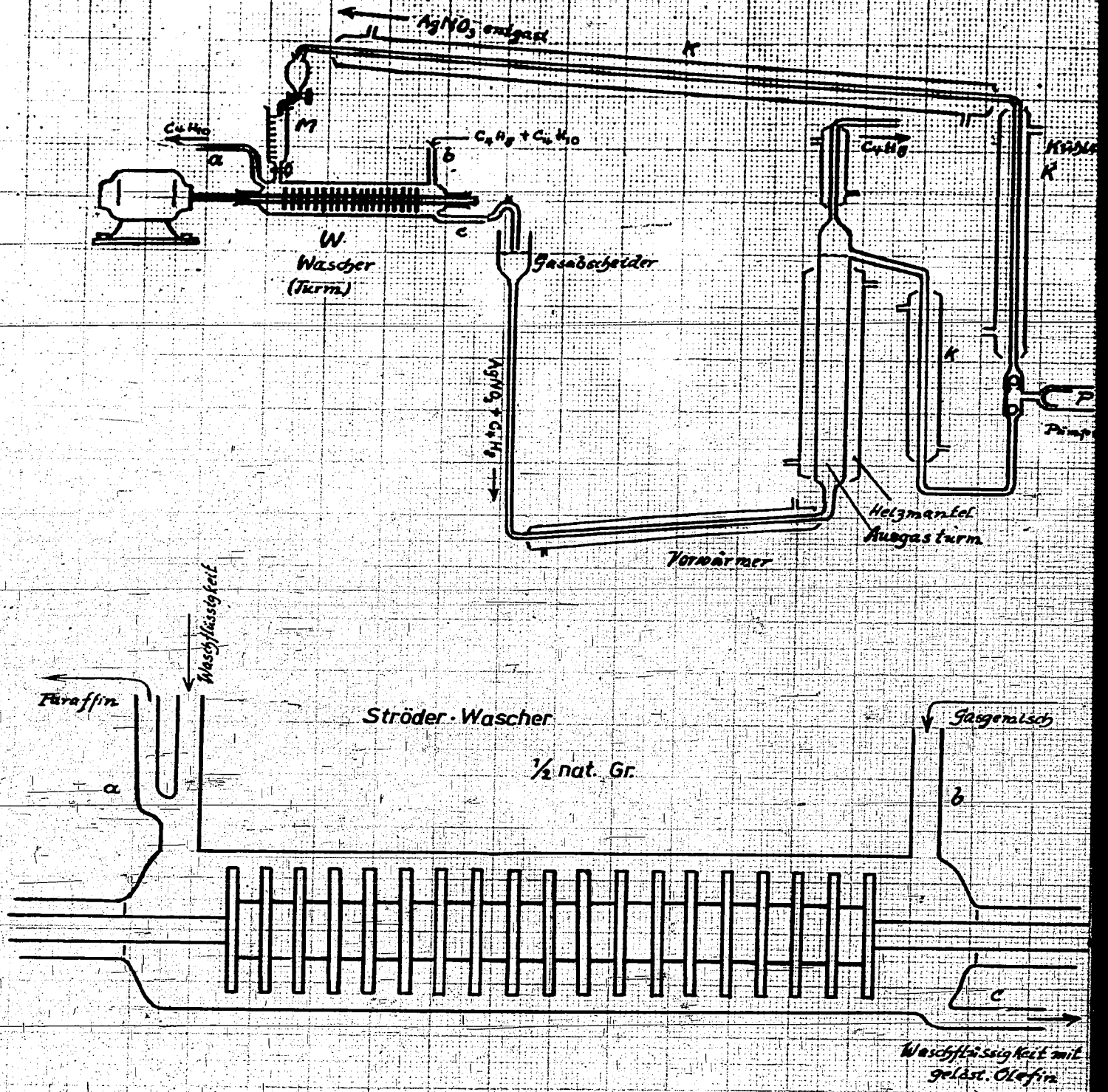
Absorptionsapparat (C₄H₆-Best-Apparat)

1/5 nat. Gr.



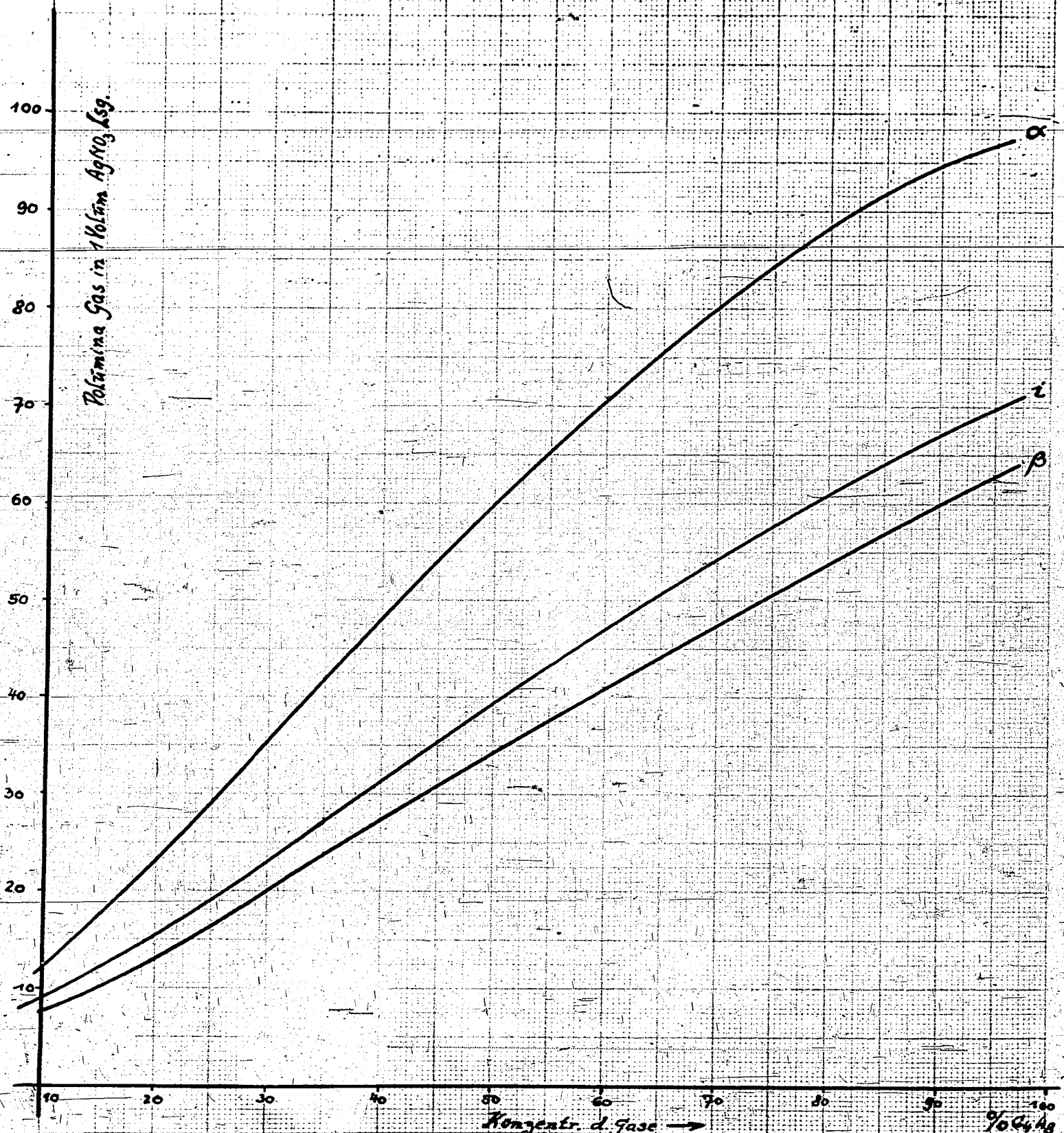
Kreislaufapparatur für kontin. Gasreinigung

1/2 nat. GröÙe



Löslichkeit der Butylene in 50%iger AgNO₃-Lsg. bei 2-30°C

Polämine Gas in 1 Molim AgNO₃-Lsg.

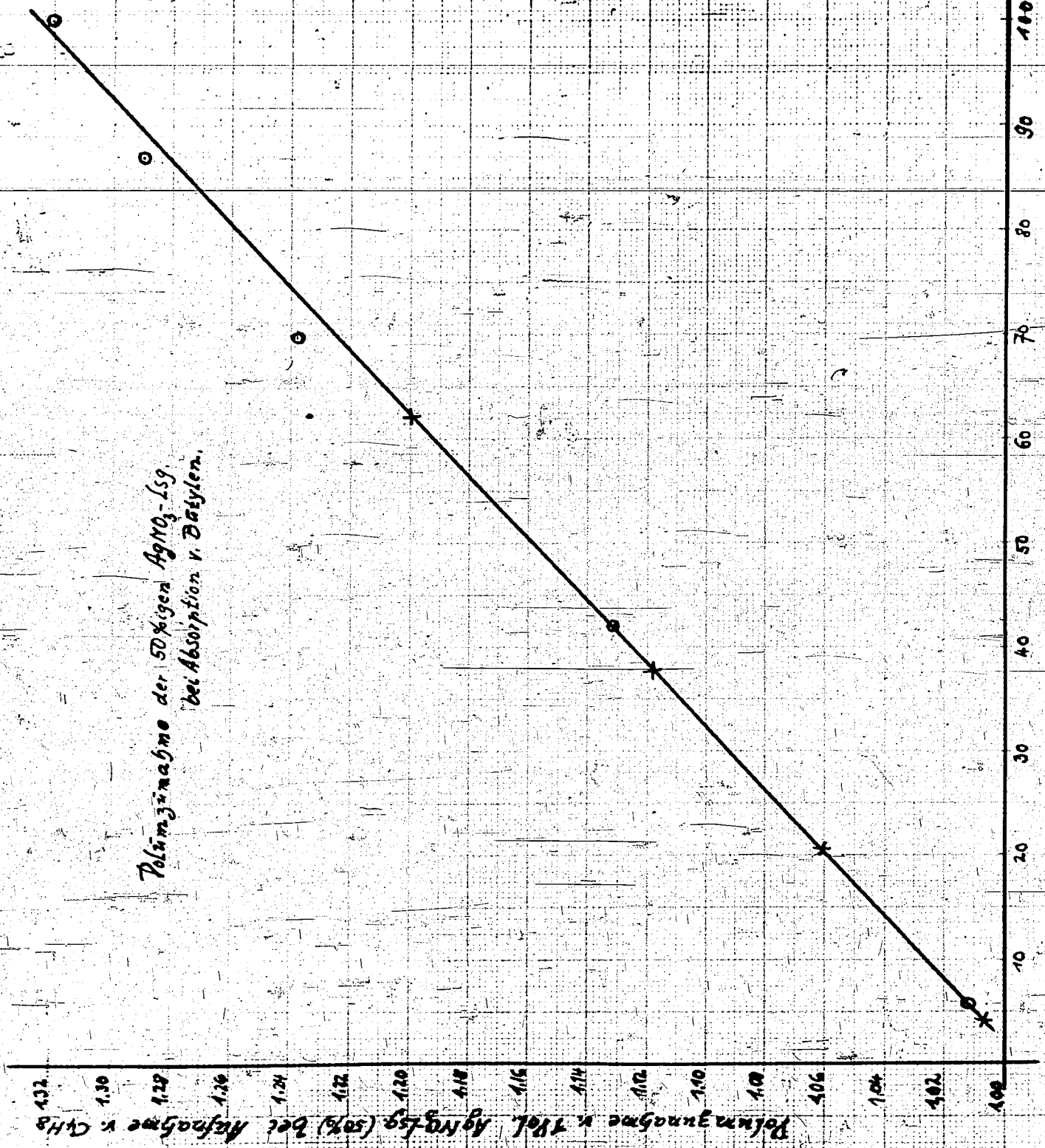


Seite 28

400000315

$\theta = \alpha$ C₆H₆
x = β

Polymzuznahme der 50%igen AgNO₃-Lsg.
bei Absorption v. Diätylen.

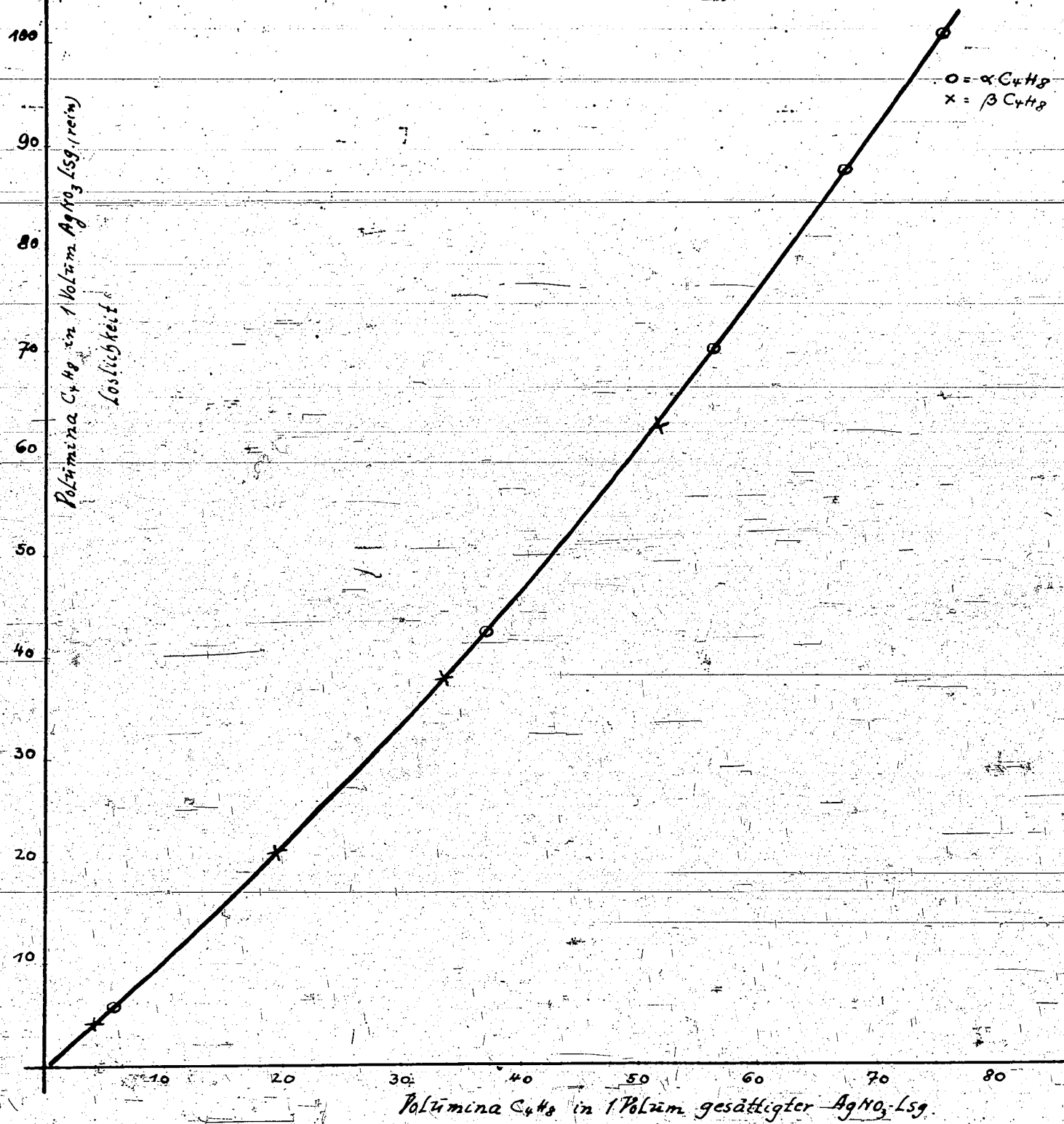


Polymzuznahme n. 1 Vol. AgNO₃-Lsg. (50%) bei Refr. n. v. C₆H₆

1.32
1.30
1.28
1.26
1.24
1.22
1.20
1.18
1.16
1.14
1.12
1.10
1.08
1.06
1.04
1.02
1.00

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

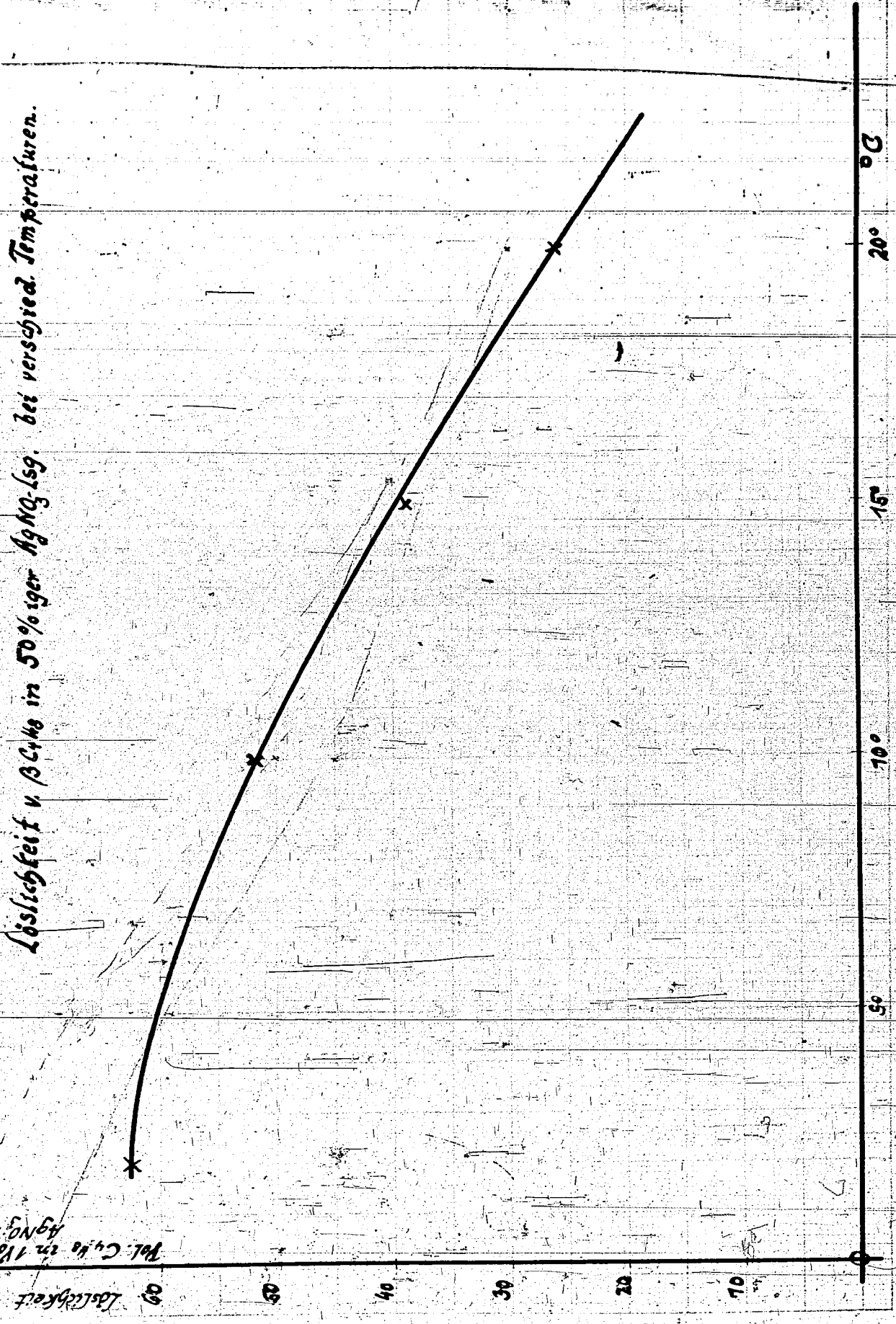
(mit C_4H_8)
Beziehung zwischen C_4H_8 -Gehalt in gesättigter 50%iger $AgNO_3$ -Lösung
u. Löslichkeit v. C_4H_8 in reiner 50%iger $AgNO_3$ -Lösung.



Kurve 2d

Löslichkeit v. $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$ in 50%iger AgNO_3 -Lsg. bei verschied. Temperaturen.

Lsg. $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$ in 10%
 AgNO_3 -Lsg.

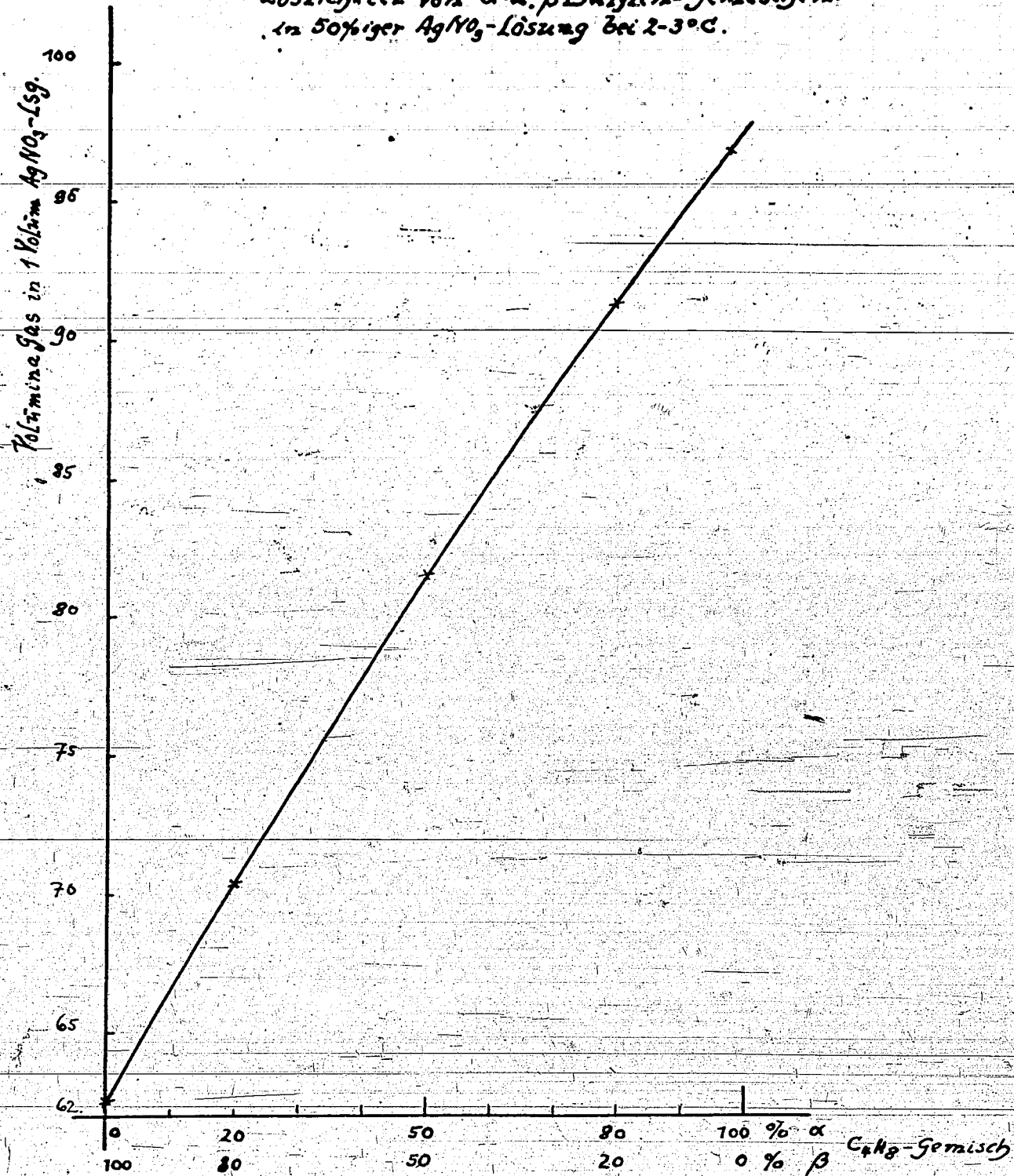


1800000317

L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

10.6.39. Jg.

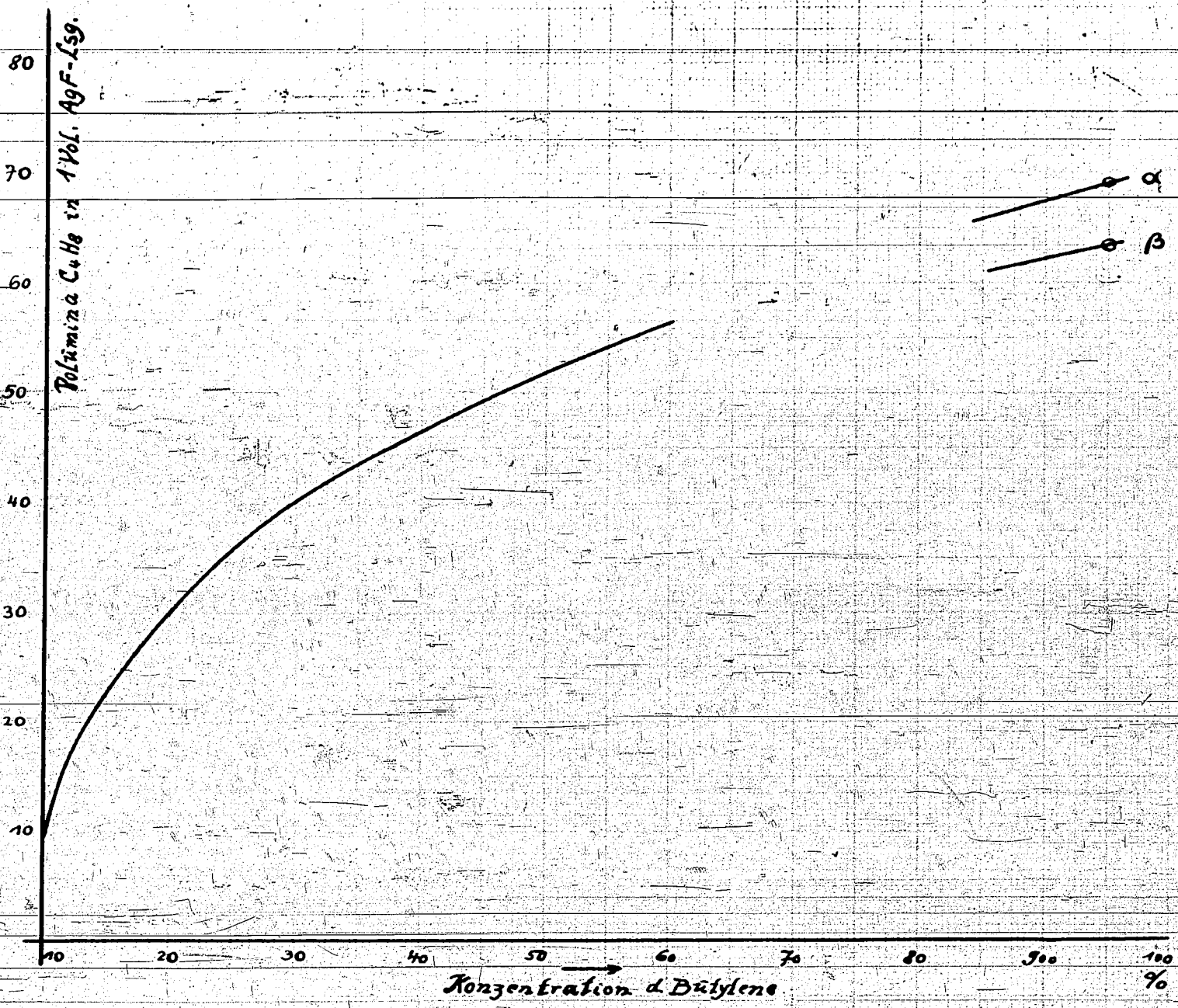
Löslichkeit von α -u. β -Butylen-Gemischen:
in 50%iger AgNO_3 -Lösung bei 2-3°C.



400000320

Klarke 5

Löslichkeit d. Butylene in 40%iger Silberfluorid-Lsg. bei 2-3°

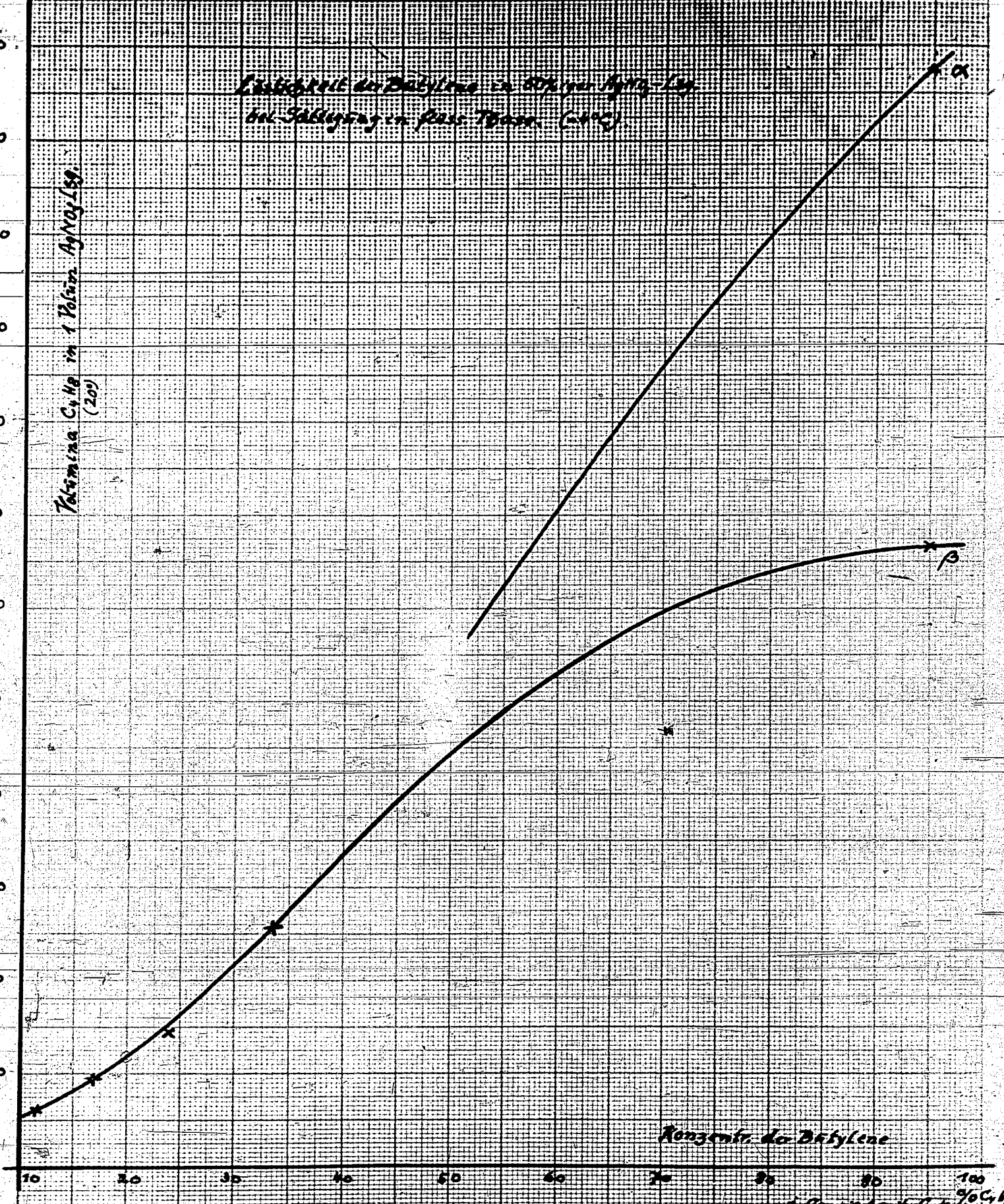


12-16

Erstschmelze der Dibylene in 80%iger H_2SO_4 -Lösung
bei Siedetemperatur (100°C)

Toluolmengen in 1 Teil H_2SO_4 (100)

120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

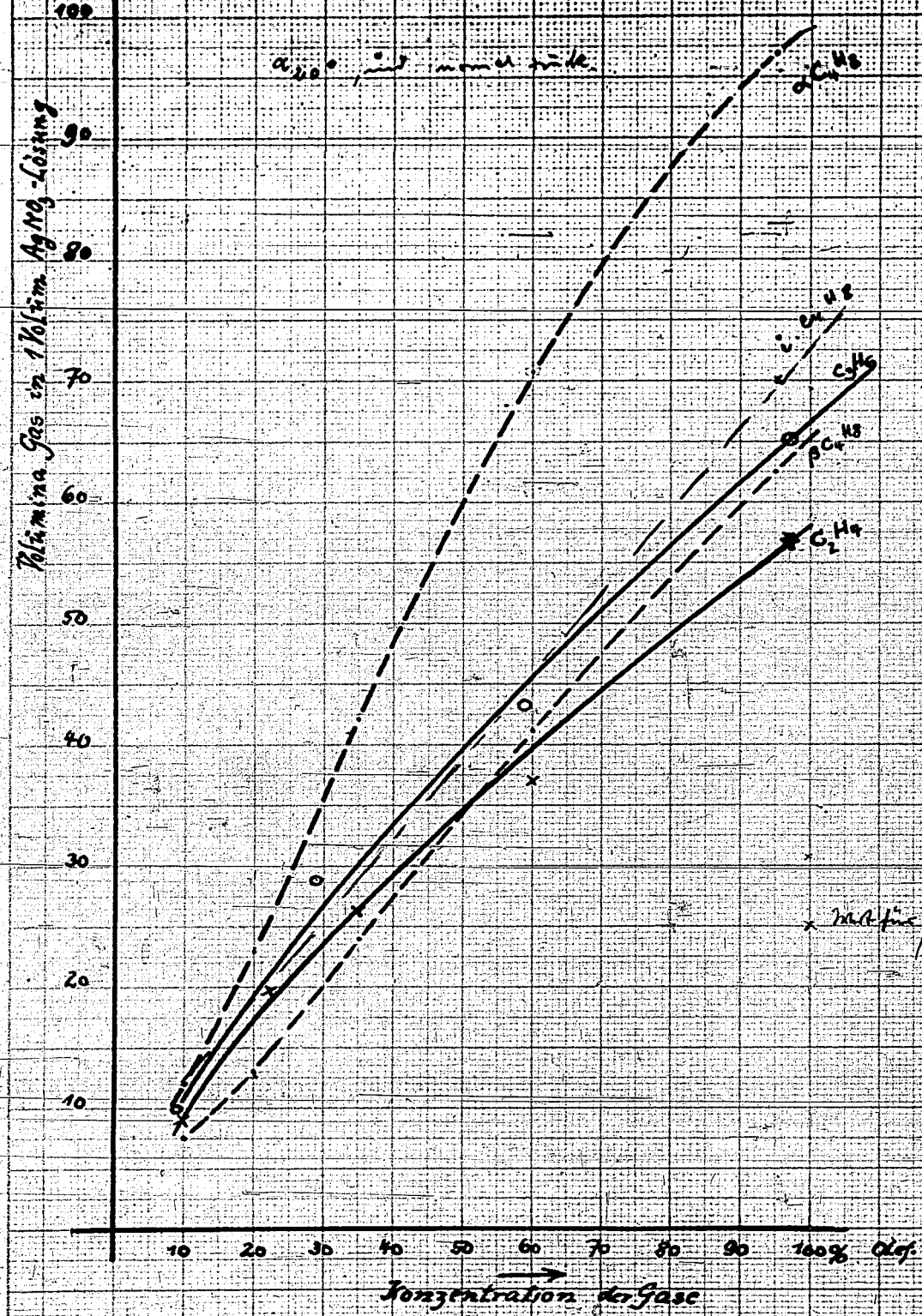


Konzentr. der Dibylene

100
90 C₄H₆

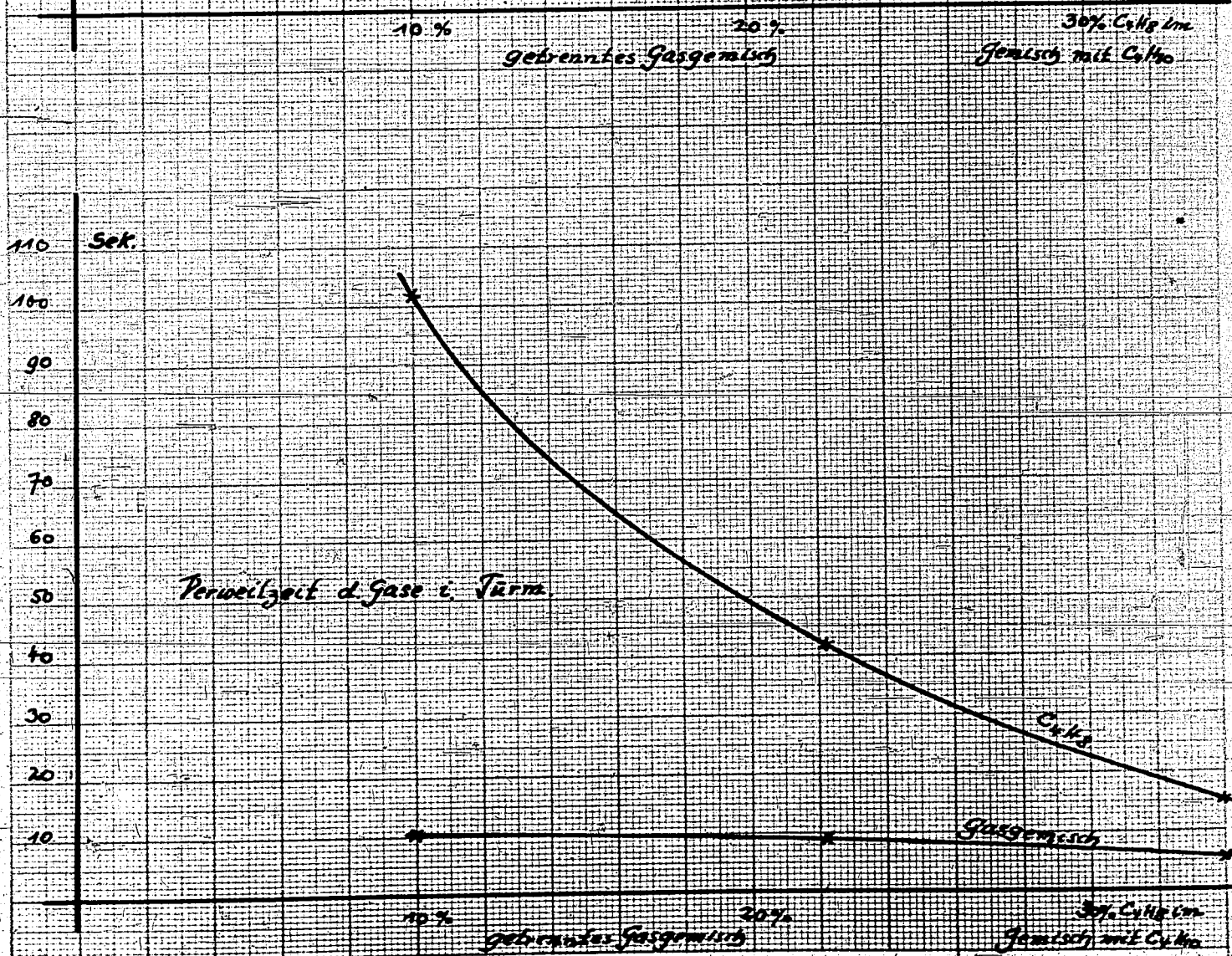
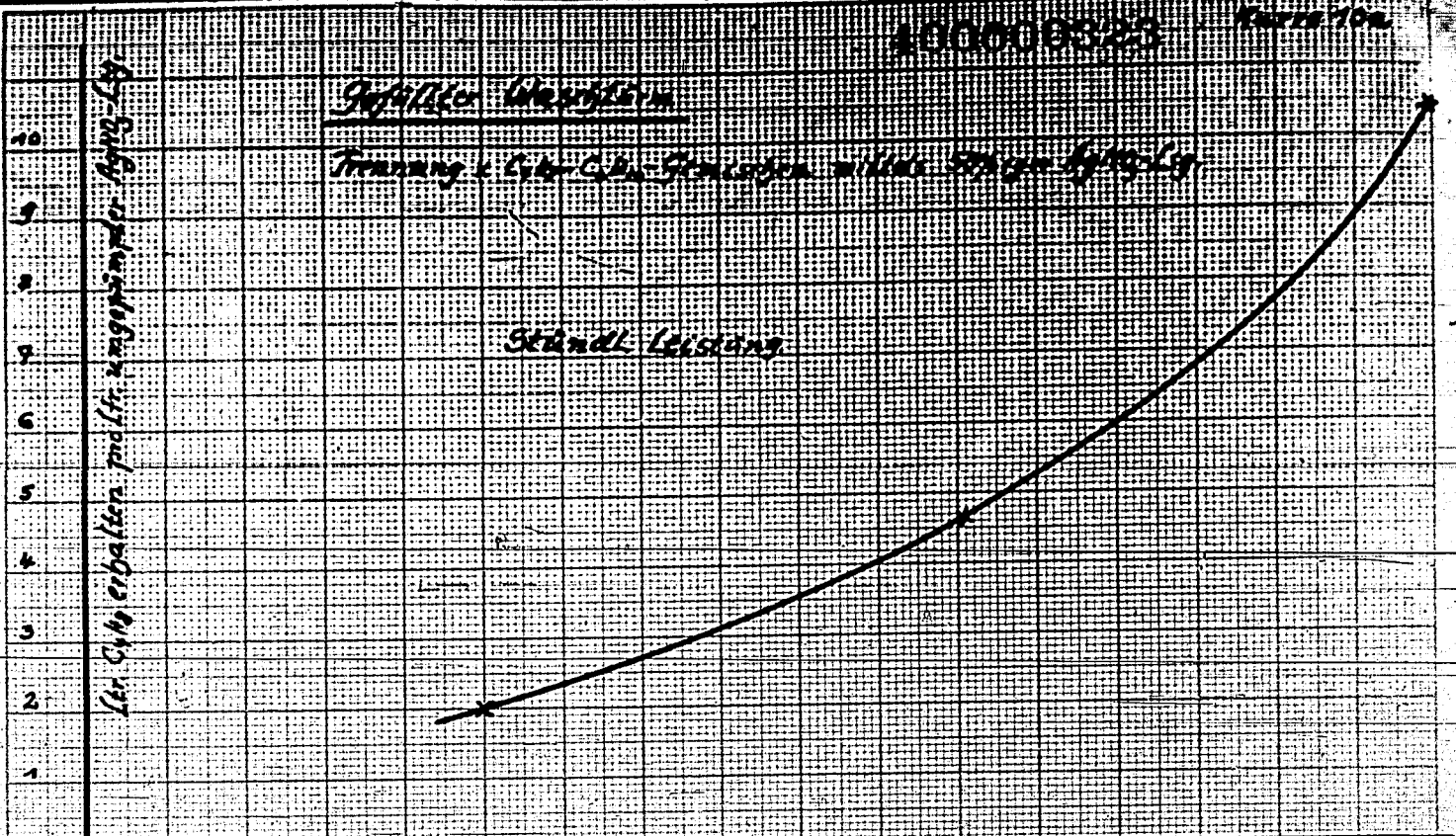
430000322

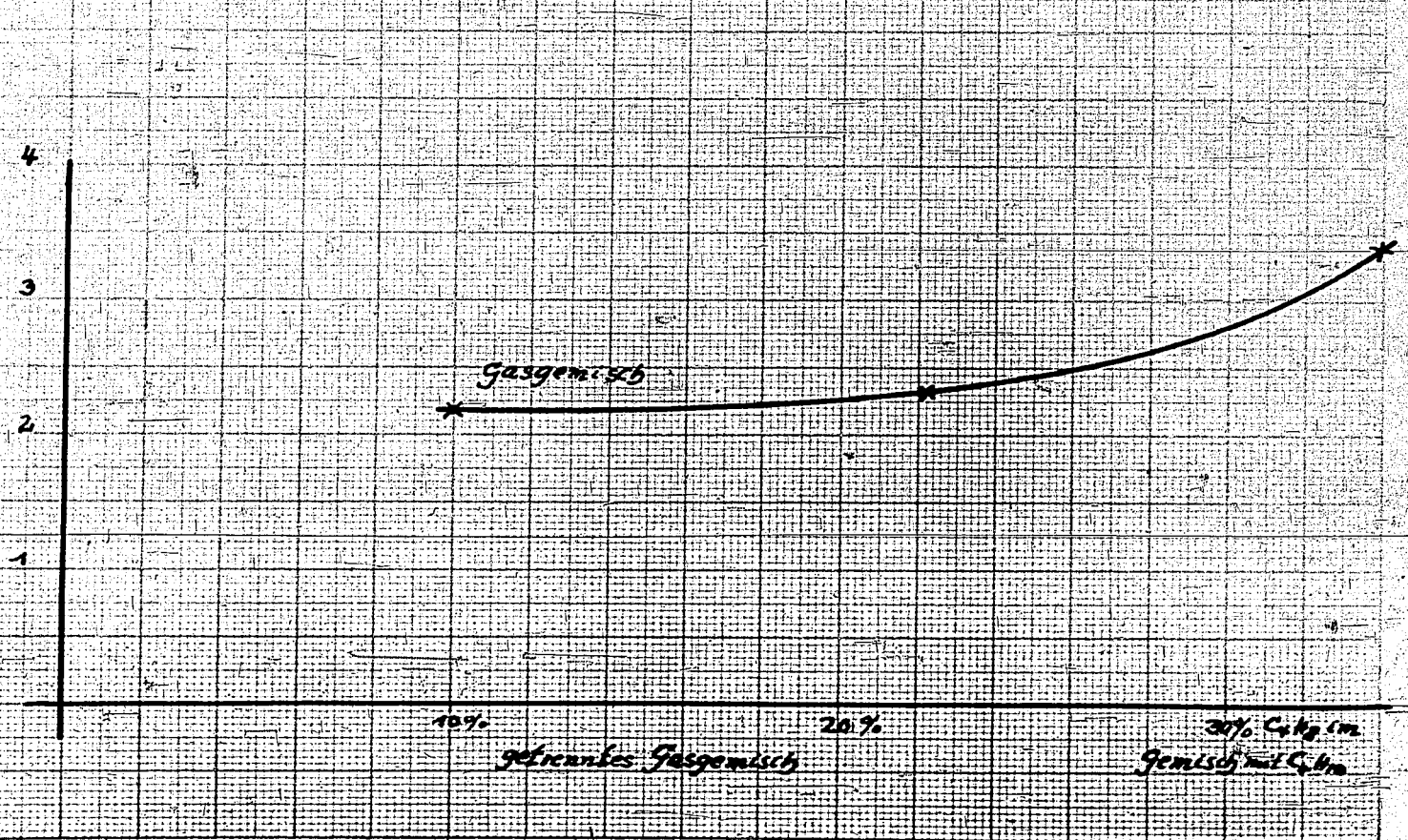
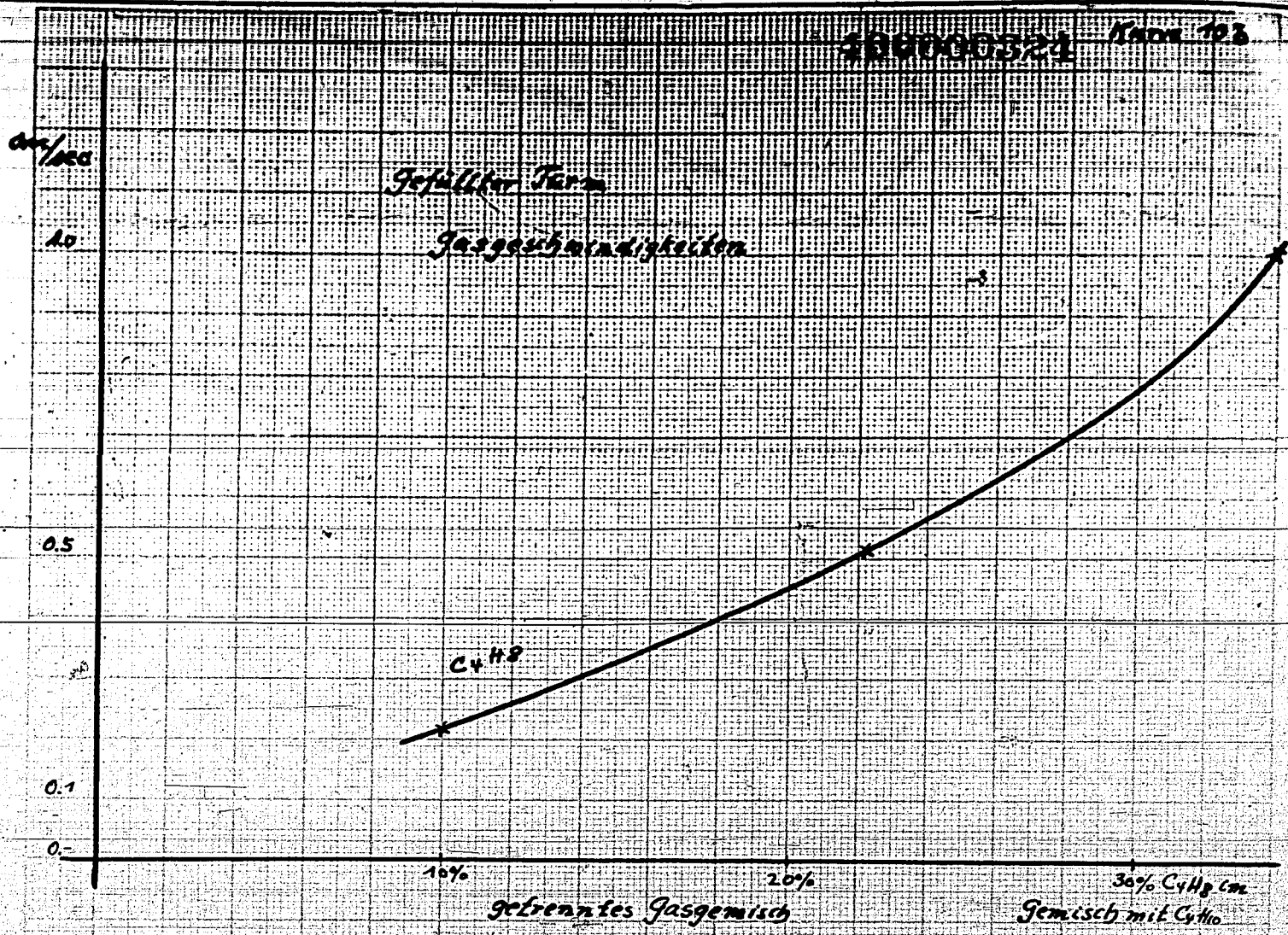
Löslichkeit von Athylen, Propylen, Butylen in 50%iger AgNO₃-Lösung bei 20°C.



400008323

Kurve 10a





40009825

Karlsruhe

Drehseller-Waschkolm

Trennung v. Cyto-C₂H₄-Gemischen mittels 20% AgNO₃-Lsg.

Ltr. C₂H₄ erhalt. pro Ltr. imgepumpter Lsg.

stündl. Leistung

6
5
4
3
2
1

10% getrenntes Gasgemisch 20% 30% C₂H₄ im Gemisch mit Cyto

24 Sek.

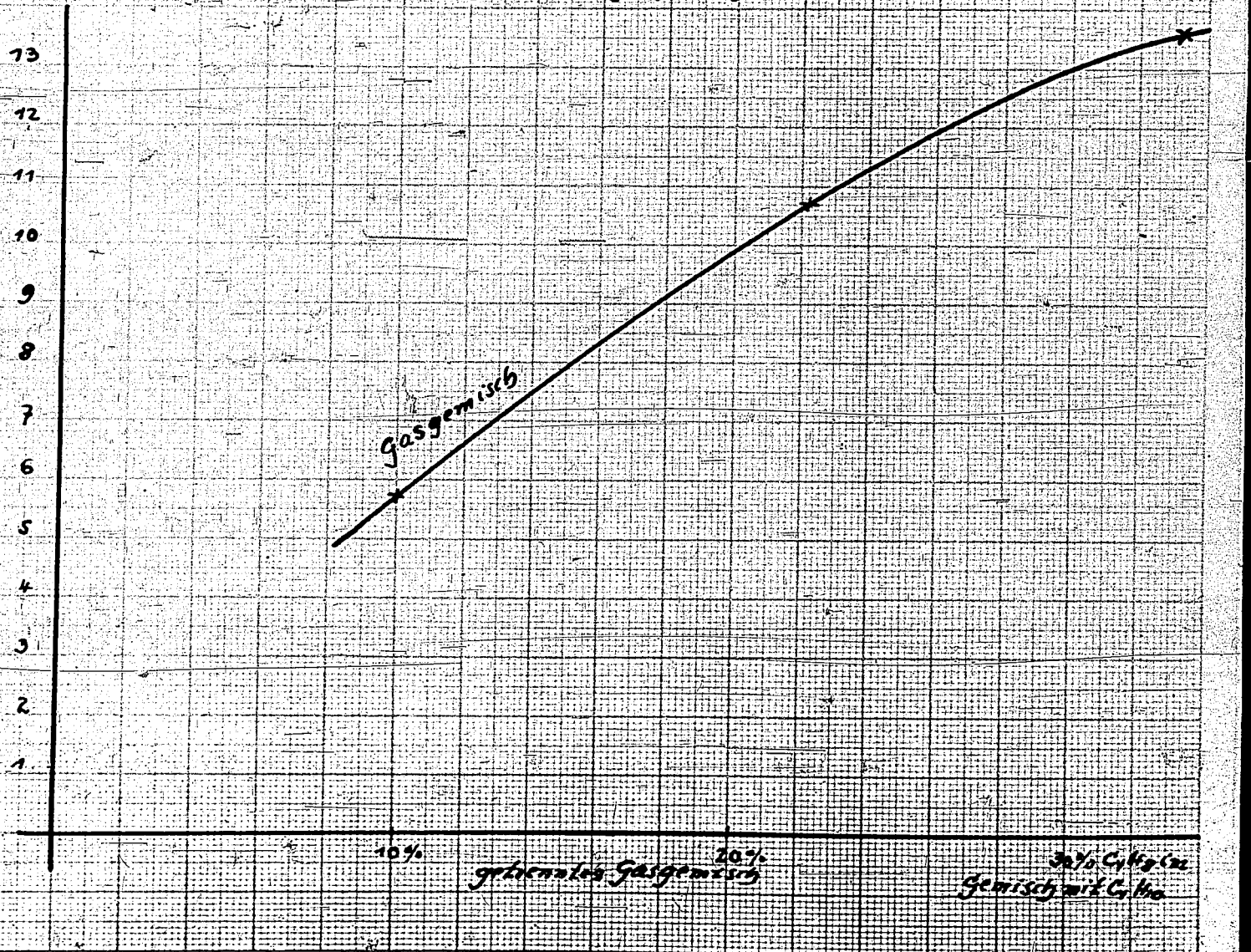
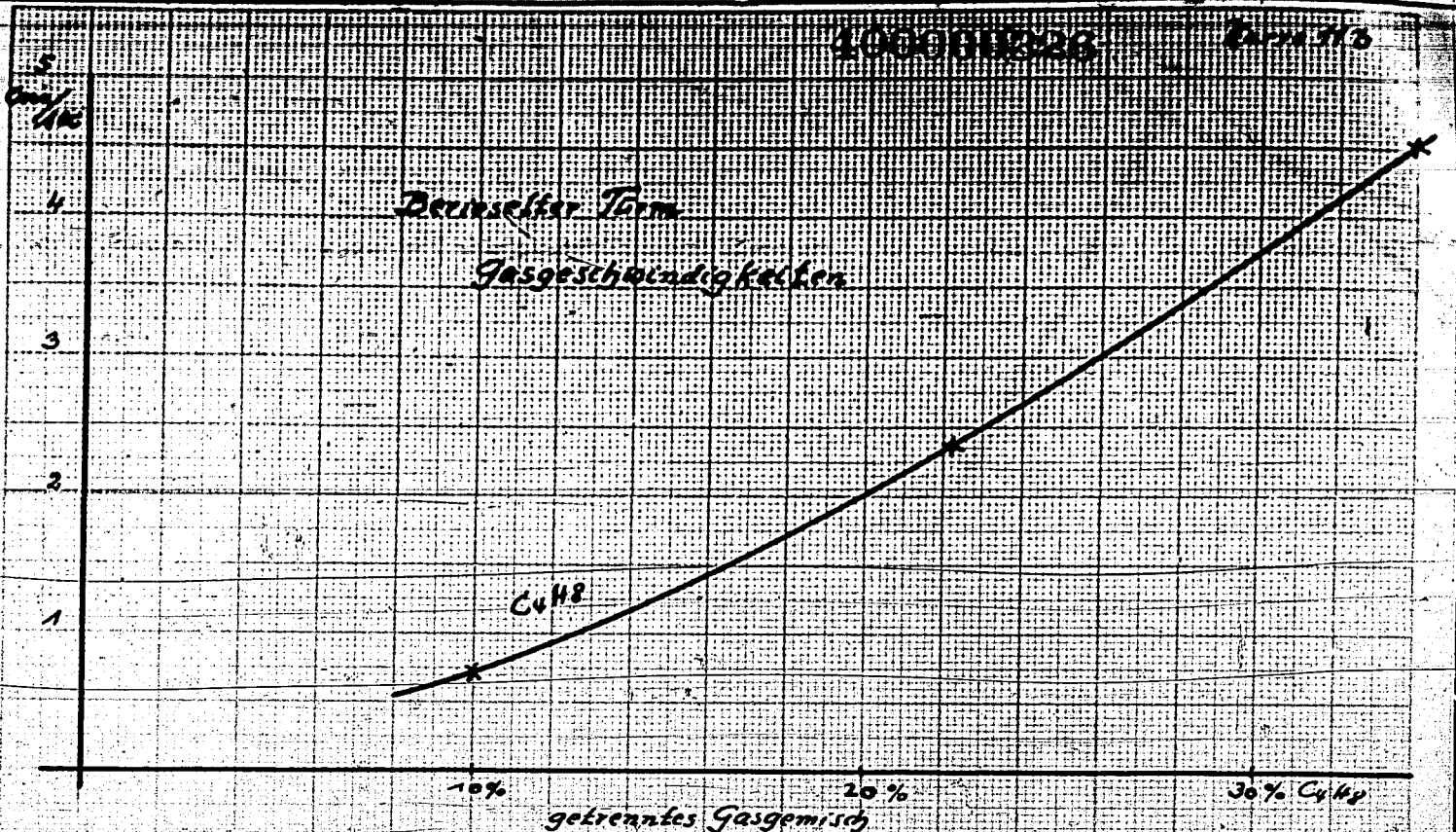
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2

Verweilzeit d. Gase i. Turm.

10% getrenntes Gasgemisch 20% 30% C₂H₄ im Gemisch mit Cyto

4000000000

1000000000

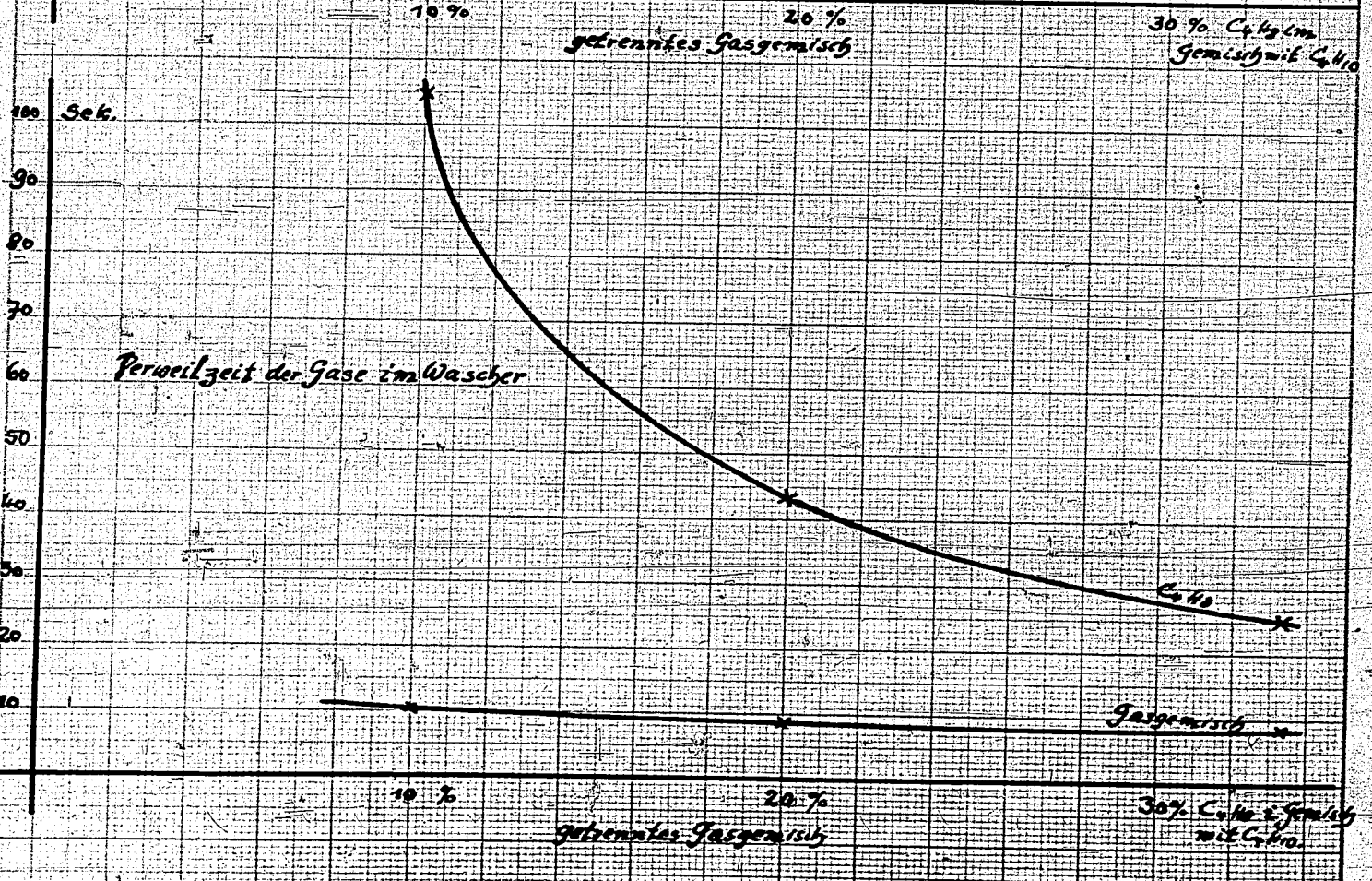
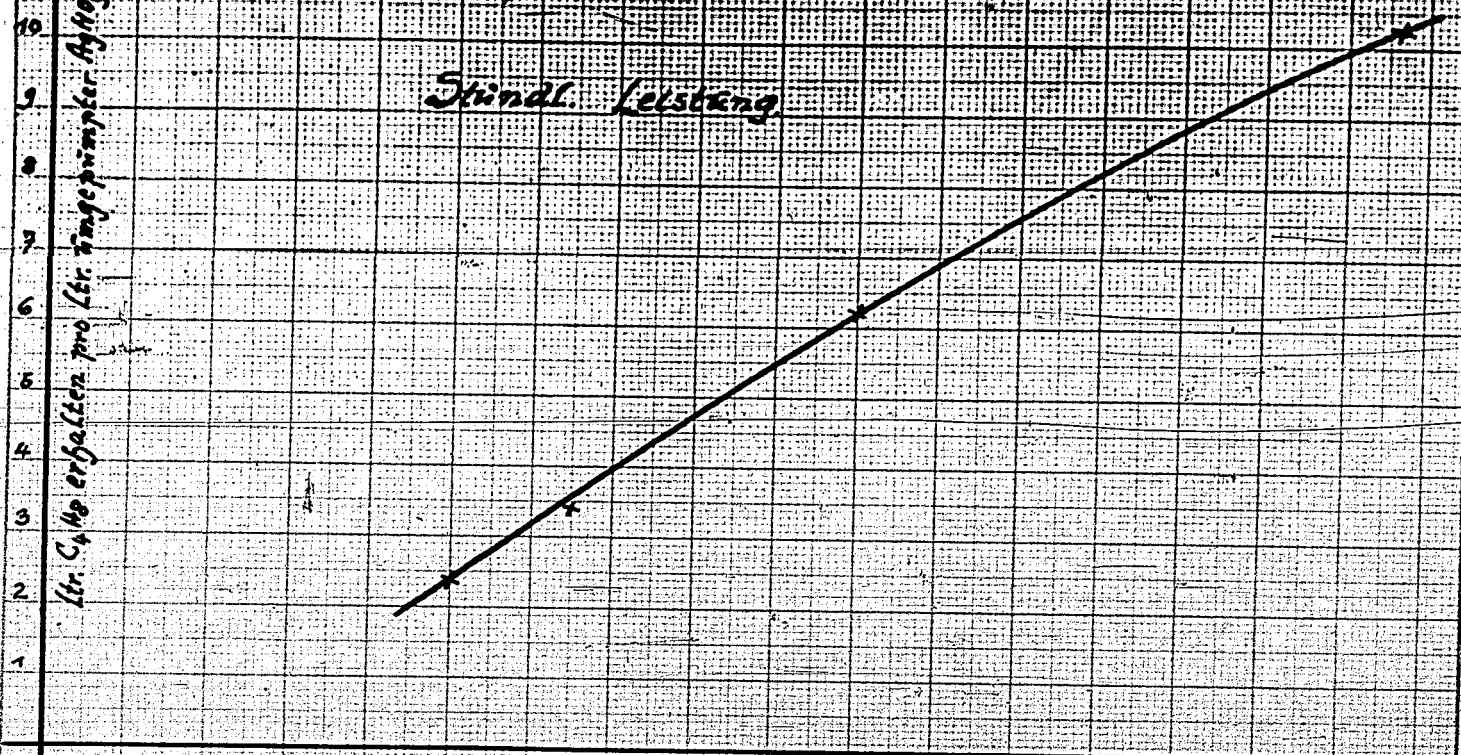


Extrakt-Wascher

Trennungsgang für die gasförmigen mittel- bis grobkörnigen Stoffe
62-5'

ltr. C₄H₁₀ erhalten pro ltr. angesaugter H₂O-Lsg.

Stündl. Leistung



cm/sec

2

Strömungswasser

Geschwindigkeit

1

C₂H₆

10%

20%

30% C₂H₆

getrenntes Gasgemisch

gemischt mit C₂H₄

cm/sec

5

Gasgemisch

4

3

2

1

10%

20%

30% C₂H₆

getrenntes Gasgemisch

gemischt mit C₂H₄

Ständer-Brecher

400099380

Blatt 15

Leistung von $HgNO_3$ -Lösungen in verschiedenen Konzentrationen bei Trennung von Zn im $AgNO_3$ -Bodenstand

Stündl. getrennte Menge Zn (g)

Ltr. Cd erhalten pro Ltr. zugegebener $HgNO_3$ -Lsg.

400g

300

200

100

6.

5.

4.

3.

2.

100%

86,5% Zn

Konzentr. d. $HgNO_3$ -Lsg.

10

20

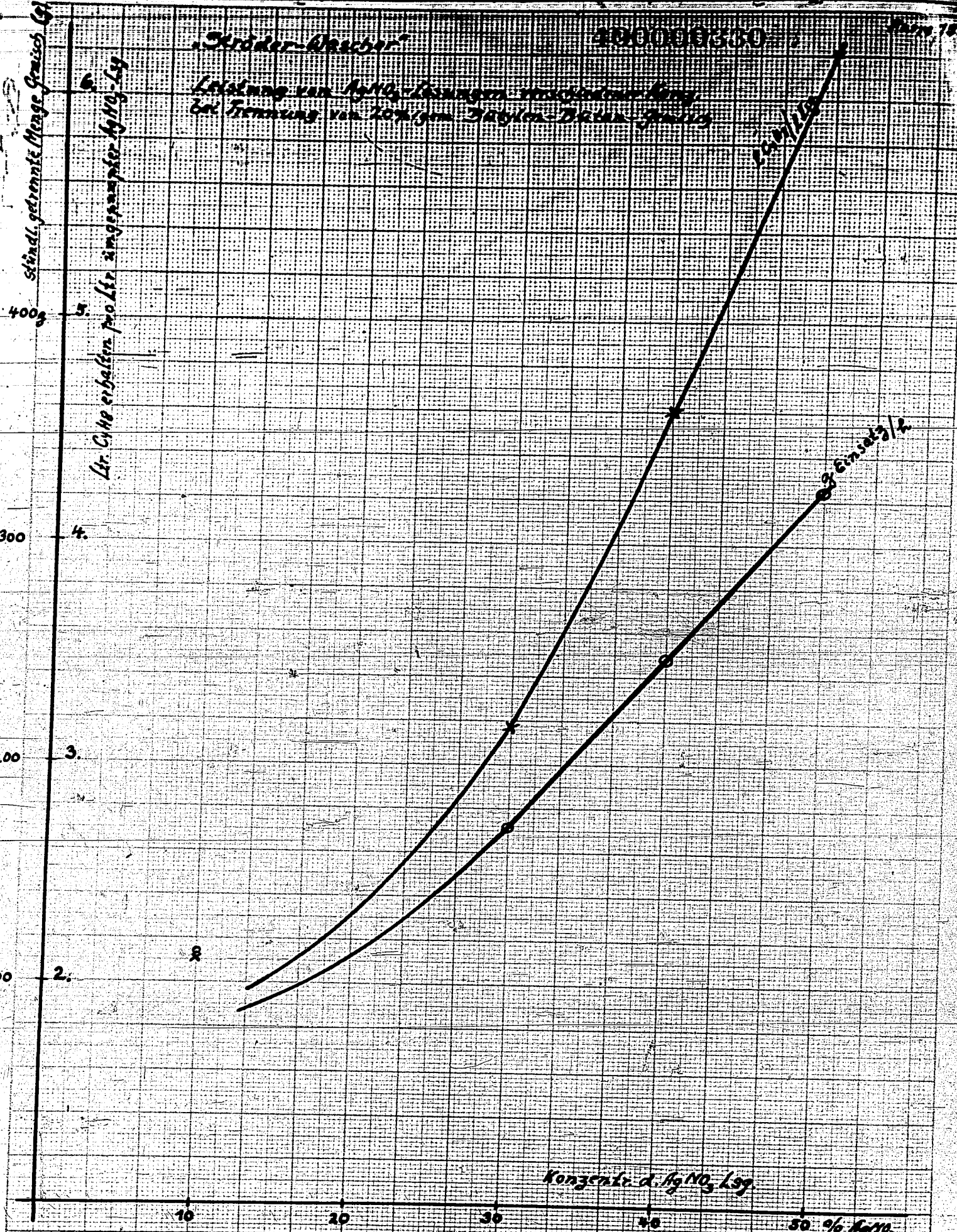
30

40

50 % $HgNO_3$

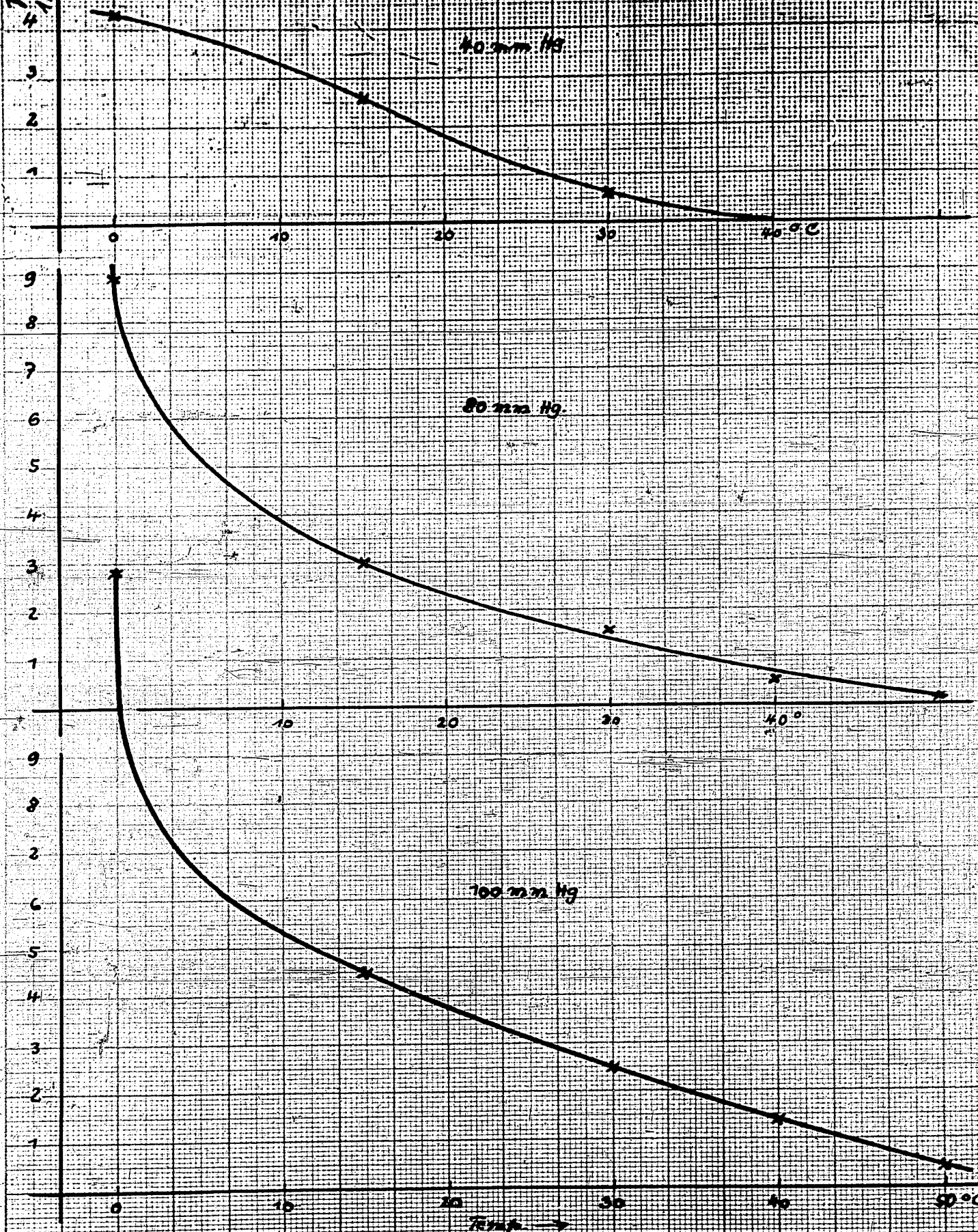
F. C. Farbindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

1.2.39 A



Entgasung von Cello-Lösung bei verschiedenen Temp. (20 min Dauer)

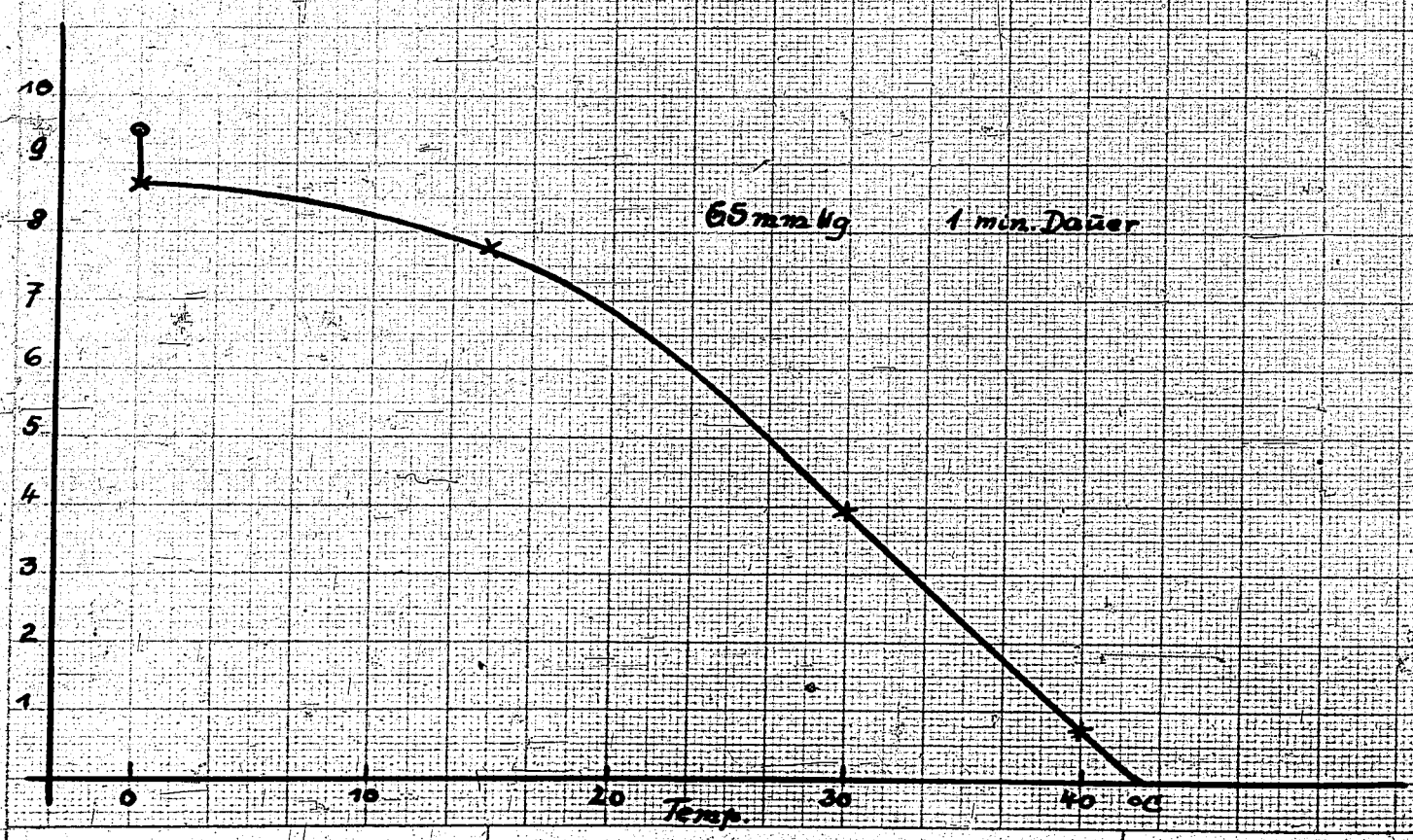
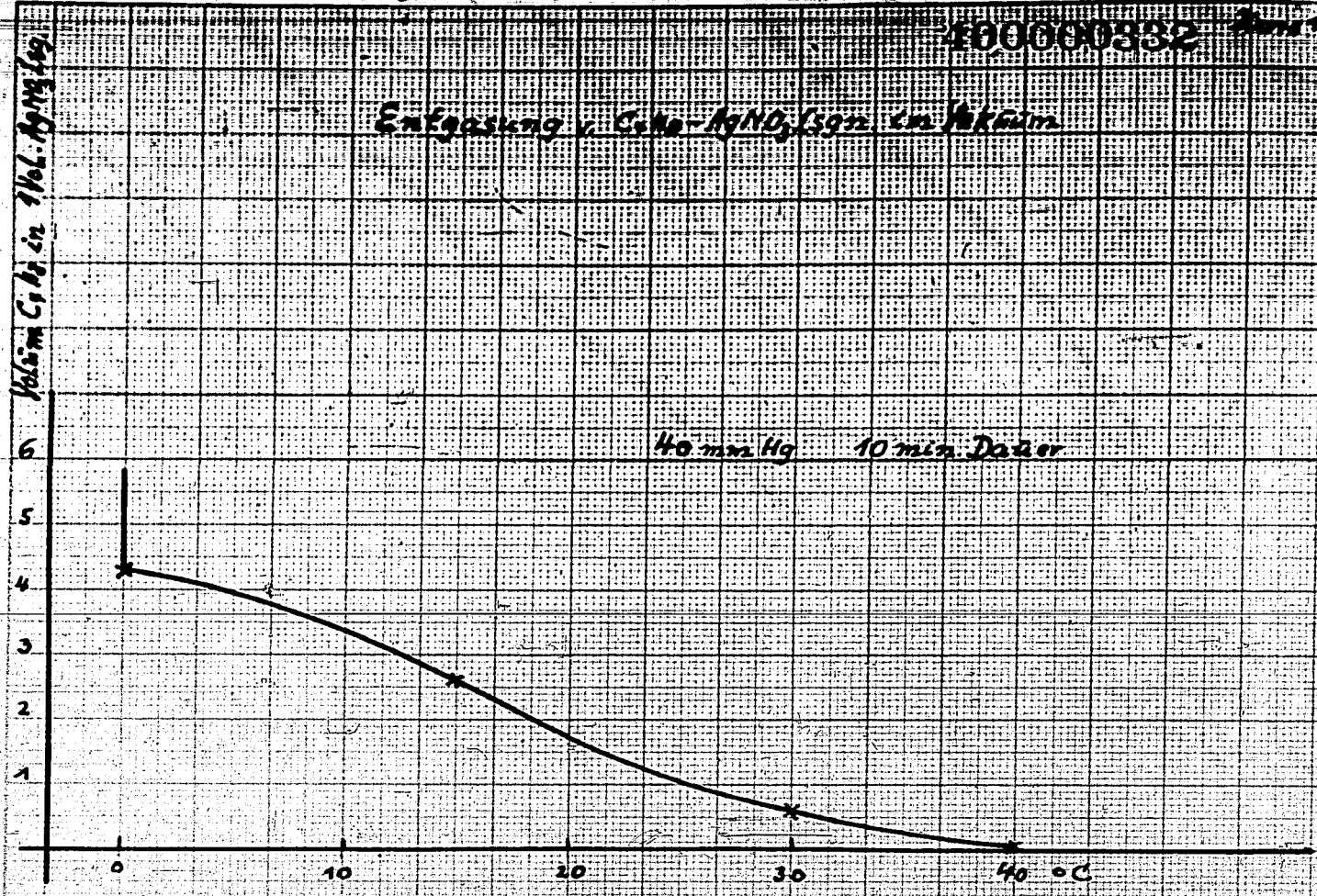
Polym. Cello
4 116 mm Hg

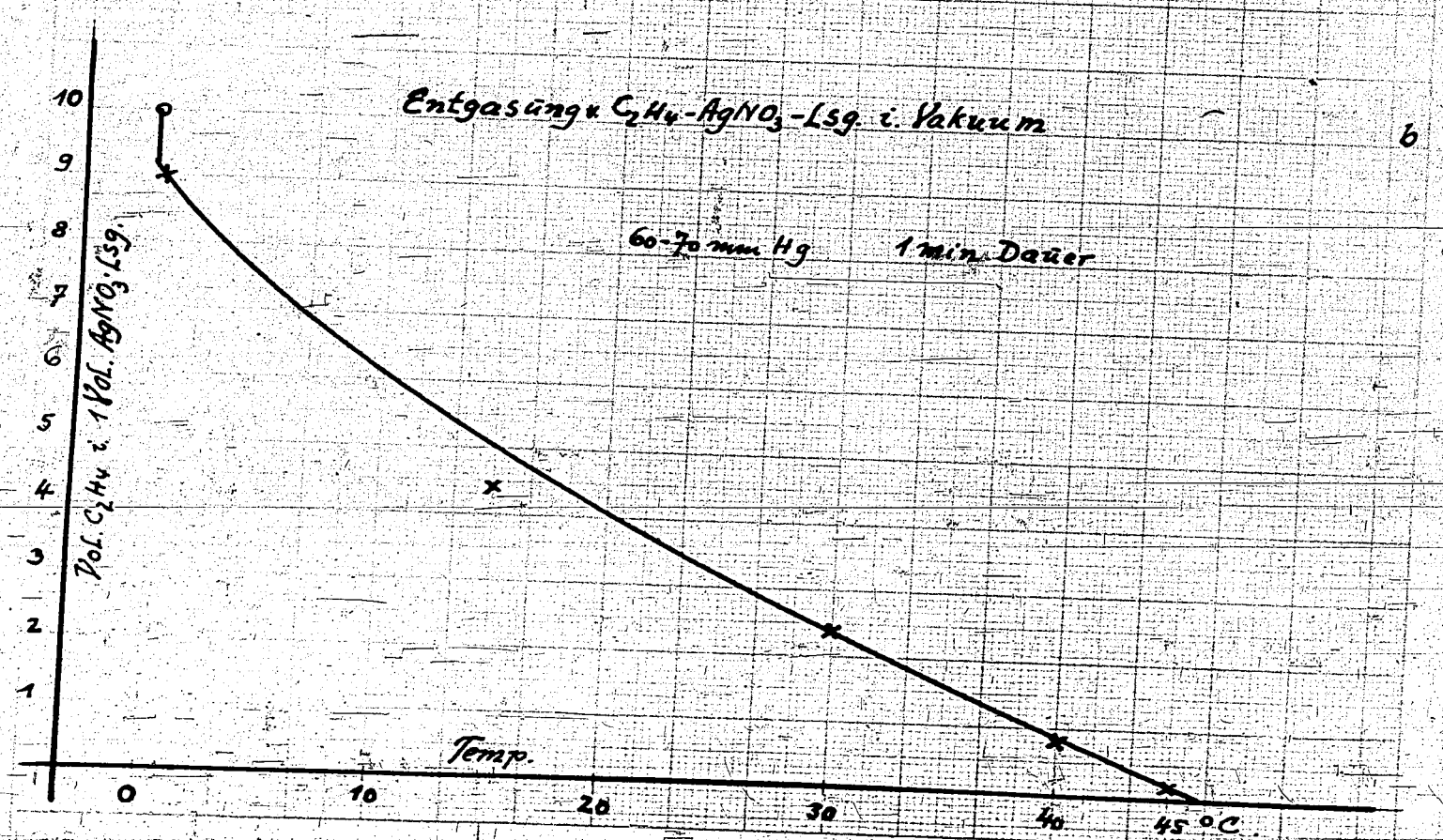
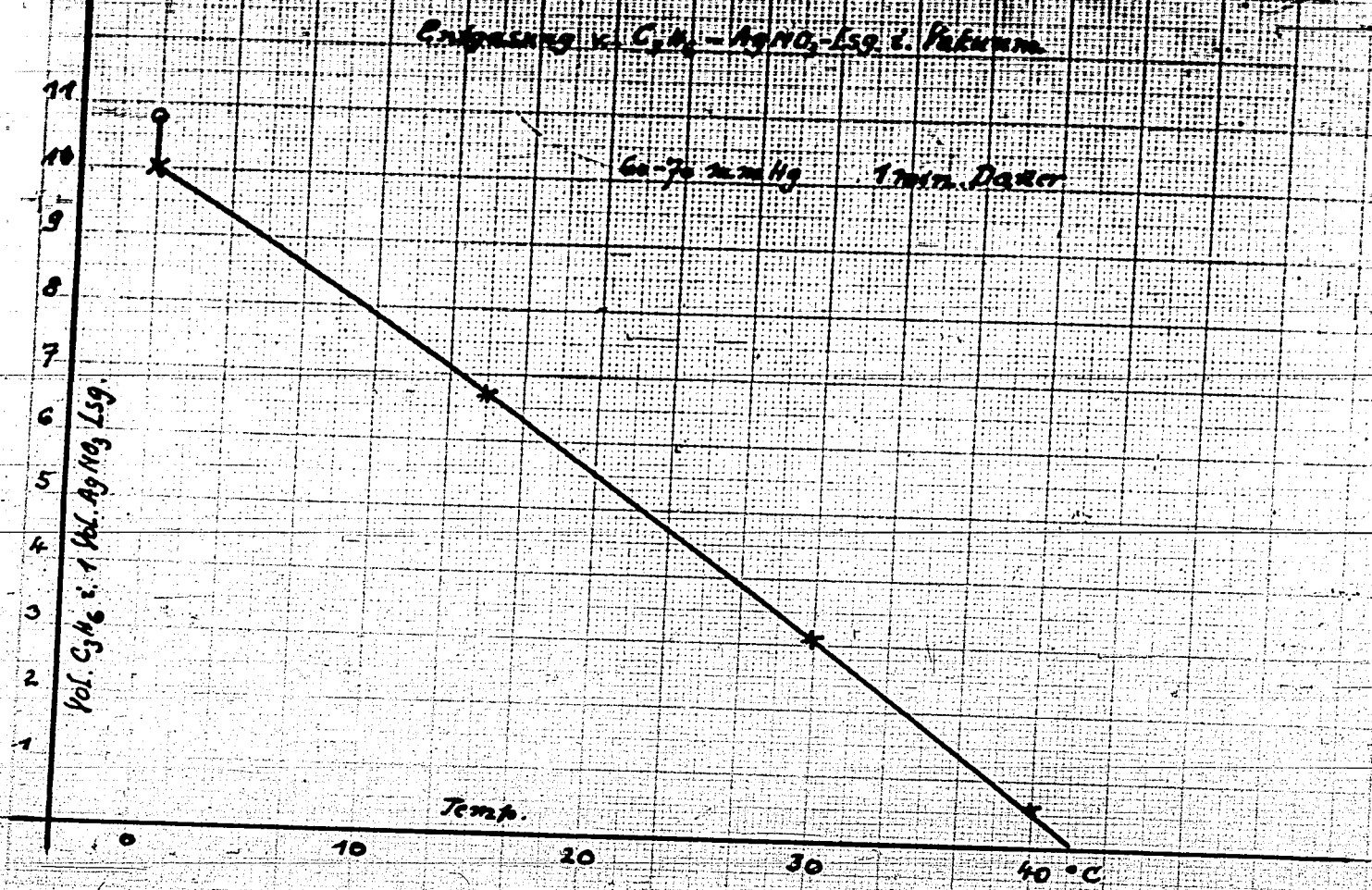


12c

100090332 2. 7. 39

Entgasung v. Gase-N₂O₃ in Nektar





b

Orientierende Versuche an guten-Olefin- und Acetan-
äthylen-Gemischen mit 50%iger Silbernitratlösung im Strü-
derwascher in halbttechnischen Maßstabe (Lu 392).

Die guten Ergebnisse von Trennungsversuchen gasförmiger Olefine und Paraffine mittels 50%iger Silbernitratlösung im Laboratoriumsmaßstabe gaben den Anreiz die Gastrennung im Hinblick auf die technische Gestaltung in einer halbttechnischen Apparatur zu untersuchen.

Beschreibung der Versuchsanordnung (vgl. Skizze).

Das zu trennende Gasgemisch tritt aus einer Stahlflasche durch eigenen Druck über ein Reduzierventil und eine Meßblende in den Strüderwascher (1) ein. Es handelt sich um einen von der Lurgi leihweise zur Verfügung gestellten kleineren Versuchapparat von 500 mm Länge und 400 mm Durchmesser, entsprechend einen Inhalt von rund 70 Ltr. Da die Flüssigkeitsfüllung 15 Ltr. beträgt, verbleibt ein Gasraum von 55 Ltr. Zur Erzielung der Waschwirkung rotieren im Wascher zwei Wellen, auf denen sich je 10 Sprituscheiben befinden, die in ruhendem Zustand maximal 15 mm in die Waschflüssigkeit eintauchen sollen. Der Drehsinn der beiden Wellen ist entgegengesetzt, die Umdrehungszahl beträgt 2800/min. Die von den Scheiben mitgerissene Silbernitratlösung erfüllt den Gasraum des Waschers mit einem sehr dichten Flüssigkeitsschleier. Beim Durchtritt des Gases durch den Wascher kommt es mit der großen Oberfläche der Waschlösung in Berührung und die Olefine lösen sich in der 50%igen Silbernitratlösung auf. Nach beendeter Waschung verlassen die gesättigten K.G. die Apparatur über den Abscheider (8), wo sie von mitgerissener Flüssigkeit befreit werden. Im Kondensator (12) wird das paraffinische Gas verflüssigt. Die mit Olefinen gesättigte Waschflüssigkeit läuft über einen Syphon aus dem Wascher in den Gasabscheider (2), wo sich gasförmig mitgerissene Paraffinkohlenwasserstoffe aus der Lösung

abscheiden. Der Systemdruck kann durch einen Ventile, der es gestattet den Flüssigkeitsstand im Wascher zusätzlich zu regeln. Aus dem Abscheider wird die Lösung durch einen Vorwärmer (3) gesaugt und tritt dann durch das Entspannungsventil E in das Vakuumausgasgefäß (4) ein. In dem Vorwärmer wird die Waschflüssigkeit von 5° C, bei welcher Temperatur der Auswascheffekt am günstigsten ist, auf 25 - 30° C erwärmt. Es ist hierdurch möglich, das Ausgasgefäß sehr klein zu halten und trotz der dadurch bedingten kurzen Verweilzeit bei einem Vakuum von etwa 700 mm eine restlose Ausgasung der Olefine zu erzielen. Aus dem Ausgasgefäß wird die entgaste Lösung durch den Kühler (5) von der Schwinghebelpumpe (6) angesaugt und durch einen Nachkühler (7) über ein Rückschlaggefäß wieder mit 5° C dem Wascher zugeführt. Die Richtung des Flüssigkeits-Umlauf ist so gewählt, daß die Waschung im Gegenstrom zum Gasgemisch durchgeführt wird. Die der Silberlösung durch das Vakuum entzogenen Olefine werden in einem Malitrockner (9) getrocknet und auf der Druckseite der Ölpumpe (10) im Kondensator (I) verflüssigt.

Als Material für die Herstellung der Apparatur wurde phenestaliertes Eisen verwendet, der Wascher selbst ist gummiert, als Absperr- und Regelorgane dienen Hartgummiarme. Bei der zum Umpumpen der Silberlösung dienenden regelbaren Kollbenpumpe bestehen Zylinder und Ventile aus gummiertem Gußeisen, während der Kolben aus Steinzeug ist. Korrosionserscheinungen sind bisher nicht aufgetreten.

Die Waschversuche wurden durchgeführt mit Butan-Butylengemischen aus Dehydrierungsversuche von n-Butan und mit eingestellten Aethan - Aethylen-Gemischen. Das Aethylen stammte von Molten und war durch eine Hydrierung (in Zn 564) von Acetylen befreit.

Ergebnisse der Versuche

n-Butan-Butylen-Gemische

Ergebnisse der Versuche.

1. Butan-Butylen-Gemische

| Versuchs- dauer Std. | % C ₄ H ₈ in Ausgangs- gas | Eingangs- Itr./Std. | Silber- nitrat- lösungs- Itr./Std. | Verweilzeit in Wascher Gas sick. sec. | Wg- sauer stoff % | Temp. Ausgas- temp °C | Wär- wert mm | Wasser- menge g | Wgt. in m % |
|----------------------------|---|------------------------|---|---|----------------------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| 5 | 32,0 | 500 | 277 | 395 | 195 | 7 | 23 | 86,5 | 99,7 |
| 8 | 32,0 | 500 | 277 | 395 | 195 | 8 | 25 | 87,5 | 99,5 |
| 6 | 32,0 | 500 | 277 | 395 | 195 | 6 | 25 | 86,0 | 99,5 |
| 5 | 32,0 | 500 | 277 | 395 | 195 | 5,6 | 25 | 87,5 | 99,5 |
| 5,5 | 32,0 | 500 | 420 | 395 | 128 | 6 | 25 | 87,5 | 99,5 |
| 1 | 32,0 | 500 | 277 | 243 | 195 | 3 | 22 | 87,5 | 99,5 |
| 5,5 | 26,0 | 500 | 420 | 243 | 128 | 5,5 | 22 | 87,5 | 99,5 |
| 3 | 26,0 | 1000 | 315 | 193 | 171 | 5,6 | 22 | 87,5 | 99,5 |

2. Butan-Butylen-Gemische

| Wär- wert mm | Wasser- menge g | Wgt. in m % | Wär- wert mm | Wasser- menge g | Wgt. in m % |
|--------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| 700 | 315 | 99,5 | 700 | 315 | 99,5 |
| 700 | 315 | 99,5 | 700 | 315 | 99,5 |
| 710 | 317 | 99,5 | 710 | 317 | 99,5 |
| 675 | 171 | 99,5 | 675 | 171 | 99,5 |
| 710 | 171 | 99,5 | 710 | 171 | 99,5 |

Bemerkungen bei der Durchführung der Versuche.

1.) Der von Lurgi zur Verfügung gestellte Strömer-Wascher hat konstruktive Mängel. Vor allem läßt sich der Flüssigkeitsstand im Waschgefäß bei rotierenden Spritzscheiben nicht konstant halten. Dies ist dadurch verursacht, daß der Flüssigkeitsablauf nicht an der tiefsten Stelle des Apparats angebracht ist und der Ablaufstutzen deshalb bei in Betrieb befindlichem Wascher nicht von Flüssigkeit bedeckt ist, wodurch Gastromben in den zur Regelung des Flüssigkeitsstandes angebrachten Syphon zu gelangen scheinen. Ferner läßt sich die herauspumpende Flüssigkeitsmenge nicht willkürlich ändern. Nach Erreichung einer Höchstmenge treten im Wascher Störungen auf, da dann die abfließende Flüssigkeitsmenge kleiner als die zufließende ist. Infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit des Waschers gegen Schwankungen in der Eintauchtiefe der Spritzscheiben läßt die Waschwirkung dann augenblicklich nach.

2.) Mit der anlaufenden, Olefin-gesättigten Silberlösung werden leicht Gasblasen von Butan oder Aethan mechanisch mit in den Gasabscheider (2) gerissen. Dieses Gefäß ist trotz Hastigkeitsfüllung zur Klärung von den mitgerissenen Paraffingasblasen nicht geeignet, da es im Volumen zu knapp bemessen ist. Besonders bei großen Flüssigkeitsumläufen ist die Verweilzeit der Lösung zu klein, um eine restlose Abcheidung der Gasblasen aus der dickflüssigen Lösung zu erreichen. Diese gelangen dadurch in das Vakuumausgasgefäß (4) und werden mit den Olefinen gemeinsam von der Ölpumpe (10) angesaugt. Außerdem besteht bei dem kleinen Volumen des Gasabscheiders die Gefahr, daß das Gefäß bei zu starker Betätigung des Entspannungsventils E plötzlich leer gesaugt wird und die über der Flüssigkeit stehenden gesättigten K.W. werden in das Vakuum gezogen.

3.) Die Flächen des Wärmeaustauscher 3, 5 und 7 sind infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der phenetalierten Rohre zu klein bemessen. Zur Erzielung einer restlosen Ausgasung der Silberlösung im Vakuumtopf muß bei der gegebenen kurzen Verweilzeit die Lösung bis nahe an ihren Siedepunkt vorgewärmt werden. Die beste Ausgasung wird bei 200 mm Vakuum bei 25 - 30° C erreicht. Vor Eintritt in den Wascher muß die Lösung dann wieder auf 15° C abgekühlt werden, wobei zu beachten ist, daß die Temperaturerhöhung

zwischen Lösung und Gasanteil mit dem der Kristallisationsneigung bei Unterdruck der Lösung mit dessen Mindestkonzentration nicht zu groß sein darf.

4.) Die zur Anfertigen der Silberlösung benutzte regelbare Kolbenpumpe (3) ist zur Förderung von Flüssigkeiten aus dem Vakuum nicht besonders gut geeignet; durch Hochsetzen des Vakuumgefäßes (4) auf ca. 4,50 m über die Saugseite der Pumpe wurde ihr, bei Berücksichtigung des spez. Gewichts der Lösung von 1,5, ein Vordruck von über 7 m Wassersäule erteilt. Trotzdem treten in der ungepumpten Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit von Vakuum des Ausgasgefäßes starke Schwankungen auf, die die Regelung des Flüssigkeitsstandes im Wascher sehr erschweren. Außerdem steigt, bei Förderung aus dem Vakuum, die Leistung der Pumpe mit Vergrößerung des Hubes nur bis zu einem Höchstwert an und fällt dann stark ab. Die Leistung der Pumpe unter normalen Bedingungen wird dabei bei weitem nicht erreicht.

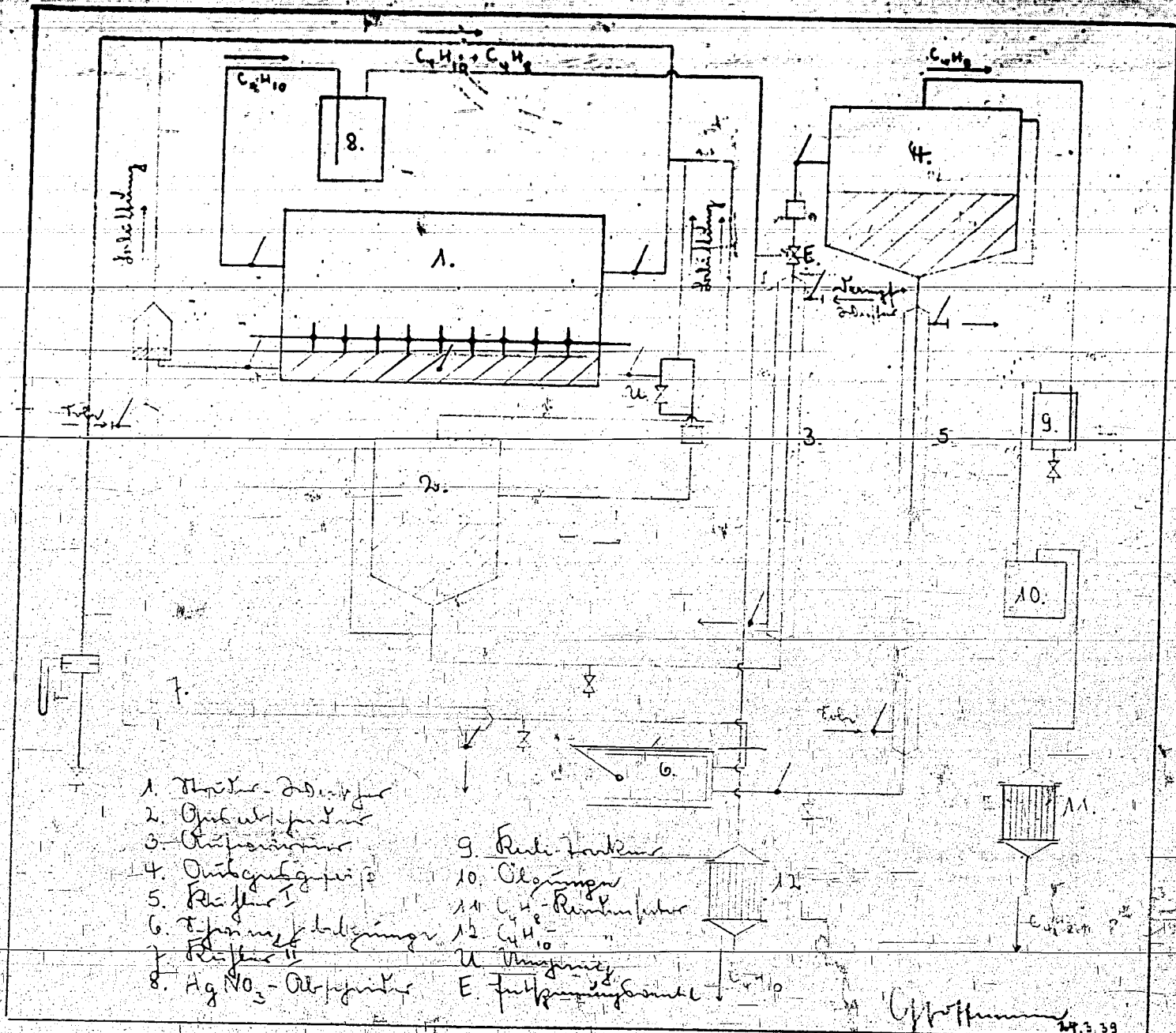
Zusammenfassend läßt sich über die Ergebnisse der Waschversuche folgendes sagen:

Es konnte bestätigt werden, daß das laboratorienmäßig ermittelte Arbeitsprinzip der kontinuierlichen Gastrennung durch zirkulierende 50%ige Silbernitratlösung als Waschlauge, welche die Olefin bei Normaldruck selektiv aufnimmt und beim Durchlaufen eines Vakuums wieder abgibt, auch in technischem Maßstabe ohne Schwierigkeit sich verwirklichen läßt. Für die Konstruktion einer größeren Anlage wären die aufgezeichneten Erfahrungen zu berücksichtigen.

Der Versuchs-Ströder-Wascher der Eurgi lieferte nicht die guten Ergebnisse der Laboratoriumsversuche, sowohl was Reinheitsgrad der getrennten Gasanteile, als auch Arbeitsleistung anbelangt. Wir führen dies abgesehen von den konstruktiven Unzulänglichkeiten auf die im Prinzip vollständig verschiedene Arbeitsweise zurück. Es ist beabsichtigt in einem dem Arbeitsprinzip des Laboratoriumswascher angepassten Versuchswascher (noch nicht geliefert) die Versuche weiterzuführen um endgültige Unterlagen für die Durchführbarkeit des Gastrennungsverfahrens und eine Kalkulation der Spesen zu erlangen.

21.7.39

Dr. C. P. Müller
R.



d o x

Orientierende Spesenberechnung

Für eine Orientierung über die Spesen des Gastrennungsverfahrens einer größeren Anlage wurde die Produktion von 20 Tonnente Butylen aus einem 20 Liter Gemisch mit Butan zu Grunde gelegt. Dabei wurde angenommen, dass die Mische - bei 10° C (für Absorption und Desorption) und einem Vacuum von 10 mm Hg abgedrückt - die laboratoriumsmäßig erzielte Leistung von 4 Vol. Butylen pro Vol. Silberlösung bei einem Flüssigkeitsaufenthalt von 1 Minute im Wascher erreicht. Die Anlage wurde unter Berücksichtigung der Erfahrungen mit der Versuchsapparatur in halbertechnischen Maßstab ge. US beiliegender Skizze II entworfen und kostet laut Apparaturzusammensetzung ohne Gebäude und Gasbehälter RM 17500.- (von Herrn Dipl.-Ing. John geschützt). Erforderlich sind zur Füllung der Apparatur ca. 4,5 cbm Silberlösung, welche zu RM 130000.- einsteht, und an Energien stündlich ca. 170 KW, 10 t Dampf und 650 cbm Kühlwasser. Bei der Spesenberechnung wurde die Amortisation der Anlage mit 10 Jahren und die Amortisation der Silberlösung aus Sicherheitsgründen mit 1 Jahr in Rechnung gesetzt, obwohl die Silberverluste bei weitem nicht diesen Betrag erreichen werden. Es könnten evtl. erforderliche Umarbeitungskosten der Silberlösung mit dem in Ansatz gebrachten Amortisations-Betrag ohne weiteres gedeckt werden. Als Spesen ergeben sich bei der Berechnung laut Anlage 8,6 Pfg. pro kg. Butylen.

Rob.

Betriebskosten für die Butyl- (655 kg/Std) aus 20%igem Gemisch mit n-Butan.

| | Menge/ Std. | Einheits- Preis RM | Betrag /Std. RM |
|---|----------------|-----------------------|--------------------|
| <u>Löhne u. Gehälter</u> | | | |
| 1/4 Chemiker à 1200.-/720 Std. | | | 0,417 |
| 1/4 Meister à 500.-/720 " | | | 0,174 |
| 6 Mann à 200.-/720 " | | | 1,670 |
| <u>Energien</u> | | | |
| Dampf to | 10 | 3.60/to | 36.-- |
| Strom KW | 170 | 2.--/100 | 3.40. |
| Wasser cbm | 650 | 10.--/1000 | 6.50 |
| <u>Chemikalien</u> | | | |
| 4,5 cbm Ag NO ₃ Lösg. 50%ig = 7200 kg Lösg. | | | |
| = 3600 kg Ag NO ₃ à 36.-M/kg = RM 130000.- Investierung | | | |
| zu amortisieren RM 130000.- in 1 Jahre = 1610 Pfg./Std. | | | |
| <u>Amortisation</u> | | | |
| RM 175000.- in 10 Jahren | | | |
| 2.17 | | | |
| <u>Reparaturen</u> = Amortisation | | | |
| 2.17 | | | |
| <u>Steuer + Zins</u> 6% von 175000.- M | | | |
| + 130000.- " | | | |
| 305000.- = | | | |
| RM 18300.- /Jahr | | | |
| 2.27 | | | |
| <u>Restspesen</u> | | | |
| 1.-- | | | |
| Butylen | 835 kg | RM | 71,871 |
| Spesen pro | 1 kg = | " | -.086 = |
| Butylen | | | 8,6 Pfg. |
| ===== | | | |

2. Schätzung

Zu Programm Nr.

Abteilung **L. K.**

Betrieb **Anten-Station-Trennung**

Bau-Nr.

| | Name | Tag |
|-----------------|------|-----|
| Betriebs-Ing. | | |
| Konstr.-Büro M | | |
| Werkst.-Büro | | |
| Elektr. Betrieb | | |
| Konstr.-Büro B | | |
| Baubüro Lu | | |
| Baubüro Op | | |
| Prüfstelle | | |
| Inventarbüro | | |

Kostenschätzung

A. Anlagewerte (Kredit)

Fabrikgebäude-Konto

RM

Apparate-Konto

"

Konto

"

Aufteilung:

Material

einschl. Zuschläge

RM

Löhne

"

"

Fremdleistungen

"

"

davon Geldausgaben an fremde Firmen

RM

B. Betriebskosten

Abbruch, Transporte und Umänderungen

RM

Inventarverluste (Buchwert minus Gutschrift für Altmaterial)

"

C. Buchwerte

(Übertragungszugang) von im Anlage-Kto. bereits bewerteten Gegenständen

Sa:

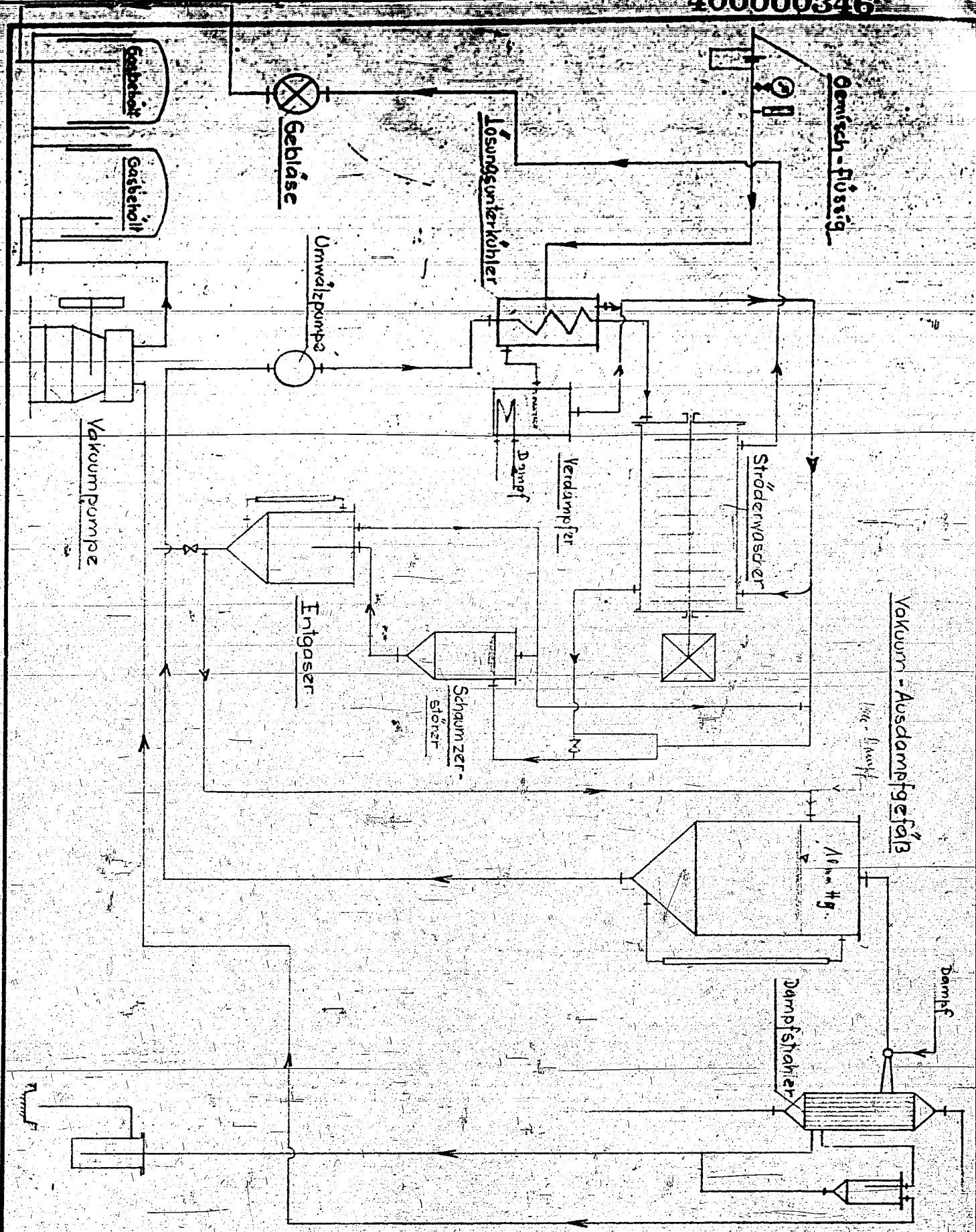
Kostenaufstellung zu A, B und C

400000343

| Bestell- bzw. App.-Nr. | Gegenstand | | Schätzung |
|---------------------------|---|-------------------|-----------|
| | <u>Apparatekonto</u> | | |
| | 1 <u>Verleimapparat</u> für Butylen-Butangemisch mit 20 qm Heiße- fläche u. Abscheider Lieferung Aufstellung | 2800.- 800.- | 3 600.- |
| | 1 <u>Strückerwascher</u> Eisen, Nipolan ausgekleidet, 1600 g, 5100 lang Lieferung Aufstellung | 15000.- 3000.- | 18 000.- |
| | 1 <u>Entschäumungsverrichtung</u> mit Entgasungsbehälter, etwa 500 Ltr. Inhalt, Eisen mit Nipolan ausgekleidet Lieferung Aufstellung | 2500.- 500.- | 3 000.- |
| | 1 <u>Motor zum Strückerwascher</u> N = 50 kW, n = 1500 U/min. Lieferung Aufstellung | 3500.- 1200.- | 4 700.- |
| | 1 <u>Getriebe dazu</u> N = 50 kW, n ₁ = 1500 n ₂ = 102 Lieferung Aufstellung | 2800.- 800.- | 3 600.- |
| | 1 <u>Vacuumausdampfgefäß</u> mit Nipolan verkleidet Lieferung Aufstellung | 5000.- 1500.- | 6 500.- |
| | 1 <u>Umwälzpumpe</u> aus Porzellan 100 cbm/h, spez. Gew. 1,6 h = 12 m Lieferung Aufstellung | 2200.- 400.- | 2 600.- |
| | 1 <u>Motor dazu</u> , N = 12 kW, n = 1400 Lieferung Aufstellung | 700.- 500.- | 1 200.- |
| | Saldo | | 45 200.- |

| Bestell- bzw. App.-Nr. | Gegenstand | Schätzung |
|---------------------------|---|------------------|
| | Übertrag | 45 200.- |
| | 3 Dampfstrahlengeräte | |
| | Lieferung | 2500.- |
| | Aufstellung | 500.- |
| | | 9 000.- |
| | 1 Oberflächenkondensator dazu, P = 500 qm | |
| | Lieferung | 22000.- |
| | Aufstellung | 3000.- |
| | | 25 000.- |
| | 1 Entgasungsbehälter 5 cbm Inhalt | |
| | Lieferung | 1800.- |
| | Aufstellung | 400.- |
| | | 2 200.- |
| | 1 Abscheider vor der Vac. Pumpe 1 cbm Inhalt | |
| | Lieferung | 800.- |
| | Aufstellung | 300.- |
| | | 1 100.- |
| | 2 Vakuumpumpen 3000 cbm/h für 50 mm Hg absolut | |
| | Lieferung | 9000.- |
| | Aufstellung | 1500.- |
| | | 21 000.- |
| | 2 Motoren dazu, N = 50 kW, n = 750 U/min. | |
| | Lieferung | 3500.- |
| | Aufstellung | 1200.- |
| | | 9 400.- |
| | <u>Bohrleitungen</u> | 45 000.- |
| | <u>Kraftleitungen</u> | 3 000.- |
| | <u>Messinstrumente</u> | 2 000.- |
| | <u>Unvorhergesehenes</u> | 14 100.- |
| | Sa. | 175 000.- |

| Bestell- bzw. App.-Nr. | Gegenstand | Schätzung |
|---------------------------|--|-----------|
| | <u>BRÜHGLIEDER</u> | |
| | <p> Strom KV 50) Vakuumpumpe 50) 12 - Dampfmaschine 50 - Strahlerwascher <u> 162 , rund 170 KV</u> </p> | |
| | <p> Dampf to/h 0,8 Verdampfer 7,5 Dampfstrahlengerät 1,5 Einspritzdampf <u> 9,6 , rund 10 to/h Dampf</u> </p> | |
| | Wasserdampf für Strahlengerät 650 ebn | |
| | <u>SILBERNITRATLÖSUNG ebn</u> | |
| | <p> 1,4 in Wascher 1,4 in Anreicherer 0,5 in Abscheider 0,5 in Rohrleitung <u> etwa 4,5 ebn</u> </p> | |



Schemata einer Waschanlage

20/4.07
Vertraulich

577

Hirschbeck.

*Über die katalytische Dehydrierung
des Isobutans.*

Zurück an Referate-Büro

410000318
Es besteht Veranlassung, auf die **Rund-**
schriften der Werksleitung vom 21. 5. 31 u.
13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und
insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangs-**
bescheinigung ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht**
weitergegeben werden dürfen mit **Aus-**
nahme der Berichte, welche an Betriebe
zum **Verbleib** abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben
und daher **stets unter Verschuß** auf-
zubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** be-
fordert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt**
werden, soweit es sich nicht um betriebs-
eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unum-
gänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

410000349

Versuchs-Laboratorium
B. 107

Dr. Hirschbeck

Über die katalytische Dehydrierung des Isobutans.

März 1938.

410000349

Versuchs-Laboratorium
B. 1070

Dr. Hirschbeck

Über die katalytische Dehydrierung des Isobutans.

März 1938.

Übersicht.

| | Seite |
|--|-------|
| A. <u>Einleitung, Problemstellung</u> | 2 |
| B. <u>Arbeitsweise, Versuchsanordnungen, Analysemethoden</u> | 3 |
| 1. Ausgangsmaterial | 3 |
| 2. Die Isobutandehydrierung bei Atmosphärendruck | 3 |
| 3. Die Isobutandehydrierung bei vermindertem Druck | 5 |
| 4. Die Analysemethoden | 7 |
| 5. Die Auswertung der Versuchsergebnisse | 8 |
| C. <u>Beschreibung der angewandten Katalysatoren</u> | 9 |
| 1. Katalysatoren auf Aktiv-Kohlen, sulfidische und oxydische Katalysatoren, außer Chromoxyd | 9 |
| 2. Katalysatoren auf Chromoxyd-Basis | 9 |
| D. <u>Versuche mit Chromoxydkatalysatoren</u> | 12 |
| 1. Vergleich mit anderen Katalysatoren | 12 |
| 2. Versuche mit Alkali- und Erdalkalizusätzen enthaltenden Chromoxydkatalysatoren | 12 |
| 3. Versuche mit Chromoxydkatalysatoren mit Zusätzen von Bariumchlorid und Bariumhydroxyd | 13 |
| E. <u>Die systematischen Versuche mit $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$</u> | 13 |
| 1. Versuche bei vermindertem Druck ohne Sauerstoffzugabe | 14 |
| 2. Versuche bei vermindertem Druck mit Sauerstoffzugabe | 14 |
| 3. Versuche bei Atmosphärendruck mit und ohne Sauerstoffzugabe | 15 |
| 4. Ergebnisse der systematischen Versuche. Folgerungen | 16 |
| F. <u>Zusammenfassung</u> | 18 |
| G. <u>Tabellen</u> | 20 |
| H. <u>Figuren</u> | 28 |

A. Einleitung, Problemstellung.

Für die Isobutylen-Gewinnung stehen uns als Rohstoffquellen zur Verfügung:

I. Die Isobutylalkoholfraktion der Leuna-Alkohole.

II. Die Isobutanfraktion der Kohlehydrierung.

Folgende Verfahren kommen daher zur Isobutylenherstellung in Frage:

zu I. Dehydratisierung des Isobutylalkohols.

zu II. 1. Dehydrierung des Isobutans

a) thermisch

b) in Anwesenheit von Katalysatoren

c) in Anwesenheit von wasserstoffbindenden Stoffen, z.B. Sauerstoff, Schwefel.

2. Chlorierung des Isobutans und Chlorwasserstoffabspaltung aus den Monochloriden des Isobutans (Isobutylchlorid, tertiäres Butylchlorid).

Vorliegende Arbeit hat die Dehydrierung des Isobutans in Anwesenheit von Katalysatoren zum Gegenstand. Aus der Vielzahl der Möglichkeiten ist ein engeres Arbeitsgebiet umrissen worden, gekennzeichnet durch folgende Problemstellung:

Die katalytische Isobutandehydrierung ist bei Temperaturen bis zu 600° zu untersuchen. Versuche bei höheren Temperaturen sind nicht auszuführen auf Grund einer Absprache mit anderen Bearbeitern des Problems. Es sind die Reaktionsbedingungen zu ermitteln, unter welchen maximale Isobutylenausbeuten erreicht werden können bei möglichst geringer Bildung von Propylen und Athylen nebst den hierbei zwangsläufig entstehenden Kohlenwasserstoffen. (Das Auftreten von Isobutanverlusten gleichzusetzenden Spaltreaktionen soll weitgehend vermieden werden).

Es ist festzustellen, ob die katalytische Dehydrierung im Vakuum und/oder bei Zugabe von Sauerstoff einem Verfahren bei Atmosphärendruck gegenüber wesentliche Vorteile bietet. Bei der Dehydrierung mit Sauerstoffzugabe ist auf die Bildung sauerstoffhaltiger Reaktionsprodukte, besonders von Kohlenoxyd und Kohlensäure, ferner auch von Alkoholen, Aldehyden, Karbonsäuren, Ketonen zu achten.

Vor allem sind geeignete Katalysatoren ausfindig zu machen, welche sich neben hoher Aktivität in bezeichneter Richtung auch durch lange Wirksamkeit auszeichnen.

Das Studium der Isobutandehydrierung ist vorerst in Kleinversuchen durchzuführen. Technische, sowie Materialfragen und die Isolierung des erhaltenen Isobutylens werden dabei nicht berücksichtigt.

B. Arbeitsweise, Versuchsanordnungen, Analysemethoden.

1. Ausgangsmaterial.

Das für die Versuche benötigte Isobutan wurde von Herrn Dr. Baumann II aus einem von der Hydrierung bezogenen Kohlenwasserstoffgemisch, enthaltend $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und C_3H_8 , durch Destillation unter erhöhtem Druck gewonnen. Die Reinheit des Ausgangsmaterials wurde laufend kontrolliert (Olefin- und Dampfdruckbestimmungen). Die Lagerung der Isobutanvorräte erfolgte in Stahlflaschen.

2. Die Isobutandehydrierung bei Atmosphärendruck.

Die Versuchsanordnung ist in Figur 1 schematisch wiedergegeben.

Isobutan wurde aus Stahlflaschen entnommen und nach Dosierung mittels registrierender Strömungsmesser - gegebenenfalls nach Zumischung von Sauerstoff in einem Mischgefäß - dem Reaktionsraum zugeleitet. Hierzu dienten Rohre aus schwer schmelzbarem Glas (Supremax-Glas) oder aus Quarz mit einer lichten Weite von 16-20 mm. Vor Erreichung des eigentlichen Reaktionsraumes erfolgte die Vorheizung des Gases auf die jeweilige Reaktionstemperatur, wozu der obere Teil des den Katalysator enthaltenden Rohres diente. Dieser Teil des Rohres wurde mit Quarzstücken gefüllt. Der eigentliche Reaktionsraum, in welchem sich der Katalysator befand, nahm durchschnittlich ein Volumen von 30 ccm ein. Der nachfolgende Teil des Rohres wurde zur Erzielung einer höheren Gasgeschwindigkeit und somit zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen verjüngt.

Die Heizung erfolgte elektrisch durch Heizmäntel, die Temperaturkontrolle (Innenmessung) in üblicher Weise durch Eisen-Konstantan- oder Chrom-Nickel-Thermoelemente registrierend.

Die den Kontaktraum verlassenden Gase wurden zur Analysenentnahme in einer Mariotte'schen Flasche über konzentrierter NaCl-Lösung aufgefangen. Diese Arbeitsweise gestattet jederzeit eine zuverlässige Kontrolle, welche Gasmengen in der Zeiteinheit den Reaktionsraum verlassen. Auch vom Frischgas wurden in analoger Weise die dem Ofen zugeführten Gasmengen gemessen. Aus diesen beiden Werten läßt sich somit experimentell die durch Dehydrierungs- und Spaltreaktionen erfolgende Volumenzunahme ermitteln und mit den aus den Analysen sich ergebenden Werten vergleichen.

Bei Versuchen mit Sauerstoffzugabe wurde das den Reaktionsraum verlassende Gas durch mit Ätzkali beschickte Türme geleitet. Hier wurden das gebildete Wasser, die Kohlensäure und die sauerstoffhaltigen Nebenprodukte zurückgehalten. Nach längerem Gebrauch konnten in diesen Türmen die erwähnten Nebenprodukte gefunden werden.

Zur CO₂-Bestimmung erfolgte die Probeentnahme gleich nach dem Reaktionsraum.

3. Die Isobutandehydrierung bei vermindertem Druck.

Wie aus Figur 2 hervorgeht, besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen der für die Dehydrierung bei Atmosphärendruck und bei vermindertem Druck angewandten Apparaturen. Gasdosierung, Reaktionsraum, Heizung, Temperaturkontrolle wurden wie bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung auch hier angewandt.

Die Vakuumerzeugung erfolgte durch Wasserstrahlpumpen, wobei sich Unterdrucke von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ Atm. leicht erreichen ließen. Die genaue Druckeinstellung erfolgte durch die üblichen Quecksilber-Druckregler. Abgesehen von einigen Fällen sehr großer Wasserdruckschwankungen ließ sich bei Dauerversuchen wochenlang der erwünschte Druck in der Apparatur konstant aufrechterhalten.

Um ohne Versuchsstörungen, insbesondere ohne Druckschwankungen, jederzeit Analysenentnahmen und Gasmessungen vornehmen zu können, wurde eine für Vakuumversuche geeignete Modifizierung der Mariotte'schen Flasche erforderlich. Eine von Herrn Dr. Menschick vorgeschlagene Anordnung hat sich hierbei ausgezeichnet bewährt. (Siehe Figur 3).

Beschreibung dieser Apparatur.

A ist ein Rundkolben, dessen Abmessung je nach Leistungsfähigkeit der Apparatur gewählt wird (für die hier beschriebenen Versuche = 5 Liter).

B ist ein zylindrisches Gefäß, vakuum- und überdruckfest, geeicht und von gleichem Fassungsvermögen wie Rundkolben A. Die gesamte Anordnung ist so aufzubauen, daß die Enden der Rohre 2 und 3, wie in der Abbildung angedeutet, sich auf gleicher Höhe befinden. Vor Gebrauch wird A, 3 und 4 völlig mit der gewählten Absperrflüssigkeit gefüllt (z.B. in unserem Falle mit Kochsalzlösung). Der Anschluß dieser Meßvorrichtung an die Versuchsvorrichtung ist gegeben durch Dreiwegehahn a.

Während des Versuches entweicht in 1 das den Reaktionsraum verlassende Gas. Über 5 wird in B der nämliche Druck erzeugt, wie er in der Versuchsvorrichtung und somit auch in 1 herrscht. Von 1 läßt man über a und 2 das zu messende Gas in A eintreten, wobei das entsprechende Volumen Sperrflüssigkeit über 3 nach B entweicht. Durch genaue Messung des ausgeströmten Flüssigkeitsvolumens und der hierzu benötigten Zeit wird die Gasmenge in der Zeiteinheit bestimmt. Nun wird durch Umstellung von c und d im Gefäß B der Raumdruck hergestellt, wobei auch in A das Gas das dem Atmosphärendruck entsprechende Volumen einnimmt. Durch f erfolgt nun die Entnahme der Gasproben für die Analyse. Über 6 und e wird mittels Druckluft die in B befindliche Sperrflüssigkeit durch Leitung 4 wieder nach A zurückgedrückt, wodurch die Meßvorrichtung für weitere Probeentnahmen wieder verwendungsfähig ist.

4. Die Analysenmethoden.

Bei den ohne Sauerstoffzugabe durchgeführten Versuchen konnte man die analytische Versuchsüberwachung auf die Bestimmung der Olefine beschränken.

a) Die Olefinbestimmungen.

Die angewandten Methoden entstammen früheren Arbeiten (Dr. Baumann II, Dr. Wetzel, Dr. Wustrow) und haben sich sehr gut bewährt: Isobutylen wurde durch Stehen über 65%iger Schwefelsäure adsorbiert, während die n-Butylene und Propylen durch gelindes Schütteln über 87%iger Schwefelsäure aus dem Gasgemisch entfernt wurden. Die Äthylenbestimmung erfolgt in bekannter Weise über Bromwasser. Ein weiterer Teil des zur Analyse entnommenen Gases wurde nicht, wie oben, selektiv adsorbiert, sondern sofort mit Bromwasser behandelt zur Bestimmung der Gesamtolefine. Der so erhaltene Wert stimmt stets gut überein mit den addierten Werten der oben beschriebenen selektiven Adsorption. Die Abtrennung des Isobutylens von den anderen Butylenen und von Propylen erfolgte mit hinreichender Genauigkeit ($\pm 0,5\%$), was wiederholt durch Test-Versuche bewiesen werden konnte.

Es wurde festgestellt, daß Schwankungen in den Analyseergebnissen auftreten können in Abhängigkeit von der Raumtemperatur (infolge Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Adsorption der C_3 - und C_4 -Olefine). Die Nachteile konnten beseitigt werden, indem die Adsorption stets bei $20^\circ C$ durchgeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Hempel-Pipetten in Gefäße mit konstanter Temperatur von $20^\circ C$ eingebaut.

b) Die Bestimmung der sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte.

Folgende Analysenmethoden kamen nur für die in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführten Versuche in Anwendung:

Nach allgemein bekannten Methoden wurden Sauerstoff mit Chrom-2-Chlorid^{ur}lösung und Kohlenoxyd mit Kupfer-2-Chlorid^{ur}lösung bestimmt. Wie bereits erwähnt, erfolgte die Probeentnahme zur CO₂-Bestimmung (Adsorption in KOH) über Quecksilber unmittelbar hinter dem Reaktionsraum.

Die Prüfung auf sauerstoffhaltige Oxydationsprodukte wie Alkohole, Aldehyde und Ketone wurde in einigen Versuchen nur qualitativ vorgenommen. Körper dieser Art zeigen bei einer Kohlenstoffzahl von 1-4 Löslichkeit in Wasser. Es war daher zu erwarten, daß in den mit Ätzkali gefüllten Türmen, durch welche das die Dehydrierungszone verlassende Gas geleitet wurde, außer den Reaktionsprodukten H₂O und CO₂ die erwähnten organischen Körper zurückgehalten werden würden. Tatsächlich konnte nach sorgfältigem Aufarbeiten der Turmfüllung, wenn auch in sehr minimalen Mengen, derartige Produkte festgestellt werden. Die genauere, insbesondere die quantitative Erfassung dieser Körper war leider nicht möglich, da bei den mit geringen Katalysatorräumen durchgeführten Versuchen selbst bei Dauerversuchen der Anfall an derartigen Reaktionsprodukten zu gering war.

5. Die Auswertung der Versuchsergebnisse.

Zur Vermeidung falscher Resultate durch Abklingen des Katalysators wurde für je 2 Temperaturstufen (z.B. 450° und 500°, 550° und 600°) das Reaktionsrohr neu mit Kontakt beschickt. Jede Temperaturstufe wurde einen Tag lang eingehalten und während dieser Zeit möglichst viele Analysen gezogen. Die in den Tabellen verzeichneten Analysenangaben sind meist Mittelwerte aus mehreren Analysen. Spitzenwerte, wie sie gleich nach Anfahren mit neuer Katalysatorfüllung erhalten werden können, sind dabei nicht berücksichtigt.

C. Beschreibung der angewandten Katalysatoren.

1. Katalysatoren auf Aktiv-Kohlen, sulfidische und oxydische Katalysatoren, außer Chromoxyd.

Das Studium der Katalysatoren für die Isobutandehydrierung wurde von Herrn Dr. Baumann II begonnen. Hierbei kamen u. a. zur Anwendung: sulfidische Katalysatoren (Sulfide der 6. und 8. Gruppe des periodischen Systems, ZnS), Oxyde der 5. und 8. Gruppe des periodischen Systems, V_2O_5 , Mn_2O_5 , ferner Aktiv-Kohlen mit Zusätzen, vergiftete Katalysatoren wie A-Kohle mit Pt und mit PCl_3 nachbehandelt, Graphitsäure nach K. Winkler. Von den Katalysatoren auf Chromoxydbasis wurden besonders solche mit oxydischen und sulfidischen Zusätzen geprüft. Außerdem wurden verschiedene anderweitig bewährte Katalysatoren, z. B. die Methanol-Kontakte, auf ihre dehydrierenden Eigenschaften geprüft.

Die von Herrn Dr. Baumann II gewonnenen Erkenntnisse wurden in vorliegender Arbeit verwertet. Mit Katalysatoren der oben kurz erwähnten Zusammensetzung wurden nur einige Versuche durchgeführt, welche die von Herrn Dr. Baumann II erzielten Ergebnisse (bei Dehydrierung unter Atmosphärendruck) bestätigten. Alle diese Katalysatoren sind durch rasches Abklingen gekennzeichnet. Die aussichtsreichsten der Kontakte wurden auch zur Isobutandehydrierung im Vakuum und bei Sauerstoffzugabe herangezogen und ermöglichten auch hier keine befriedigenden Resultate. Teilweise verursachten sie unter diesen Bedingungen selbst bei geringer Dehydrierwirkung das Auftreten von CO und CO_2 .

Auf die Wiedergabe dieser Versuchsergebnisse sei hier verzichtet. Einzelheiten sind aus den Versuchs-Niederschriften zu entnehmen.

2. Katalysatoren auf Chromoxyd-Basis.

All die vielseitigen Katalysatorstudien zusammengefaßt ergaben, daß bei Anwendung von Chromoxyd katalysatoren die besten Resultate zu erwarten waren. Es wurden daher Kontakte dieser Art einer eingehenden Untersuchung unterworfen, wobei sich Chromoxyd

mit Zusätzen von Erdalkalichloriden und Alkalichloriden als im gewünschten Sinne besonders günstig erwiesen: So konnte in $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ bald ein geeigneter Katalysator gefunden werden, mit dem auch die weiter unten noch näher beschriebenen systematischen Versuche durchgeführt wurden.

Außer $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ kamen noch zur Anwendung:

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 20\% \text{BaCl}_2$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{Ba}(\text{OH})_2$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{MgCl}_2$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{LiCl}$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{NaCl}$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{KCl}$

Von größter Bedeutung für die Wirksamkeit dieser Katalysatoren ist die Herstellung und Fällungsweise des Chromoxyds. Die anfänglich aus geschmolzenem Chromoxyd (Chromsäure wird geschmolzen und bei $350-450^\circ\text{C}$ im Wasserstoffstrom reduziert) hergestellten Kontaktmassen waren bei den herrschenden Versuchsbedingungen zu wenig widerstandsfähig. Bereits nach einigen Stunden trat Zerfall ein und der Katalysator wurde von den Gasen als Pulver aus dem Reaktionsraum fortgerissen. Das Katalysatorvolumen schwand bis auf $\frac{1}{3}$ und mehr des Ursprünglichen. Diese Nachteile konnten behoben werden durch Anwendung von gefälltem Chromoxyd.

Nach bekannter Methode wird Chrom als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gefällt, dekantiert, gewaschen und filtriert. Das feuchte $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wird mit der konzentrierten Lösung des gewünschten Zusatzes durchknetet, getrocknet und in Pillen gepreßt. Vor Gebrauch erfolgt Trocknung im Vakuum bei 400° (200 cm^3 Katalysator wurden 12 Stunden getrocknet).

Die so hergestellten Kontaktmassen zeigten sich bei den für die Isobutandehydrierung angewandten Temperaturen sehr widerstandsfähig. Bei Versuchen von 500-1000 Betriebsstunden wurde meistens kein oder ein höchstens einige Prozente betragender Kontaktschwund festgestellt. Nach Ausbau wurden abgesehen von Farbverdunkelungen keine Veränderungen festgestellt. Die den Kontakten ursprünglich eigentümliche Härte blieb erhalten.

Kohleabscheidungen wurden bei den durchgeführten Kleinversuchen nicht beobachtet. Das Verhalten dieser Katalysatoren bei größeren Versuchen (z.B. mit 1 Ltr. Kontaktvolumen) und bei Anwendung technischer Baumaterialien für den Reaktionsraum konnte im Rahmen vorliegender Arbeit nicht geprüft werden.

Nachdem sich bei längeren Versuchen (bis zu 1000 Betriebsstunden) auch hier ein Abklingen in ihrer Wirkung bemerkbar gemacht hatte, wurden weitere Variationen der Kontaktherstellung in Angriff genommen. Die Fällung des Chromhydroxydes mit Ammoniak in methylnkoholischer Lösung brachte keinen Erfolg. Weitere derartige Versuche, ferner die Anwendung von Trägersubstanzen und Modifikationen in der Zugabe und Verteilung der erwähnten Zusätze sind in Fortsetzung der hier zu beschreibenden Versuche angestellt worden.

Die beschriebenen Zusätze von Erdalkali- und Alkalichloriden verursachen eine beachtliche Erhöhung der katalytischen Eigenschaften des Chromoxyds. So ergab sich z.B. bei Anwendung von $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ gegenüber Cr_2O_3 nicht nur eine Steigerung der Aktivität, sondern eine Erhöhung der Selektivität, d.h. das Verhältnis Dehydrierung : Krackung wurde ein günstigeres.

Wie weiter unten noch näher ausgeführt werden wird, scheint nicht nur der Menge des Zusatzes, sondern auch dem vorhandenen Halogen-Ion eine besondere Wirksamkeit zuzukommen. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ erwies sich wirksamer als $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 20\% \text{BaCl}_2$. Die Kombination $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{Ba}(\text{OH})_2$ zeigte noch geringere Aktivität.

Die Ergebnisse der vielseitigen Katalysatorstudien ließen die deutliche Überlegenheit der Chromoxydkatalysatoren mit Zusätzen von Erdalkali- und Alkalichloriden erkennen. Wenn auch für die technischen Isobutandehydrierung noch Verbesserungen dieser Katalysatoren erforderlich sein werden, so erscheint es doch gerechtfertigt, mit den erwähnten Kontakten, insbesondere mit $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ das eingehendere Studium der katalytischen Dehydrierung des Isobutans durchzuführen.

D. Versuche mit Chromoxydkatalysatoren.

1. Vergleich mit anderen Katalysatoren.

Aus der bereits erwähnten großen Zahl von Katalysatorprüfungen seien hier nur zwei Beispiele herausgegriffen, um die Überlegenheit der Chromoxydkatalysatoren zu zeigen.

In Tabelle 1 und in Figg. 4 und 5 sind zwei sulfidische Katalysatoren sowohl bei Atmosphärendruck wie auch bei vermindertem Druck dem Kontakt $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ gegenübergestellt. Der Unterschied tritt besonders in den Umsatzkurven hervor.

2. Versuche mit Alkali- und Erdalkalizusätzen enthaltenden Chromoxydkatalysatoren.

Tabelle 2 und Figg. 8 und 9 enthalten die unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführten Versuche mit den Katalysatoren $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{LiCl}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{NaCl}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{KCl}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{MgCl}_2$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$.

Die Zusätze von NaCl , KCl und BaCl_2 ergaben die besten Resultate, vor allem Bariumchlorid. (Siehe Fig. 9).

3. Versuche mit Chromoxyd-Katalysatoren mit Zusätzen von Bariumchlorid und Bariumhydroxyd.

Die guten Erfahrungen mit dem Katalysator $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ veranlaßten weitere Variationen der Kombination Chromoxyd - Bariumverbindungen.

Tabelle 3 und Fig. 7 geben diese Versuche wieder. Fig. 6 zeigt den Unterschied von Cr_2O_3 ohne Zusatz und $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$.

Alle diese Versuche recht-fertigten die Anwendung von $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ für die genaueren Untersuchungen der Reaktionsbedingungen der katalytischen Isobutan-Dehydrierung.

E. Die systematischen Versuche mit $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$.

Unter Zugrundelegung der eingangs (s. "Problemstellung") genannten Arbeitsrichtung galt es bei den systematischen Versuchen um die Feststellung, unter welchen Temperatur- und Druck-Verhältnissen die höchsten Isobutylienausbeuten erzielt werden können, insbesondere ob die Dehydrierung bei Atmosphärendruck einem Sauerstoff-, Vakuum- oder Sauerstoff + Vakuum-Verfahren vorzuziehen sei.

Theoretischen Überlegungen zufolge war zu erwarten, daß durch ein Vakuum-Sauerstoff-Verfahren die besten Resultate sich ergeben würden, vor allem, daß im Vakuum bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur der nämliche Effekt erzielt werden könnte als bei Atmosphärendruck. Da die Isobutandehydrierung endotherm verläuft und eine erhebliche Energiezufuhr benötigt, sollte durch Zugaben beschränkter Mengen Sauerstoff und die dadurch beabsichtigte Verbrennung des bei der Reaktion freiwerdenden Wasserstoffs ein Teil des Wärmebedarfs gedeckt werden und eine bessere Wärmeverteilung im Reaktionsraum erzielt werden. Außerdem könnte durch die Entfernung des Wasserstoffs als Wasser die Einstellung des Gleichgewichtes vermieden werden.

Aus diesem Grunde wurde der Isobutandehydrirung im Vakuum und bei Anwesenheit von Sauerstoff besonderes Interesse geschenkt.

1. Versuche bei vermindertem Druck ohne Sauerstoffzugabe.

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Resultate sind in Schaubildern dargestellt und zwar in Figg. 4-11, 16 und 17 die Umsätze und Ausbeuten bezogen auf die Temperaturen und in Figg. 12-15 die Isobutylenausbeuten bezogen auf die Kontaktbelastung.

Daraus ergeben sich folgende Feststellungen:

- a) Mit steigender Temperatur lassen sich höhere Umsätze erzielen, gleichzeitig nimmt auch die Isobutenspaltung zu kleineren Kohlenwasserstoffen zu. (Figg. 10 und 11).
- b) Mit steigender Kontaktbelastung, gleich Verkürzung der Verweilzeit, lassen sich höhere Isobutylenausbeuten erzielen, doch geht der Umsatz sehr stark zurück. (Figg. 12-16).
- c) Die Erhöhung des Vakuums entspricht einer Verkürzung der Verweilzeit. Somit sinken die Umsätze und die Ausbeuten an Spaltprodukten. (Fig. 17).

2. Versuche bei vermindertem Druck mit Sauerstoffzugabe.

Einzelheiten sind zu entnehmen aus der Tabelle 5 und den Schaubildern.

Die in Figg. 18-23 erfolgte Gegenüberstellung einiger Versuche mit und ohne Sauerstoffzugabe zeigt, daß durch die Sauerstoffzugabe keine besseren Resultate erzielt werden können.

Bei den Versuchen mit Sauerstoffzugabe mußte, wenn auch in sehr geringen Mengen CO_2 -Bildung festgestellt werden. CO trat bei Anwendung von Cr_2O_3 & 5% BaCl_2 nicht auf. Dagegen war das Reaktionsgas sauerstoffhaltig, d.h. die zugegebene Sauerstoffmenge ist nicht völlig verbraucht worden.

3. Versuche bei Atmosphärendruck mit und ohne Sauerstoffzugabe.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Bildliche Darstellung: s. Figg. 24-26.

Die unter diesen Versuchsbedingungen durchgeführten Untersuchungen bestätigen die bei den Vakuumversuchen erfolgten Feststellungen: Mit steigender Temperatur können wohl die Umsätze erhöht werden, doch nehmen auch die Spaltprodukte zu. Durch Erhöhung der Kontaktbelastung wird bei geringeren Umsätzen weniger Isobutylen gespalten.

Wie bei den Vakuumversuchen konnte auch hier festgestellt werden, daß die Sauerstoffzugabe keine Vorteile, sondern nur Nachteile bringt, denn der größte Teil des angewandten Sauerstoffs (oft bis zu 100%) wurde im Reaktionsgas wieder festgestellt. Kohlenoxyd wurde bei den Versuchen mit Chromoxyd-Katalysatoren nicht gefunden; Kohlensäure in Mengen, welche maximal 1-2% des angewandten Isobutans entsprachen. Sauerstoffhaltige organische Verbindungen wurden, wie eingangs erwähnt, bei der Analyse vernachlässigt.

Die bei den Vakuumversuchen gewonnenen Erkenntnisse wurden natürlich bei den Versuchen bei Atmosphärendruck verwertet. So konnten Versuche bei sehr hoher Verweilzeit und solche bei sehr hoher Kontaktbelastung unausgeführt bleiben, erstere wegen ihrer geringen Isobutylenausbeuten, letztere wegen ihrer geringen Umsätze. Nach kalkulatorischen Erwägungen scheiden Arbeitsbedingungen aus, bei welchen weniger als 20% des angewandten Isobutans pro Ofendurchgang zur Reaktion gebracht werden können (Vestärkung der Isobutansabtrennung, Steigerung der Kontaktlast durch Erholung des Kreislaufgases).

Ergebnisse der systematischen Versuche - Folgerungen.

Der Vergleich der oben beschriebenen systematischen Versuche ergibt folgendes:

1) Die katalytische Dehydrierung des Isobutans unter vermindertem Druck bringt keine Vorteile. Bei gleichbleibender Kontaktbelastung wird durch Druckverminderung die Verweilzeit verkürzt und somit sinken auch die Isobutylenausbeuten. Bei gleichen Verhältnissen (Tabelle 7 u. 8) ergibt die Dehydrierung bei Atmosphärendruck die höchsten Isobutylenausbeuten (Vergl. Figg. 22 u. 30).

2) Die katalytische Dehydrierung des Isobutans unter Zugabe von Sauerstoff bringt keine Vorteile, weder bei der Dehydrierung im Vakuum noch bei der Dehydrierung unter Atmosphärendruck. Abgesehen von der Bildung von sauerstoffhaltigen Oxidationsprodukten bringt das Vorhandensein von Sauerstoff im Reaktionsgas große Nachteile mit sich (Isobutylenabtrennung, Wasserabfuhrung).

Mit steigender Temperatur steigen die Umsätze von angewandtem Isobutan, es nimmt aber auch die Bildung von Spaltprodukten des Isobutans zu. Zur Erzielung einer hohen Isobutylenausbeute ergibt sich die Notwendigkeit, nur mit teilweisen Umsetzungen des angewandten Isobutans vorlieb zu nehmen. Da Umsätze unter 20% schon bei geringem Partialdruck des entstehenden Isobutylen im Reaktionsgas verursachen würden, ist es erforderlich, solche Reaktionsbedingungen zu wählen, bei denen größere Umsätze erreicht werden. Die Spaltung von Isobutan in Kohlenwasserstoffe, vor allem von $C_3H_8 + CH_4$ und $C_2H_4 + C_2H_6$, ist daher unvermeidlich.

3) Die Versuchsergebnisse zusammenfassend ergeben sich für die katalytische Dehydrierung des Isobutans bei Anwendung von CrO_3 als Katalysator die günstigsten Isobutan-umsätze bei folgenden Reaktionsbedingungen:

Temperatur: 550-600°C

Atm. Überdruck

Reaktionsgeschwindigkeit: 200-300 Liter C_4H_{10} / Liter Katalysator / Stunde

Über diese Ergebnisse hinaus gestattet das vorliegende Versuchsmaterial außerdem Folgerungen:

1) Nachdem die Druckverminderung bei der unter Volumenzunahme verlaufenden Isobutandehydrierung keine Vorteile bringt, besteht die Möglichkeit, auch bei Dehydrierung unter erhöhtem Druck befriedigende Isobutylienausbeuten zu erreichen. Vor allem wird durch diese Arbeitsweise höhere Raum-Zeit-Ausbeuten zu erwarten; vielleicht gelingt es dadurch, gleichzeitig die unerwünschten Spaltreaktionen zurückzudrängen. Ferner lassen sich bei einer vorgesehenen Trennung und Verarbeitung des Reaktionsgases unter erhöhtem Druck auf diese Weise konstruktive Vorteile erzielen. Bei einigen von Herrn Dr. Baumann II durchgeführten Versuchen unter erhöhtem Druck ließen sich nur Umsätze bis zu 5% des angewandten Isobutans erreichen.

2) Die Durchführung der katalytischen Isobutandehydrierung bei Temperaturen oberhalb 600°C läßt bei Anwendung der bewährten Chromoxydkatalysatoren ebenfalls vorteilhafte Resultate erwarten. Vor allem wird bei solchen Temperaturen eine weitere Umsatzsteigerung erfolgen. Die bei diesen Temperaturen in verträglichem Maße auftretenden Spaltreaktionen könnten durch entsprechende Erhöhung der Raumgeschwindigkeit (Verdünnung der Reaktionsmischung) in erträglichen Grenzen gehalten werden. Vielleicht hat diese Arbeitsweise noch höhere Raum-Zeit Ausbeuten zur Folge. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß bei wesentlichen Temperatursteigerungen die Temperatur der thermischen Dehydrierung erreicht wird, wodurch die spezifische Wirkung des Katalysators nicht mehr festzustellen ist.

3) Die Fortsetzung der Katalysatorstudien stellt weitere Verbesserungen der Umsätze und Ausbeuten in Aussicht. Nach den bisherigen allgemeinen und speziellen Erfahrungen dürften besondere Vorteile noch in der Variation der Herstellungsweise des Chromoxydes und in der Aufbringung der Zusätze (eventuell Verwendung von Trägersubstanzen) zu finden sein.

- 4) Zu einer abschließenden Beurteilung der katalytischen Isobutandehydrierung ergibt sich die Notwendigkeit, den Reaktionsverlauf in größeren Versuchseinheiten unter technischen Bedingungen (Materialfrage, Heizung, Wärmeverteilung usw.) zu verfolgen.

3. Zusammenfassung.

Die von vorliegenden Bericht wiedergegebenen Versuche hatten die katalytische Dehydrierung des Isobutans zum Gegenstand. Die Arbeit führte zu folgenden Ergebnissen:

- 1) Von den angewandten Katalysatoren übertreffen die Chromoxyd-Komplexe die übrigen sowohl an Aktivität als auch an Lebensdauer. Besonders gute Leistungen konnten mit $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{BaCl}_2$ erzielt werden. Ähnlich verhalten sich allgemein die Chromoxydkatalysatoren mit Zusätzen von Alkali- und Erdalkalichloriden.
- 2) Durch vergleichende Versuche wurde festgestellt, daß die Dehydrierung bei Atmosphärendruck bessere Resultate ergibt als die Durchführung der Reaktion bei vermindertem Druck.
- 3) Sauerstoffzugabe bringt sowohl bei gewöhnlichem wie bei vermindertem Druck keine Vorteile, sogar wesentliche Nachteile: Oxydation des Isobutans und Auftreten von Schwereffekten im Reaktionsgas.
- 4) Die Versuche beschränkten sich auf das Temperaturintervall von 450 bis 600°C. Bei Temperaturen oberhalb 550°C konnte eine deutliche Leistungssteigerung festgestellt werden, sodass unter den für die Versuche festgelegten Arbeitsbedingungen das vorteilhafteste Temperaturgebiet von 550-600°C liegt.

5) Die besten Isobutylenausbeuten wurden erzielt unter folgenden Versuchsbedingungen (siehe Versuch-Nr. 215):

Katalysator : Cr₂O₃ . 5% BaCl₂
 Temperatur : 600°
 Druck : 1 ata
 Kontaktbelastung : 266 Liter i-C₄H₁₀ pro Liter Kontakt und Stunde.

Ergebnisse:

Umsatz des angewandten Isobutans bei
 einmaligem Durchgang 35,44 %
 Hieran werden ca. Isobutylen dehydriert 78,6 %
 g Isobutylen pro Liter Kontakt u. Stunde 171,0 g

Auf die aus den Versuchen sich ergebenden Folgerungen für die weitere Bearbeitung der katalytischen Isobutandehydrierung ist hingewiesen worden.

Die Anwendung von Chromoxyd-Katalysatoren mit Zusätzen von Alkalien oder Erdalkalichloriden als Dehydrierungskatalysatoren ist dem Patentamt gemeldet unter O.Z. 2416.

Vorliegende Arbeit wurde durchgeführt in der Zeit vom 1. September 1935 bis 2. April 1936 im Versuchs-Laboratorium der Buna-Werke (Dr. Hentsch).

Dr. Fr. Winkler, Oppau

A. W. P. (2x)

Dr. Baumann II

Dr. Hirschbeck

Hauptberichtesammlung (2x)

Reserve (3x).

Tabelle 1.

Versuche mit verschiedenen Katalysatoren.

| Vers. Nr. | Katalysator | Temp. °C | Druck. Atm. | O ₂ % | Liter 1-C ₄ H ₁₀ / Liter Kontakt Stunde | Gesamtumsatz % angew. 1-C ₄ H ₁₀ | Gesamtumsatz: davon | |
|-----------|--|----------|-------------|------------------|---|--|---|------------|
| | | | | | | | Dehydr. 1-C ₄ H ₈ % | Krackung % |
| 239 | 2 NiS · WS ₃ (Kr 118) | 450 | 0,5 | - | 66 | 12,1 | (71,4) | (28,6) |
| | | 500 | " | - | " | 13,5 | (79,0) | (21,0) |
| | | 550 | " | - | " | 17,8 | 83,7 | 16,3 |
| | | 600 | " | - | " | 30,4 | 80,5 | 19,5 |
| 223/8 | Cr ₂ O ₃ · 5% BaCl ₂ | 450 | 0,5 | - | 66 | 20,85 | 82,6 | 17,4 |
| | | 500 | " | - | " | 23,20 | 82,7 | 17,3 |
| | | 550 | " | - | " | 27,31 | 81,7 | 18,3 |
| | | 600 | " | - | " | 42,02 | 78,2 | 21,8 |
| 238 | 3 NiS · MoS ₃ | 450 | 1 | - | 133 | 6,30 | (71,8) | (28,2) |
| | | 500 | " | - | " | 9,30 | 88,4 | 11,6 |
| | | 550 | " | - | " | 18,26 | 84,6 | 15,4 |
| | | 600 | " | - | " | 28,81 | 81,5 | 18,5 |
| 222/7 | Cr ₂ O ₃ · 5% BaCl ₂ | 450 | 1 | - | 133 | 19,56 | 87,8 | 12,2 |
| | | 500 | " | - | " | 23,69 | 90,0 | 10,0 |
| | | 550 | " | - | " | 28,58 | 84,8 | 15,2 |
| | | 600 | " | - | " | 47,63 | 78,4 | 21,6 |

Tabelle 2.

Versuche mit Alkali- und Erdalkalizusätzen enthaltenden Chromoxyd-Katalysatoren.

| Vers. Nr. | Katalysator | Temp. °C | Druck. Atm. | O ₂ % | Liter i-C ₄ H ₁₀ / Liter Kontakt Stunde | Gesamtumsatz % angew. i-C ₄ H ₁₀ | Gesamtumsatz: davon | |
|-----------|--|----------|-------------|------------------|---|--|--|------------|
| | | | | | | | % Dehydr. i-C ₄ H ₁₀ | % Krackung |
| 270 | Cr ₂ O ₃ · 5% LiCl | 450 | 1 | - | 133 | 9,18 | 75,6 | 24,4 |
| | | 500 | 1 | - | " | 10,13 | 90,2 | 9,8 |
| | | 550 | 1 | - | " | 19,94 | 86,4 | 13,6 |
| | | 600 | 1 | - | " | 31,65 | 70,8 | 29,2 |
| 266 | Cr ₂ O ₃ · 5% NaCl | 450 | 1 | - | 133 | 9,75 | 90,6 | 9,4 |
| | | 500 | 1 | - | " | 9,65 | 86,0 | 14,0 |
| | | 550 | 1 | - | " | 28,16 | 88,5 | 11,5 |
| | | 600 | 1 | - | " | 37,98 | 82,6 | 17,4 |
| 269 | Cr ₂ O ₃ · 5% KCl | 450 | 1 | - | 133 | 10,09 | 91,2 | 8,8 |
| | | 500 | 1 | - | " | 19,34 | 93,8 | 6,2 |
| | | 550 | 1 | - | " | 26,01 | 77,7 | 22,3 |
| | | 600 | 1 | - | " | 47,15 | 78,8 | 21,2 |
| 265 | Cr ₂ O ₃ · 5% MgCl ₂ | 450 | 1 | - | 133 | 9,10 | 80,0 | 20,0 |
| | | 500 | 1 | - | " | 8,77 | 85,2 | 14,8 |
| | | 550 | 1 | - | " | 12,21 | 82,1 | 17,9 |
| | | 600 | 1 | - | " | 23,81 | 80,1 | 19,9 |
| 222/7 | Cr ₂ O ₃ · 5% BaCl ₂ | 450 | 1 | - | 133 | 19,56 | 87,8 | 12,2 |
| | | 500 | 1 | - | " | 23,69 | 90,0 | 10,0 |
| | | 550 | 1 | - | " | 28,58 | 84,8 | 15,2 |
| | | 600 | 1 | - | " | 47,63 | 78,4 | 21,6 |

Tabelle 3.

Versuche mit Chromoxydkatalysatoren mit Zusätzen von Bariumchlorid und Bariumhydroxyd.

| Vers. Nr. | Katalysator | Temp. °C | Druck Atm. | O ₂ % | Liter 1-C ₄ H ₁₀ /Liter Kontakt Stunde | Gesamtumsatz % angew. 1-C ₄ H ₁₀ | Gesamtumsatz: davon | | |
|-----------|---|----------|------------|------------------|--|--|---|------------|------|
| | | | | | | | % Dehydr. 1-C ₄ H ₈ | % Krackung | |
| 197 | Cr ₂ O ₃ | 450 | 0,25 | 15 | 66 | 13,0 | 91,5 | 8,5 | |
| | | 550 | " | " | " | 14,0 | 87,7 | 12,3 | |
| | | 600 | " | " | " | " | 24,4 | 84,1 | 15,9 |
| 216 | Cr ₂ O ₃ · 5% BaCl ₂ | 450 | 0,25 | 15 | 66 | 10,86 | 91,2 | 8,8 | |
| | | 500 | " | " | " | 23,55 | 92,6 | 7,4 | |
| | | 550 | " | " | " | " | 25,96 | 90,4 | 9,6 |
| | | 600 | " | " | " | " | 27,50 | 89,7 | 10,3 |
| 222/7 | Cr ₂ O ₃ · 5% BaCl ₂ | 450 | 1 | - | 133 | 19,56 | 87,8 | 12,2 | |
| | | 500 | 1 | - | " | 23,69 | 90,0 | 10,0 | |
| | | 550 | 1 | - | " | 28,58 | 84,8 | 15,2 | |
| | | 600 | 1 | - | " | " | 47,63 | 78,4 | 21,6 |
| 256 | Cr ₂ O ₃ · 20% BaCl ₂ | 450 | 1 | - | 133 | 9,95 | 83,4 | 16,6 | |
| | | 550 | 1 | - | " | 14,97 | 81,5 | 18,5 | |
| | | 600 | 1 | - | " | 22,71 | 74,7 | 25,3 | |
| 244 | Cr ₂ O ₃ · 5% Ba(OH) ₂ | 450 | 1 | - | 133 | 14,67 | 92,5 | 7,5 | |
| | | 500 | 1 | - | " | 18,37 | 83,6 | 16,4 | |
| | | 550 | 1 | - | " | 17,25 | 86,5 | 13,5 | |
| | | 600 | 1 | - | " | " | 25,86 | 83,1 | 16,9 |

Tabelle 4. Versuche bei vermindertem Druck ohne Sauerstoffzugabe.

| Vers. Nr. | Temp. °C | Druck Atm. | O ₂ % | Verweilzeit Sekunden (Kaltgas) | Liter 1-C ₄ H ₁₀ / Liter Kontakt Stunde | Gesamtumsatz % angew. 1-C ₄ H ₁₀ | Gesamtumsatz: davon % | | g 1-C ₄ H ₈ / Liter Kontakt Stunde |
|-----------|----------|------------|------------------|--------------------------------|---|--|---|----------|--|
| | | | | | | | Dehydr. 1-C ₄ H ₈ | Krackung | |
| 203 | 450 | 0,75 | - | 9,0 | 66 | 15,20 | 91,0 | 9,0 | 21,0 |
| | 500 | " | - | " | " | 28,32 | 90,5 | 9,5 | 38,8 |
| | 550 | " | - | " | " | 29,70 | 85,6 | 14,4 | 38,6 |
| | 600 | " | - | " | " | 33,20 | 72,0 | 28,0 | 36,2 |
| 207 | 450 | 0,75 | - | 4,5 | 133 | 15,10 | 93,7 | 6,3 | 43,2 |
| | 500 | " | - | " | " | 23,40 | 93,5 | 6,5 | 68,8 |
| | 550 | " | - | " | " | 31,80 | 85,6 | 14,4 | 83,1 |
| | 600 | " | - | " | " | 34,80 | 76,4 | 23,6 | 81,0 |
| 208 | 450 | 0,75 | - | 2,25 | 266 | 14,22 | 89,4 | 10,6 | 77,5 |
| | 500 | " | - | " | " | 25,30 | 87,8 | 12,2 | 113,5 |
| | 550 | " | - | " | " | 22,90 | 87,9 | 12,1 | 123,0 |
| | 600 | " | - | " | " | 27,80 | 89,4 | 10,6 | 151,8 |
| 211 | 450 | 0,75 | - | 1,12 | 532 | 10,81 | 82,0 | 18,0 | 108,0 |
| | 500 | " | - | " | " | 17,54 | 89,0 | 11,0 | 191,2 |
| | 550 | " | - | " | " | 18,32 | 91,6 | 8,4 | 205,8 |
| | 600 | " | - | " | " | 19,67 | 83,5 | 16,5 | 202,0 |
| 213 | 450 | 0,75 | - | 0,73 | 833 | 6,38 | 89,9 | 10,1 | 110,0 |
| | 500 | " | - | " | " | 6,04 | 93,7 | 6,3 | 108,0 |
| | 550 | " | - | " | " | 7,75 | 82,1 | 17,9 | 121,2 |
| | 600 | " | - | 1,08 | 550 | 16,90 | 76,2 | 23,8 | - |
| 223/8 | 450 | 0,5 | - | 5,95 | 66 | 20,85 | 82,6 | 17,4 | 26,2 |
| | 500 | " | - | " | " | 23,20 | 82,7 | 17,3 | 29,1 |
| | 550 | " | - | " | " | 27,31 | 81,7 | 18,3 | 33,8 |
| | 600 | " | - | " | " | 42,02 | 78,2 | 21,8 | 49,8 |
| 205 | 450 | 0,25 | - | 3,0 | 66 | 17,05 | 91,2 | 8,8 | 23,6 |
| | 500 | " | - | " | " | 17,70 | 93,8 | 6,2 | 25,2 |
| | 550 | " | - | " | " | 15,50 | 92,4 | 7,6 | 21,7 |
| | 600 | " | - | " | " | 24,35 | 86,4 | 13,6 | 31,8 |

Tabelle 5. Versuche unter vermindertem Druck mit Sauerstoffzugabe.

| Vers. Nr. | Temp. °C | Druck Atm. | O ₂ % | Verweilzeit | Belastung Liter | Gesamtumsatz % 1-C ₄ H ₁₀ | Gesamtumsatz: davon | | g/Liter |
|-----------|----------|------------|------------------|-------------|-----------------|--|---------------------|------------|---------|
| | | | | | | | % Dehydr. | % Krackung | |
| 206 | 450 | 0,75 | 5,0 | 8,2 | 66 | 16,72 | 96,5 | 3,5 | 24,4 |
| | 500 | " | " | " | " | 20,96 | 89,4 | 10,6 | 28,4 |
| | 550 | " | " | " | " | 22,29 | 87,2 | 12,8 | 29,5 |
| | 600 | " | " | " | " | 30,75 | 80,0 | 20,0 | 37,2 |
| 204 | 450 | 0,75 | 15,0 | 6,5 | 66 | (5,35) | (75,4) | (24,6) | (6,1) |
| | 500 | " | " | " | " | 23,7 | 82,7 | 17,3 | 29,8 |
| | 550 | " | " | " | " | 31,95 | 79,5 | 20,5 | 38,5 |
| | 600 | " | " | " | " | 33,40 | 76,0 | 24,0 | 38,6 |
| 209 | 450 | 0,75 | 15,0 | 3,2 | 133 | 13,54 | 94,5 | 5,5 | 39,0 |
| | 500 | " | " | " | " | 21,52 | 90,2 | 9,8 | 59,3 |
| | 550 | " | " | " | " | 23,11 | 84,6 | 15,4 | 59,7 |
| | 600 | " | " | " | " | 31,46 | 87,1 | 12,9 | 83,6 |
| 214 | 450 | 0,75 | 15,0 | 1,6 | 266 | (9,07) | (82,8) | (17,2) | (45,8) |
| | 500 | " | " | " | " | 14,90 | 88,0 | 12,0 | 80,0 |
| | 550 | " | " | " | " | 18,16 | 82,5 | 17,5 | 91,4 |
| | 600 | " | " | " | " | 27,13 | 67,8 | 32,2 | 112,2 |
| 225 | 450 | 0,50 | 15,0 | 4,3 | 66 | 18,9 | 87,9 | 12,1 | 26,0 |
| | 500 | " | " | " | " | 19,6 | 86,8 | 13,2 | 25,8 |
| | 525 | " | " | " | " | 20,2 | 81,9 | 18,1 | 25,4 |
| | 550 | " | " | " | " | 22,65 | 81,5 | 18,5 | 28,0 |
| | 600 | " | " | " | " | 39,80 | 80,1 | 19,9 | 48,3 |
| 216 | 450 | 0,25 | 15,0 | 2,15 | 66 | 10,86 | 91,2 | 8,8 | 15,0 |
| | 500 | " | " | " | " | 23,55 | 92,6 | 7,4 | 33,1 |
| | 550 | " | " | " | " | 25,96 | 90,4 | 9,6 | 35,6 |
| | 600 | " | " | " | " | 27,50 | 89,7 | 10,3 | 37,5 |

Tabelle 6.

Versuche bei Atmosphärendruck mit und ohne Sauerstoffzugabe.

| Vers. Nr. | Temp. °C | Druck Atm. | O ₂ % | Verweilzeit Sekunden (Kaltgas) | Liter i-C ₄ H ₁₀ / Liter Kontakt Stunde | Gesamtumsatz % angew. i-C ₄ H ₁₀ | Gesamtumsatz: davon % | | g i-C ₄ H ₈ / Liter Kontakt Stunde |
|-----------|----------|------------|------------------|--------------------------------|---|--|---|----------|--|
| | | | | | | | Dehydr. i-C ₄ H ₈ | Krackung | |
| 222/7 | 450 | 1 | - | 5,95 | 133 | 19,56 | 87,8 | 12,2 | 52,2 |
| | 500 | 1 | - | " | " | 23,69 | 90,0 | 10,0 | 65,1 |
| | 550 | 1 | - | " | " | 28,58 | 84,8 | 15,2 | 74,1 |
| | 600 | 1 | - | " | " | 47,63 | 78,4 | 21,6 | 114,0 |
| 218 | 450 | 1 | - | 3,0 | 266 | 11,75 | 90,0 | 10,0 | 64,5 |
| | 500 | 1 | - | " | " | 22,24 | 89,4 | 10,6 | 122,6 |
| | 550 | 1 | - | " | " | 20,28 | 87,5 | 12,5 | 109,0 |
| | 600 | 1 | - | " | " | 35,44 | 78,8 | 21,2 | 171,0 |
| 221 | 450 | 1 | 10 | 5,35 | 133 | 17,48 | 88,3 | 11,7 | 47,2 |
| | 500 | 1 | " | " | " | 18,83 | 90,9 | 9,1 | 52,2 |
| | 550 | 1 | " | " | " | 24,53 | 80,6 | 19,4 | 60,3 |
| | 600 | 1 | " | " | " | 45,88 | 75,9 | 24,1 | 101,7 |
| 226 | 450 | 1 | 15 | 5,15 | 133 | 12,71 | 90,5 | 9,5 | 35,2 |
| | 500 | 1 | " | " | " | 14,09 | 90,8 | 9,2 | 39,0 |
| | 550 | 1 | " | " | " | 24,60 | 84,4 | 16,0 | 63,4 |
| | 600 | 1 | " | " | " | 42,90 | 77,6 | 22,4 | 101,8 |

Tabelle 7.

Versuche bei Verweilzeiten von 5,35-6,5 Sekunden.

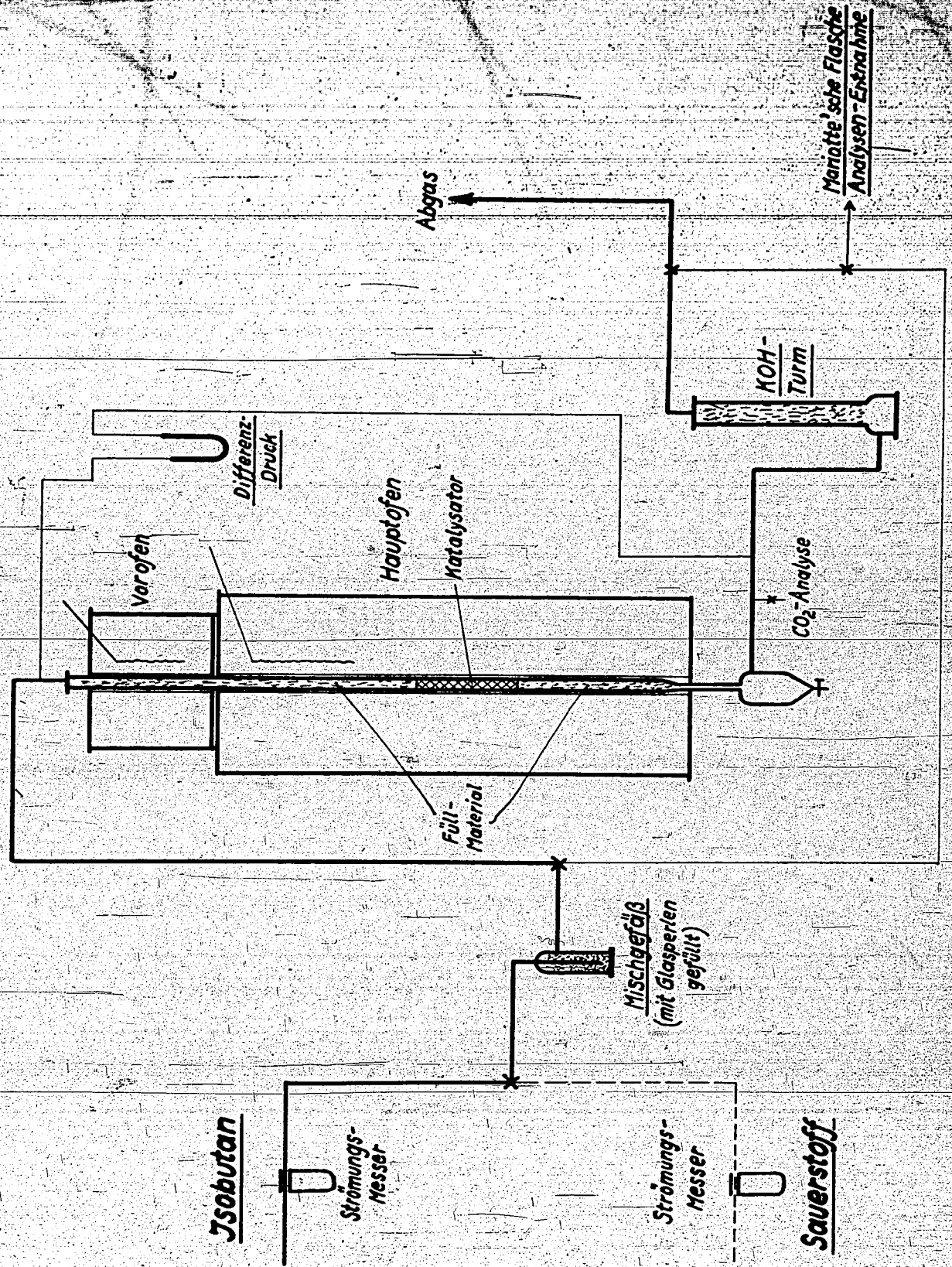
| Vers. Nr. | Temp. °C | Druck Atm. | O ₂ % | Verweilzeit Sekunden (Kaltgas) | Liter 1-C ₄ H ₁₀ / Liter Kontakt Stunde | Gesamtumsatz % angew. 1-C ₄ H ₁₀ | Gesamtumsatz: davon % | | g 1-C ₄ H ₈ / Liter Kontakt Stunde |
|-----------|----------|------------|------------------|--------------------------------|---|--|---|----------|--|
| | | | | | | | Dehydr. 1-C ₄ H ₈ | Krackung | |
| 222/27 | 450 | 1 | - | 5,95 | 133 | 19,56 | 87,8 | 12,2 | 52,2 |
| | 500 | " | - | " | " | 23,69 | 90,0 | 10,0 | 65,1 |
| | 550 | " | - | " | " | 28,58 | 84,8 | 15,2 | 74,1 |
| | 600 | " | - | " | " | 47,63 | 78,4 | 21,6 | 114,0 |
| 221 | 450 | 1 | 10 | 5,35 | 133 | 17,48 | 88,3 | 11,7 | 47,2 |
| | 500 | " | " | " | " | 18,83 | 90,9 | 9,1 | 52,2 |
| | 550 | " | " | " | " | 24,53 | 80,6 | 19,4 | 60,3 |
| | 600 | " | " | " | " | 43,88 | 75,9 | 24,1 | 101,7 |
| 223/8 | 450 | 0,5 | - | 5,95 | 66 | 20,85 | 82,6 | 17,4 | 26,2 |
| | 500 | " | - | " | " | 23,20 | 82,7 | 17,3 | 29,1 |
| | 550 | " | - | " | " | 27,31 | 81,7 | 18,3 | 33,8 |
| | 600 | " | - | " | " | 42,02 | 78,2 | 21,8 | 49,8 |
| 204 | 450 | 0,75 | 15 | 6,5 | 66 | (5,35) | (75,4) | (24,6) | (6,1) |
| | 500 | " | " | " | " | 23,70 | 82,7 | 17,3 | 29,8 |
| | 550 | " | " | " | " | 31,95 | 79,5 | 20,5 | 38,5 |
| | 600 | " | " | " | " | 33,40 | 76,0 | 24,0 | 38,6 |

Tabelle 8.

Versuche bei Verweilzeiten von 3,0-3,2 Sekunden.

| Vers. Nr. | Temp. °C | Druck Atm. | O ₂ % | Verweilzeit Sekunden (Kaltgas) | Liter i-C ₄ H ₁₀ / Liter Kontakt Stunde | Gesamtumsatz % angew. i-C ₄ H ₁₀ | Gesamtumsatz: davon % | | g iC ₄ H ₈ / Liter Kontakt Stunde |
|-----------|----------|------------|------------------|--------------------------------|---|--|---|----------|---|
| | | | | | | | Dehydr. i-C ₄ H ₈ | Krackung | |
| 218 | 450 | 1 | - | 3,0 | 266 | 11,75 | 90,0 | 10,0 | 64,5 |
| | 500 | " | - | " | " | 22,24 | 89,4 | 10,6 | 122,6 |
| | 550 | " | - | " | " | 20,28 | 87,5 | 12,5 | 109,0 |
| | 600 | " | - | " | " | 35,44 | 78,8 | 21,2 | 171,0 |
| 205 | 450 | 0,25 | - | 3,0 | 66 | 17,05 | 91,2 | 8,8 | 23,6 |
| | 500 | " | - | " | " | 17,7 | 93,8 | 6,2 | 25,2 |
| | 550 | " | - | " | " | 15,5 | 92,4 | 7,6 | 21,7 |
| | 600 | " | - | " | " | 24,35 | 86,4 | 13,6 | 31,8 |
| 209 | 450 | 0,75 | 15 | 3,2 | 133 | 13,54 | 94,5 | 5,5 | 39,0 |
| | 500 | " | " | " | " | 21,52 | 90,2 | 9,8 | 59,3 |
| | 550 | " | " | " | " | 23,11 | 84,6 | 15,4 | 59,7 |
| | 600 | " | " | " | " | 31,46 | 87,1 | 12,9 | 83,6 |

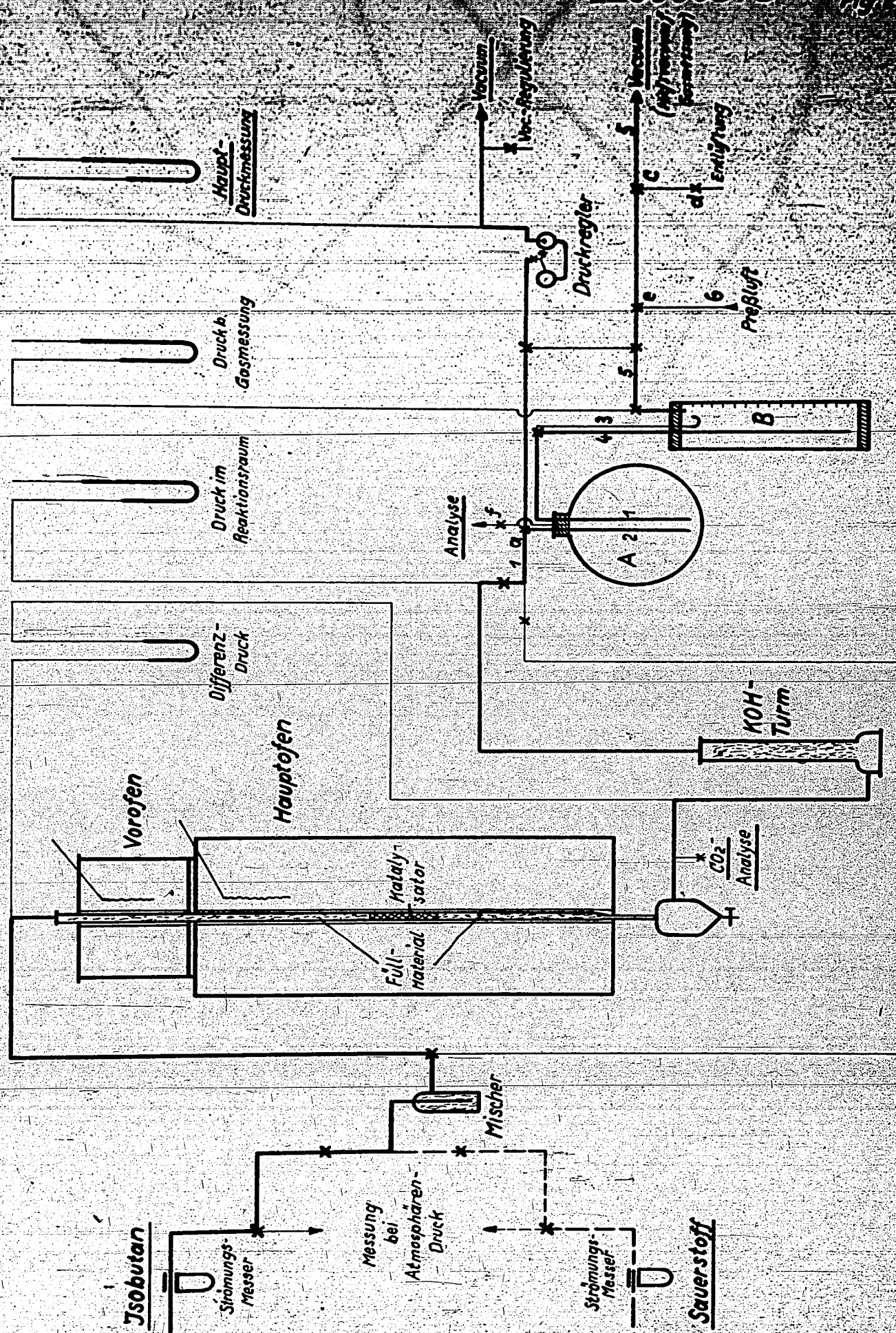
Versuchsordnung für Isobutan-Dehydrierung bei Atmosphärendruck
mit und ohne Sauerstoffzugabe.



420600377

Fig. 1

Versuchsordnung für Isobutan-Dehydrierung bei vermindertem Druck mit u. ohne O₂-Zugabe.



1100000076

Fig. 13

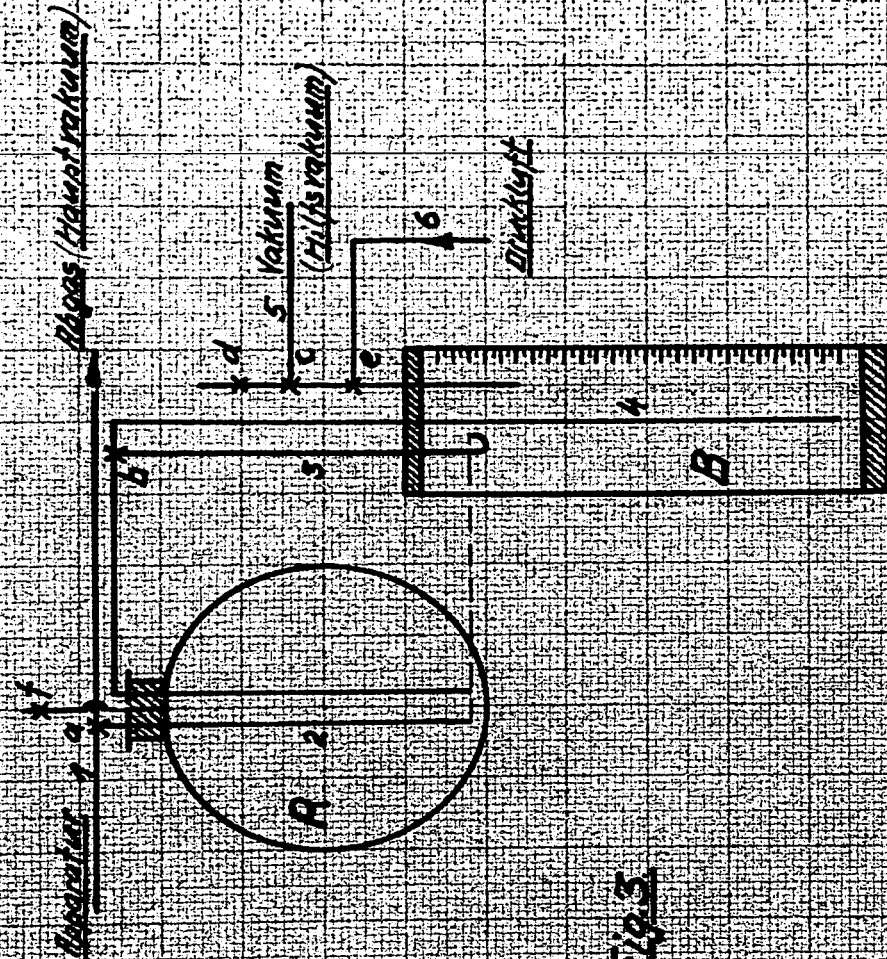


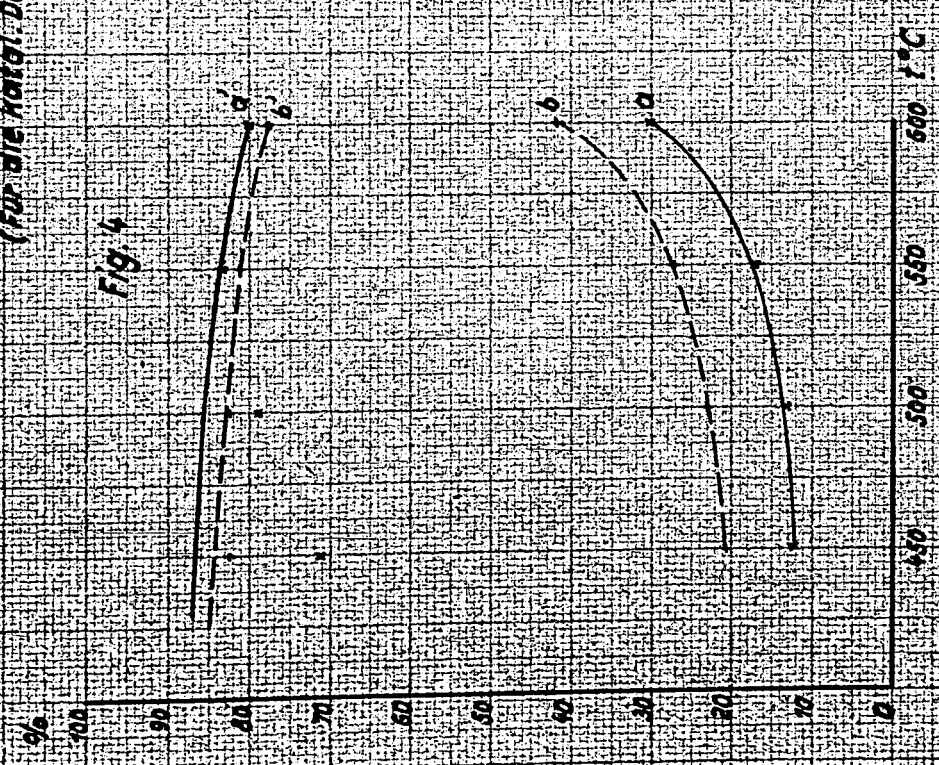
Fig. 5

298

Versuche mit verschiedenen Katalysatoren.

(Für die Katal. Dehydrierung des Isobutans)

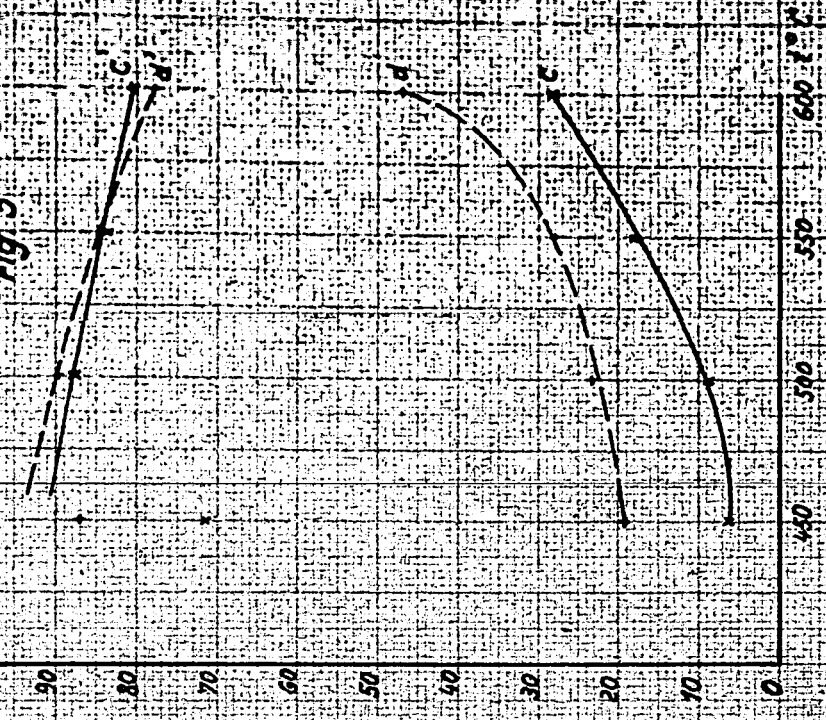
Fig. 4



a = Katalysator 2 Ni-SW-S₃
 b = C₂O₃ 5% BaCl₂

a, b, c, d = Umsätze, % angew. C₄H₁₀
 a', b', c', d' = Ausbeuten an i-C₄H₈, % umges. i-C₄H₁₀

Fig. 5



c = Katalysator 3 Ni-S-Mo-S₃
 d = C₂O₃ 5% BaCl₂

a, b, c, d = Umsätze, % angew. i-C₄H₁₀
 a', b', c', d' = Ausbeuten an i-C₄H₈, % umges. i-C₄H₁₀

Versuche mit verschiedenen Chromoxyd-Katalysatoren

(Katalys. i-C₄H₁₀ - Dehydrierung.)

Fig. 6

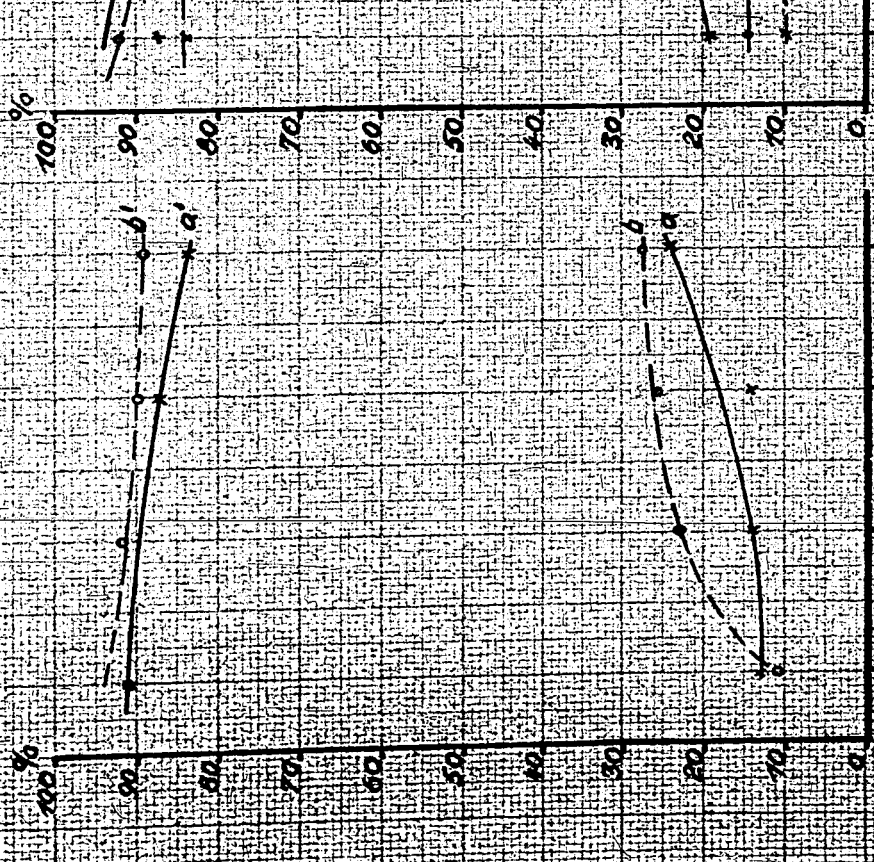
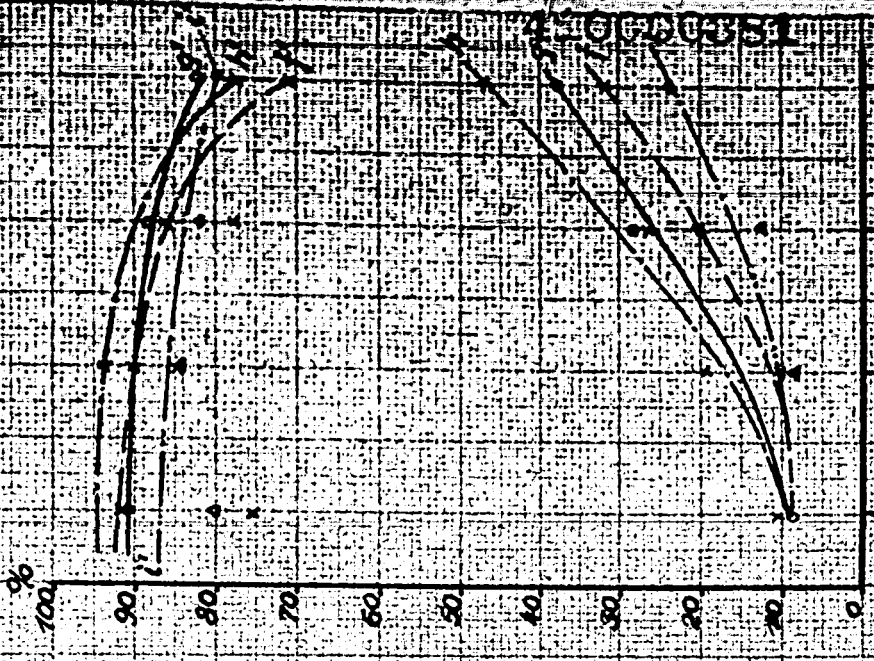


Fig. 7



Fig. 8



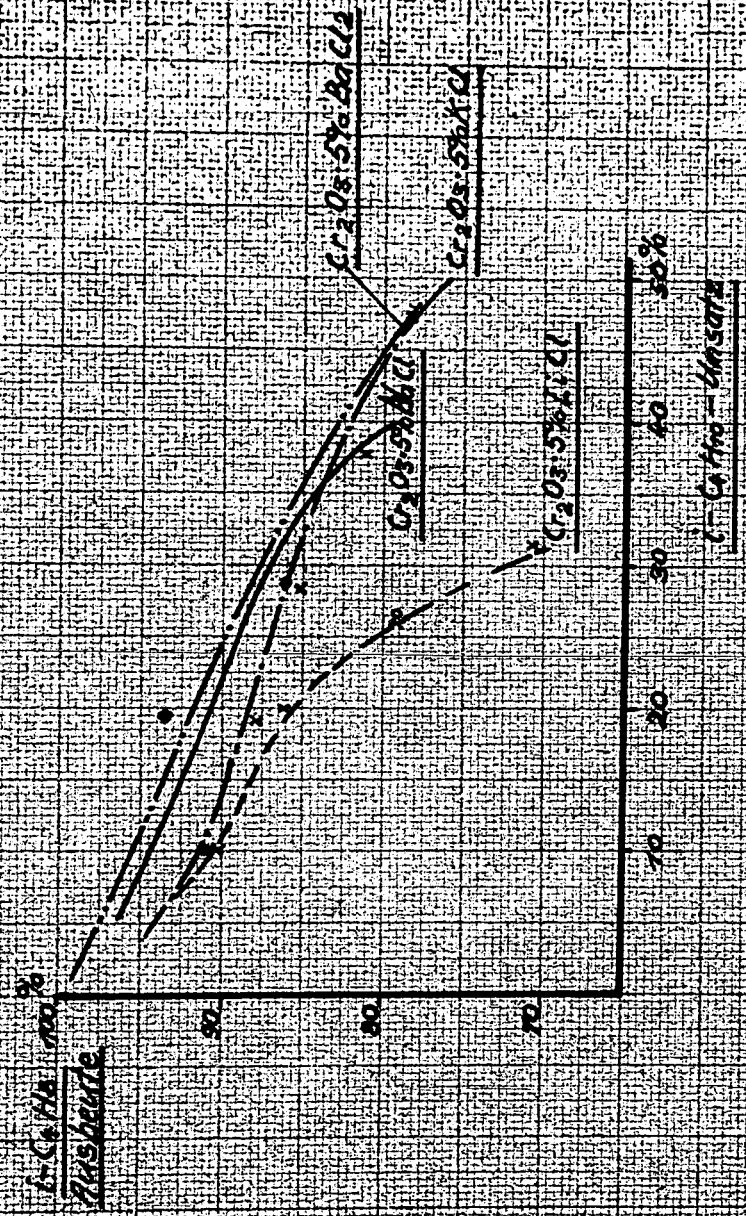
| Bez. | Druck | % O ₂ | Katalysator |
|------|-------|------------------|---|
| a | 0,25 | 15 | Cr ₂ O ₃ |
| b | 0,25 | 15 | Cr ₂ O ₃ 5% BaCl ₂ |

c - Cr₂O₃ 5% BaCl₂
 d - Cr₂O₃ 20% BaCl₂
 e - Cr₂O₃ 5% Ba(OH)₂
 f - Cr₂O₃ 5% ZnCl₂
 g - Cr₂O₃ 5% FeCl₃
 h - Cr₂O₃ 5% FeCl₃
 i - Cr₂O₃ 5% FeCl₃

bei 755°C 15% O₂ / 1 h
 unter 20 mm
 0 - i-C₄H₁₀ (Katalysator) / 100%
 0 - i-C₄H₁₀ (Katalysator) / 100%

Versuche mit verschiedenen Chromoxyd-Katalysatoren
Abhängigkeit der i-C₄H₁₀-Ausbeute von i-C₄H₁₀-Umsatz

Fig. 9



1196

Versuche bei vermindertem Druck ohne Sauerstoffzugabe (0,75 Atm).

(Für Katalyt. Dehydratierung von Isobutan)

Fig. 10

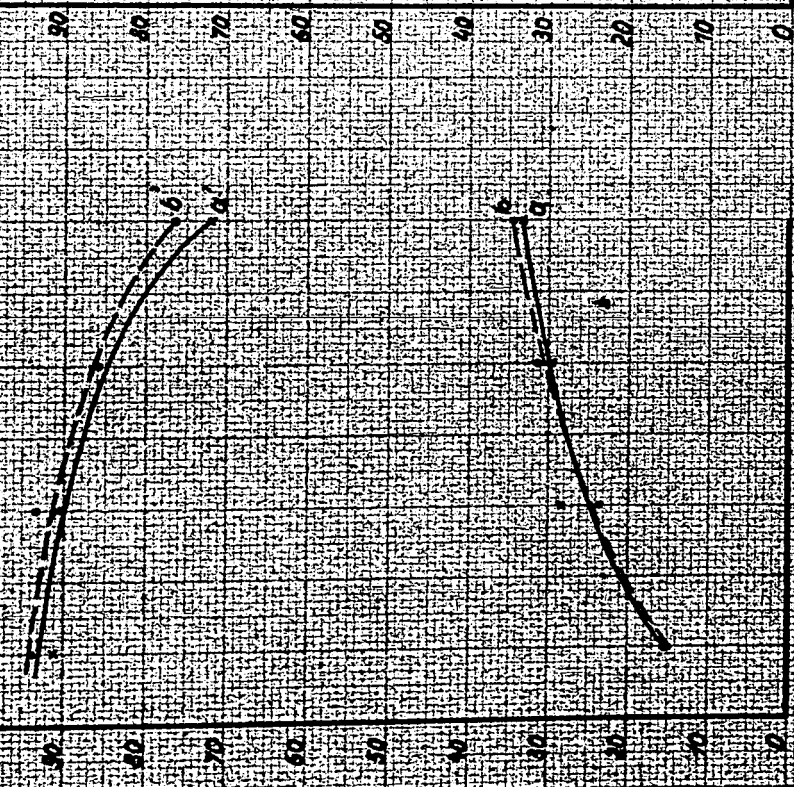
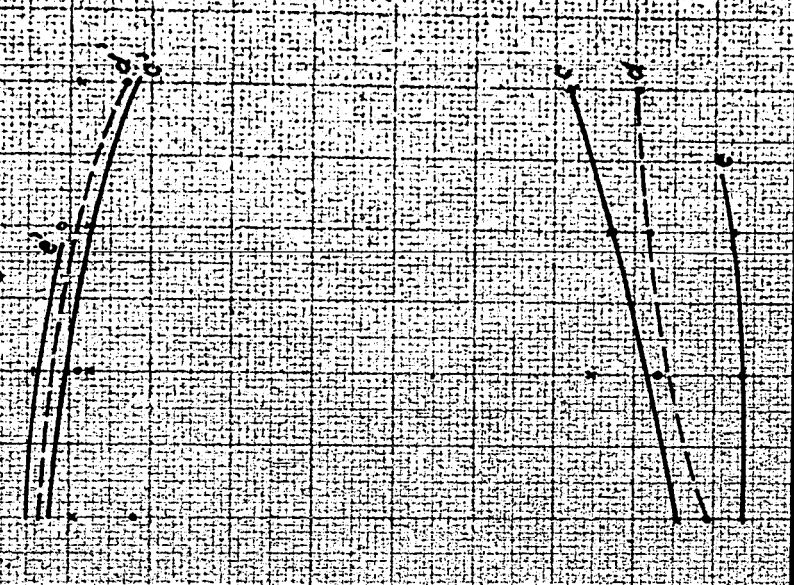


Fig. 11



a = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

b = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

1 = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

2 = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

3 = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

a = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

b = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

1 = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

2 = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

3 = Umsatz (Vorgangswert) bei 66 Li-Catalyt. Katalysator

Versuche bei vermindertem Druck ohne Sauerstoffzugabe

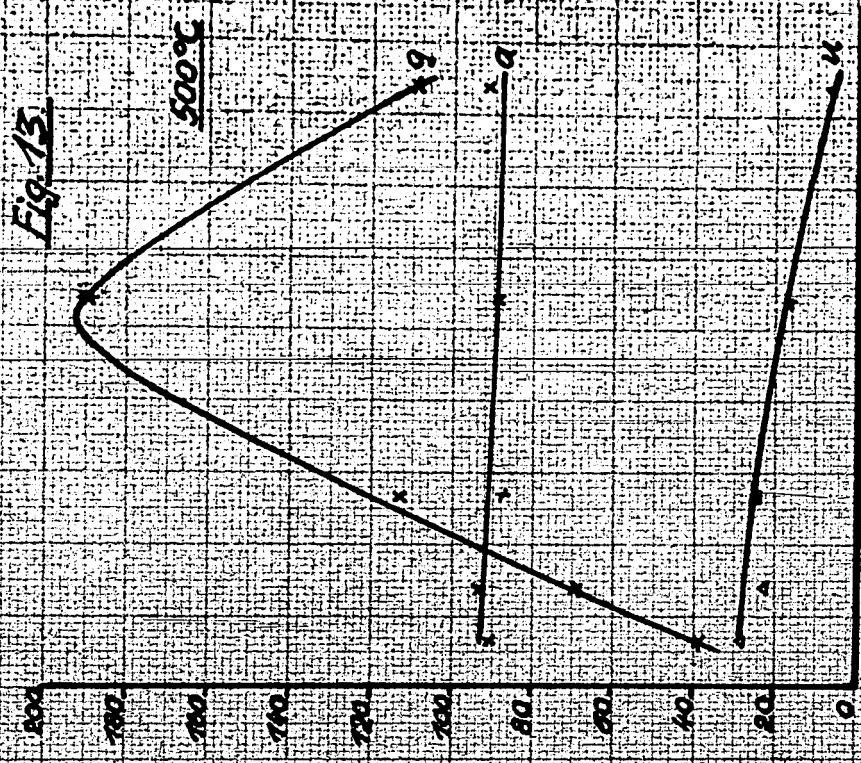
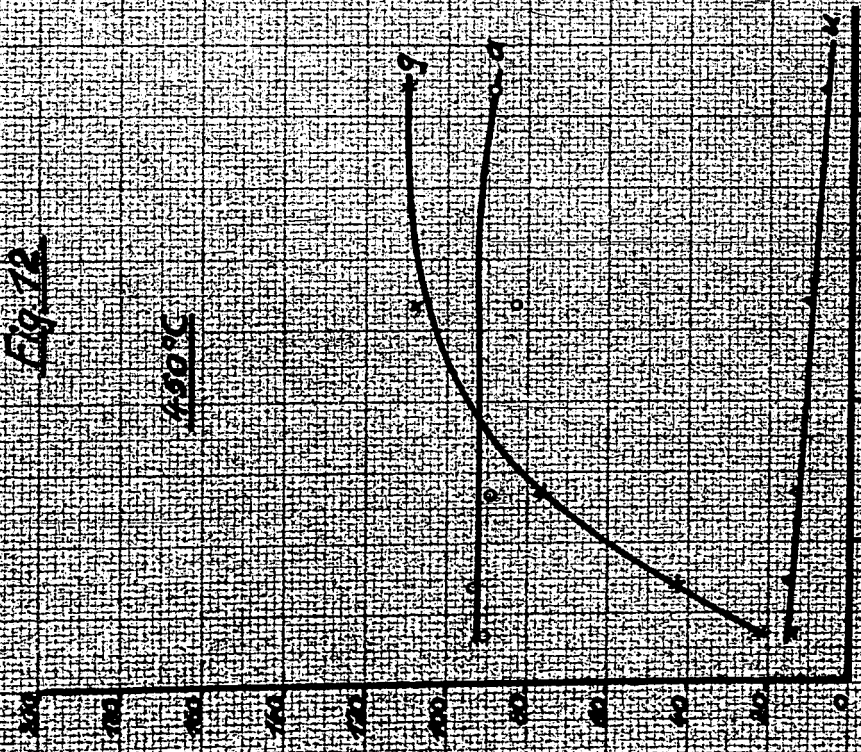
Druck: 0,75 Atm.

Fig. 12

450°C

Fig. 13

500°C



i-C₆H₁₄ / Katalysator/h

i-C₆H₁₄ / Katalysator/h

U = Umsatz, % angewandtes i-C₆H₁₄

g = i-C₆H₆ - Ausbeute, % ringgeschlossenes i-C₆H₆

g = Gramm i-C₆H₆ / i-Kat/h

Fig. 12
42660584

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werk (Kreis Merseburg)

Katalyt. i-C₆H₁₄-Dehydrierung.

Versuche bei vermindertem Druck ohne Sauerstoffzugabe

Druck 0,975 Atm

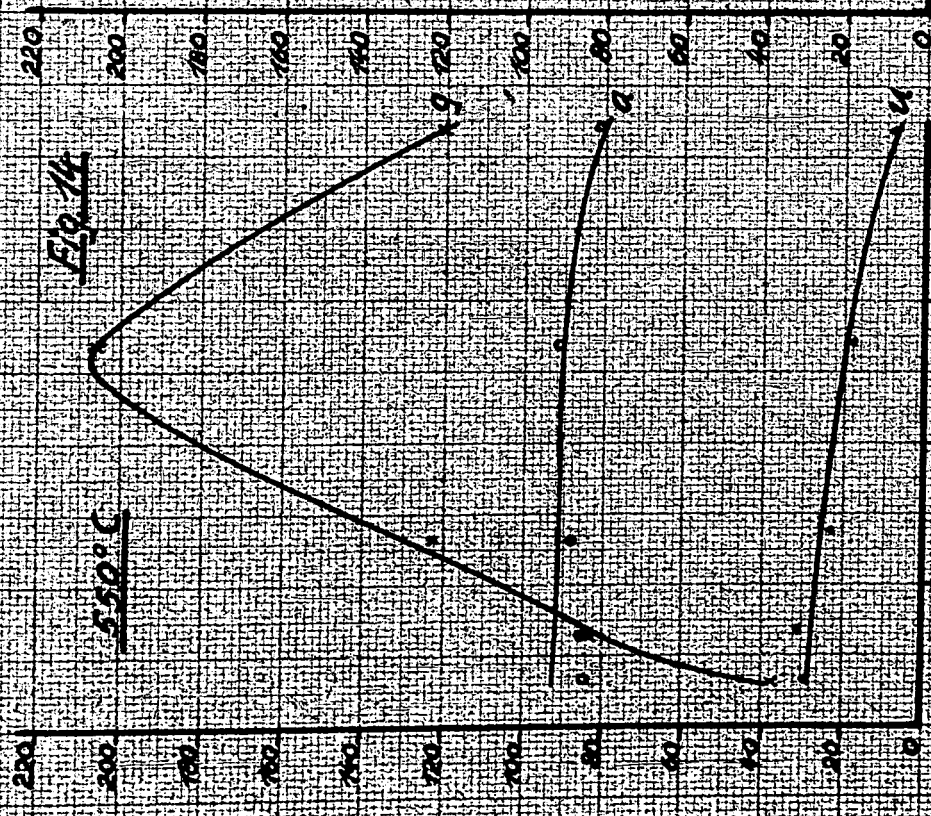


Fig. 14

550°C

U = Umsatz % anorganisches $i-C_4H_8$
 t = $i-C_4H_{10}$ - Flussbeimh. % eingesetztes $i-C_4H_{10}$
 g = Gesamt $i-C_4H_{10}$ / t Kat./h

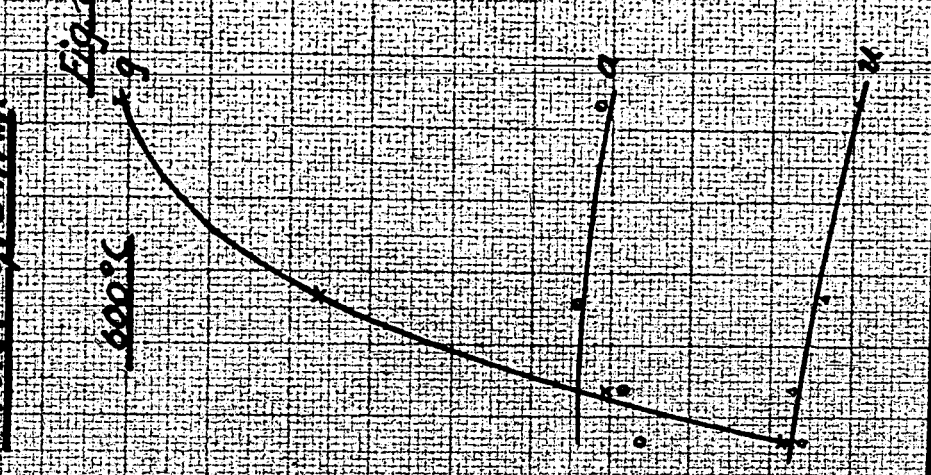


Fig. 15

600°C

U = Umsatz % anorganisches $i-C_4H_8$
 t = $i-C_4H_{10}$ / t Kat./h

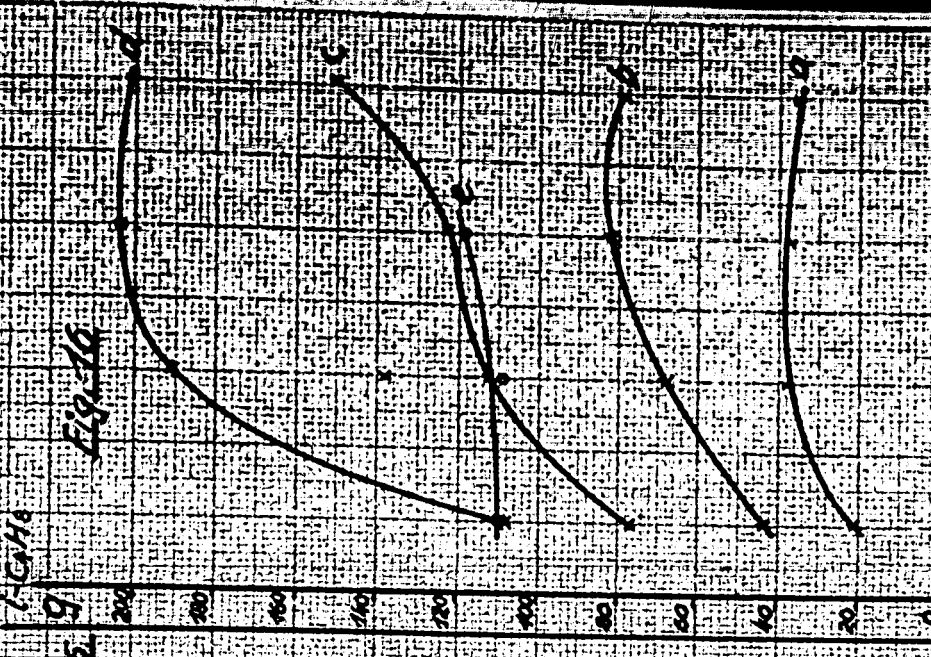
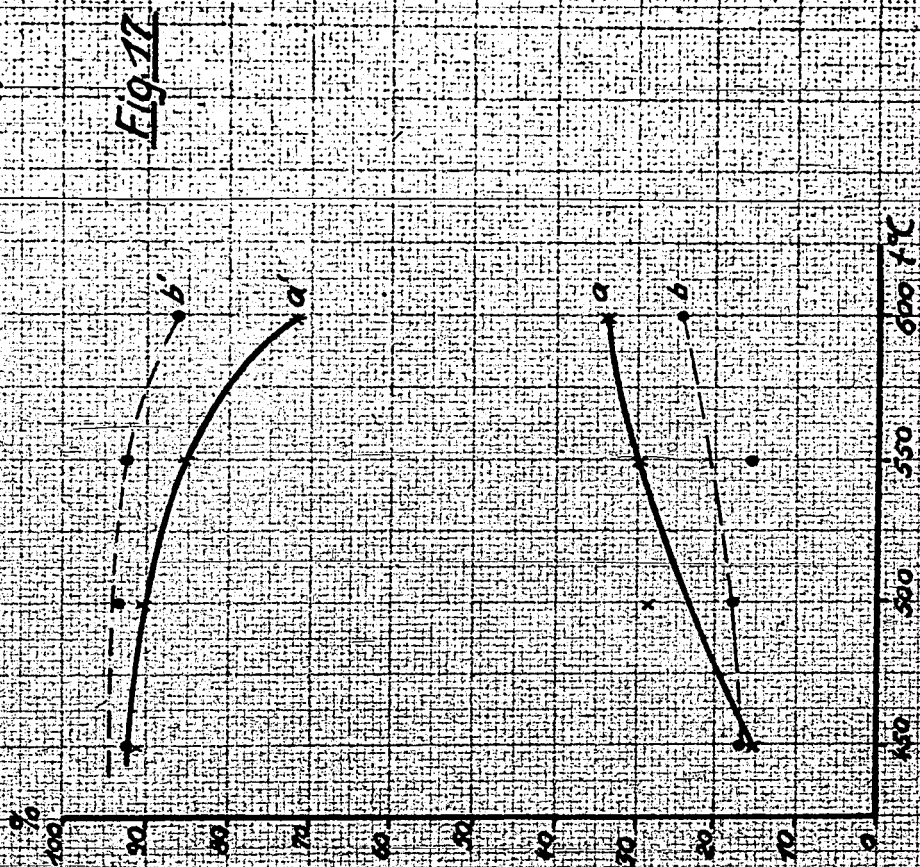


Fig. 16

bei $a = 661^\circ C$ / t Kat./h
 b = 1931
 c = 2681
 d = 5321
 e = 8331 / t Kat./h

Versuche bei vermindertem Druck ohne Sauerstoffzugabe.



a) Druck = 0.75 Atm } 4.66 l. C₂H₆/l. h
 b) Druck = 0.25 Atm }
 a u. b = Umsätze (% umgesetzt) i. C₂H₆
 a' u. b' = Ausbeuten (% umgesetztes i. C₂H₆) an i. C₂H₄

U 90

Versuche bei vermindertem Druck mit und ohne Sauerstoffzugabe

Fig. 21

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
500°C

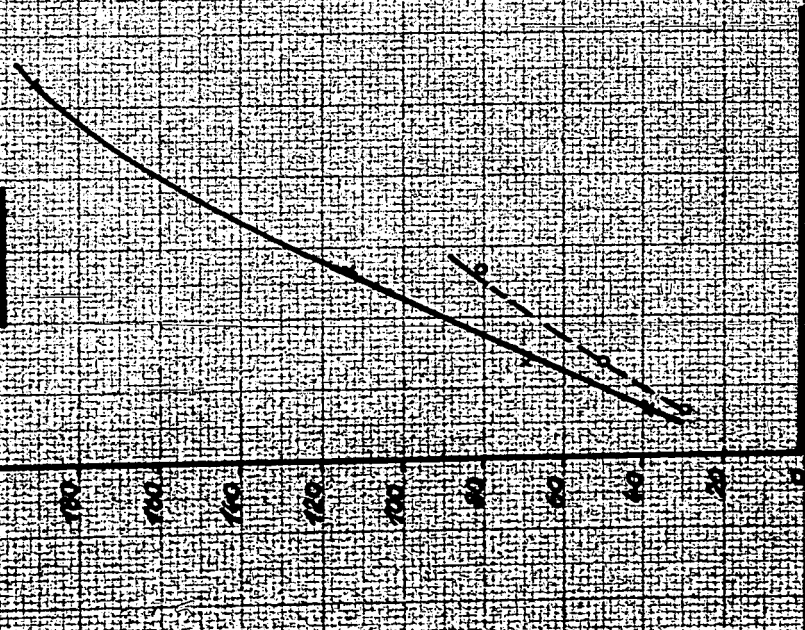


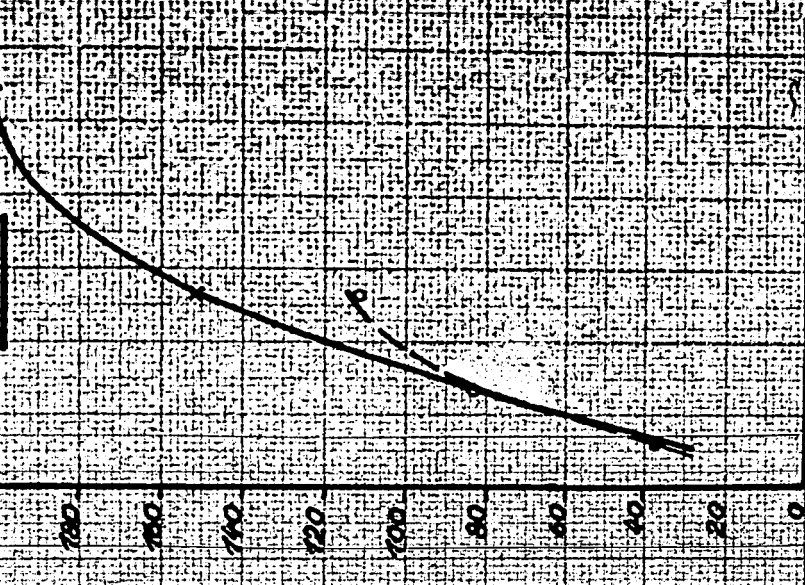
Fig. 22

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
550°C



Fig. 23

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
600°C



410001388

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Katalyt. i-Catto-Dehydrierung

Versuche bei Atmosphärendruck mit und ohne Sauerstoffzugabe

Fig. 24

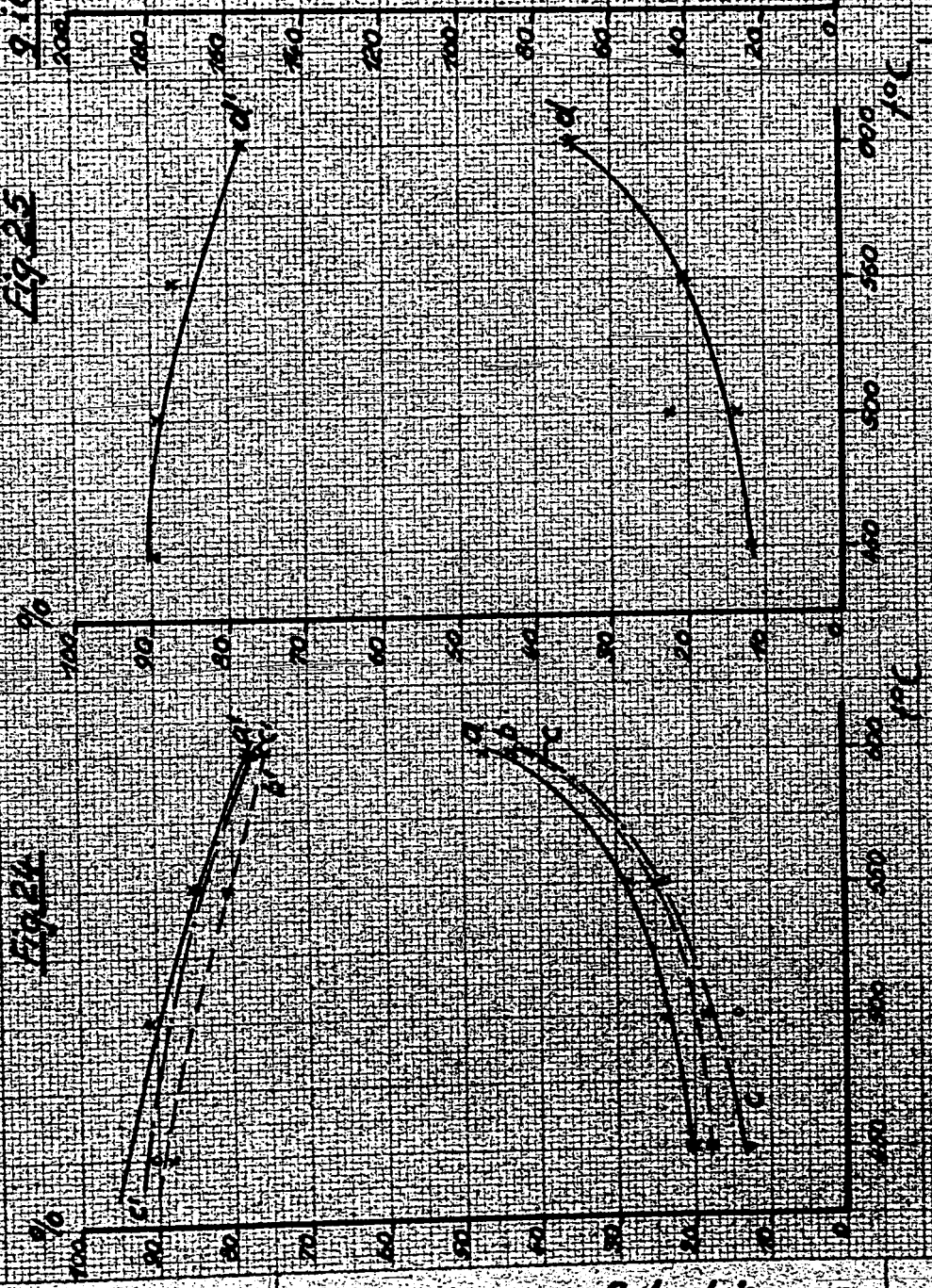


Fig. 25

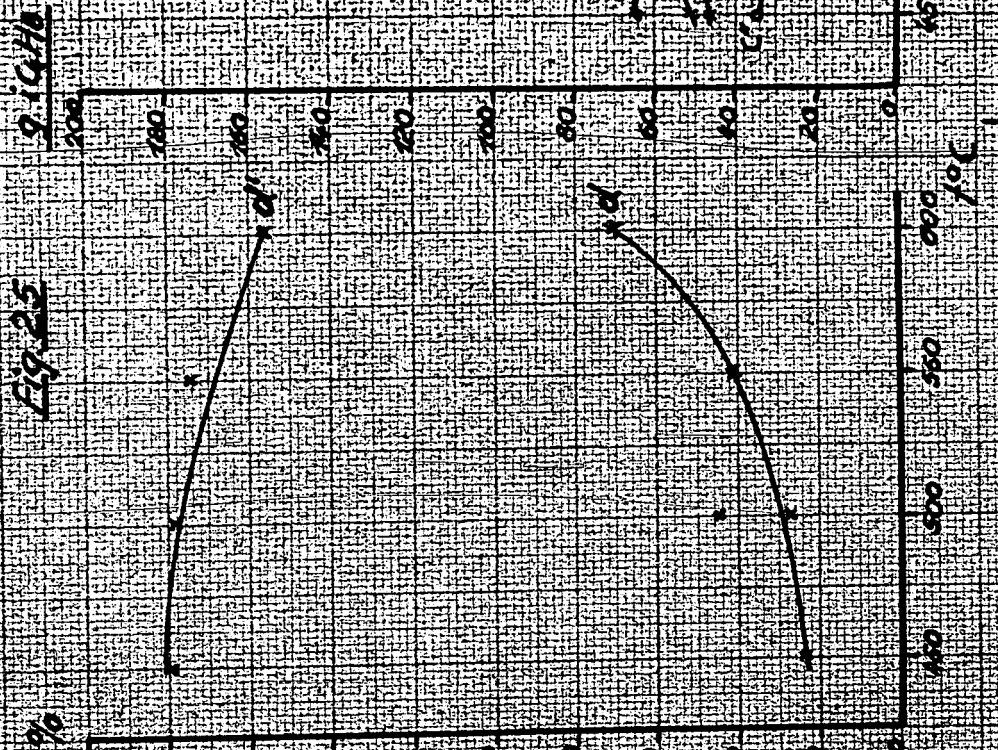
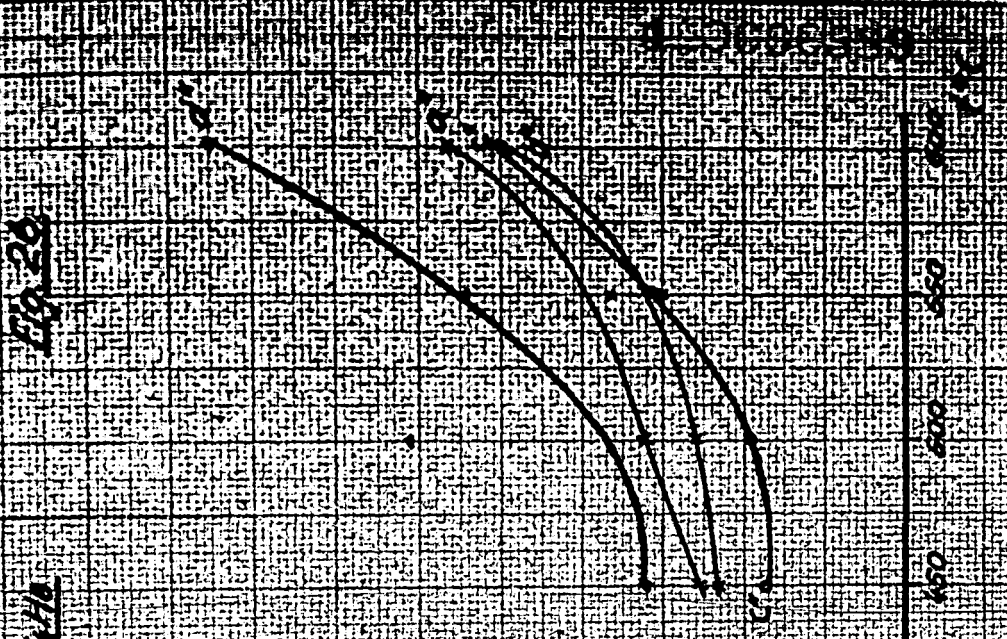


Fig. 26



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

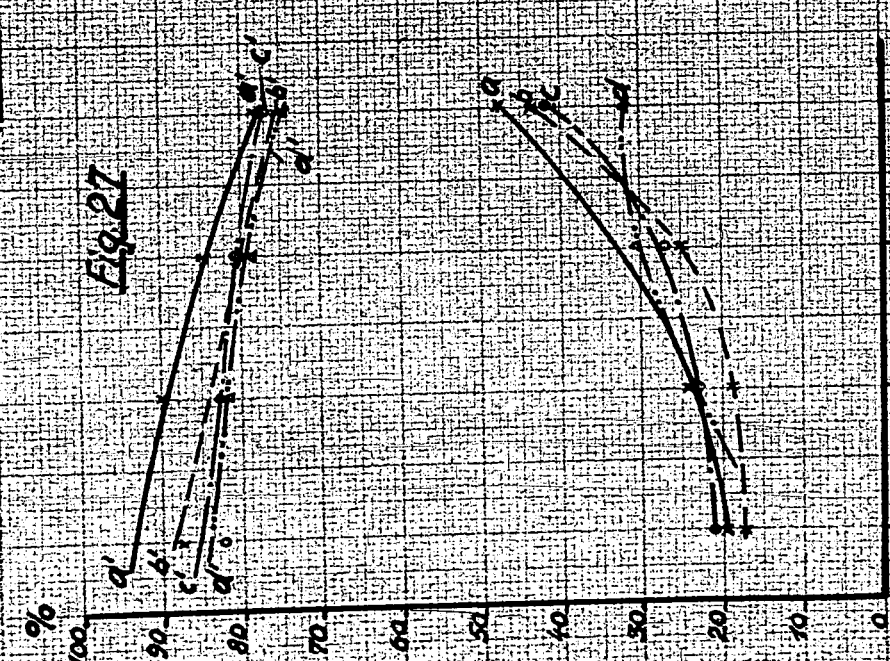
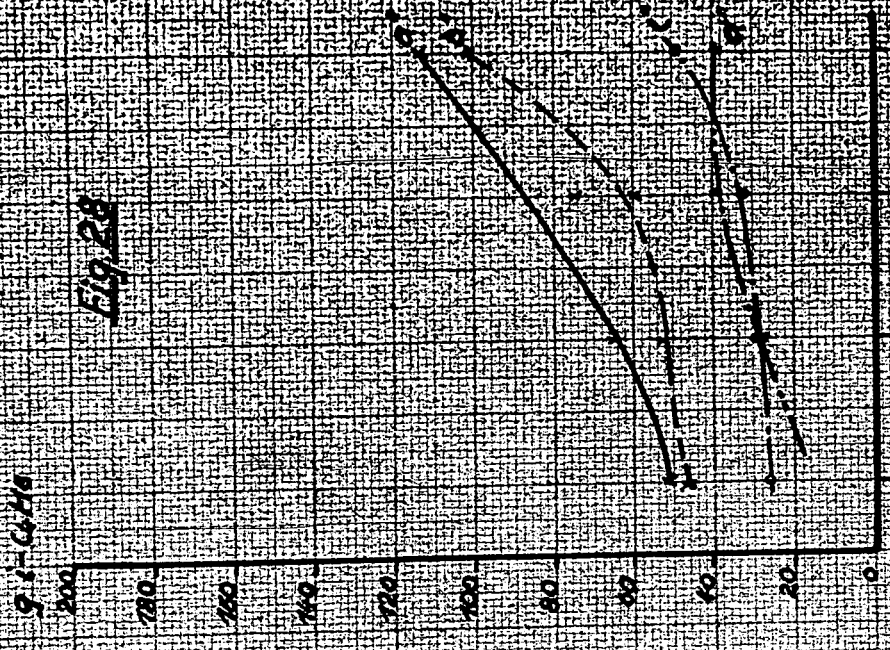
Katalyt. i-Catko-Dehydrierung

a = Ammoniakwerk Merseburg (Leuna) bei 1531 (Catalyst) ohne O₂
 b = " " " " " " " " mit 10% O₂
 c = " " " " " " " " mit 15% O₂
 d = " " " " " " " " ohne O₂

Versuche mit Verweilzeiten von 55-95 sek.

(Tabelle)

| | | | |
|----|-----|-----|-----|
| 92 | 100 | 100 | 100 |
| 91 | 100 | 100 | 100 |
| 90 | 100 | 100 | 100 |
| 89 | 100 | 100 | 100 |
| 88 | 100 | 100 | 100 |
| 87 | 100 | 100 | 100 |
| 86 | 100 | 100 | 100 |
| 85 | 100 | 100 | 100 |
| 84 | 100 | 100 | 100 |
| 83 | 100 | 100 | 100 |
| 82 | 100 | 100 | 100 |
| 81 | 100 | 100 | 100 |
| 80 | 100 | 100 | 100 |
| 79 | 100 | 100 | 100 |
| 78 | 100 | 100 | 100 |
| 77 | 100 | 100 | 100 |
| 76 | 100 | 100 | 100 |
| 75 | 100 | 100 | 100 |
| 74 | 100 | 100 | 100 |
| 73 | 100 | 100 | 100 |
| 72 | 100 | 100 | 100 |
| 71 | 100 | 100 | 100 |
| 70 | 100 | 100 | 100 |
| 69 | 100 | 100 | 100 |
| 68 | 100 | 100 | 100 |
| 67 | 100 | 100 | 100 |
| 66 | 100 | 100 | 100 |
| 65 | 100 | 100 | 100 |
| 64 | 100 | 100 | 100 |
| 63 | 100 | 100 | 100 |
| 62 | 100 | 100 | 100 |
| 61 | 100 | 100 | 100 |
| 60 | 100 | 100 | 100 |
| 59 | 100 | 100 | 100 |
| 58 | 100 | 100 | 100 |
| 57 | 100 | 100 | 100 |
| 56 | 100 | 100 | 100 |
| 55 | 100 | 100 | 100 |
| 54 | 100 | 100 | 100 |
| 53 | 100 | 100 | 100 |
| 52 | 100 | 100 | 100 |
| 51 | 100 | 100 | 100 |
| 50 | 100 | 100 | 100 |
| 49 | 100 | 100 | 100 |
| 48 | 100 | 100 | 100 |
| 47 | 100 | 100 | 100 |
| 46 | 100 | 100 | 100 |
| 45 | 100 | 100 | 100 |
| 44 | 100 | 100 | 100 |
| 43 | 100 | 100 | 100 |
| 42 | 100 | 100 | 100 |
| 41 | 100 | 100 | 100 |
| 40 | 100 | 100 | 100 |
| 39 | 100 | 100 | 100 |
| 38 | 100 | 100 | 100 |
| 37 | 100 | 100 | 100 |
| 36 | 100 | 100 | 100 |
| 35 | 100 | 100 | 100 |
| 34 | 100 | 100 | 100 |
| 33 | 100 | 100 | 100 |
| 32 | 100 | 100 | 100 |
| 31 | 100 | 100 | 100 |
| 30 | 100 | 100 | 100 |
| 29 | 100 | 100 | 100 |
| 28 | 100 | 100 | 100 |
| 27 | 100 | 100 | 100 |
| 26 | 100 | 100 | 100 |
| 25 | 100 | 100 | 100 |
| 24 | 100 | 100 | 100 |
| 23 | 100 | 100 | 100 |
| 22 | 100 | 100 | 100 |
| 21 | 100 | 100 | 100 |
| 20 | 100 | 100 | 100 |
| 19 | 100 | 100 | 100 |
| 18 | 100 | 100 | 100 |
| 17 | 100 | 100 | 100 |
| 16 | 100 | 100 | 100 |
| 15 | 100 | 100 | 100 |
| 14 | 100 | 100 | 100 |
| 13 | 100 | 100 | 100 |
| 12 | 100 | 100 | 100 |
| 11 | 100 | 100 | 100 |
| 10 | 100 | 100 | 100 |
| 9 | 100 | 100 | 100 |
| 8 | 100 | 100 | 100 |
| 7 | 100 | 100 | 100 |
| 6 | 100 | 100 | 100 |
| 5 | 100 | 100 | 100 |
| 4 | 100 | 100 | 100 |
| 3 | 100 | 100 | 100 |
| 2 | 100 | 100 | 100 |
| 1 | 100 | 100 | 100 |



Ammoniakwerk
410000000

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kaiser-Merseburg)

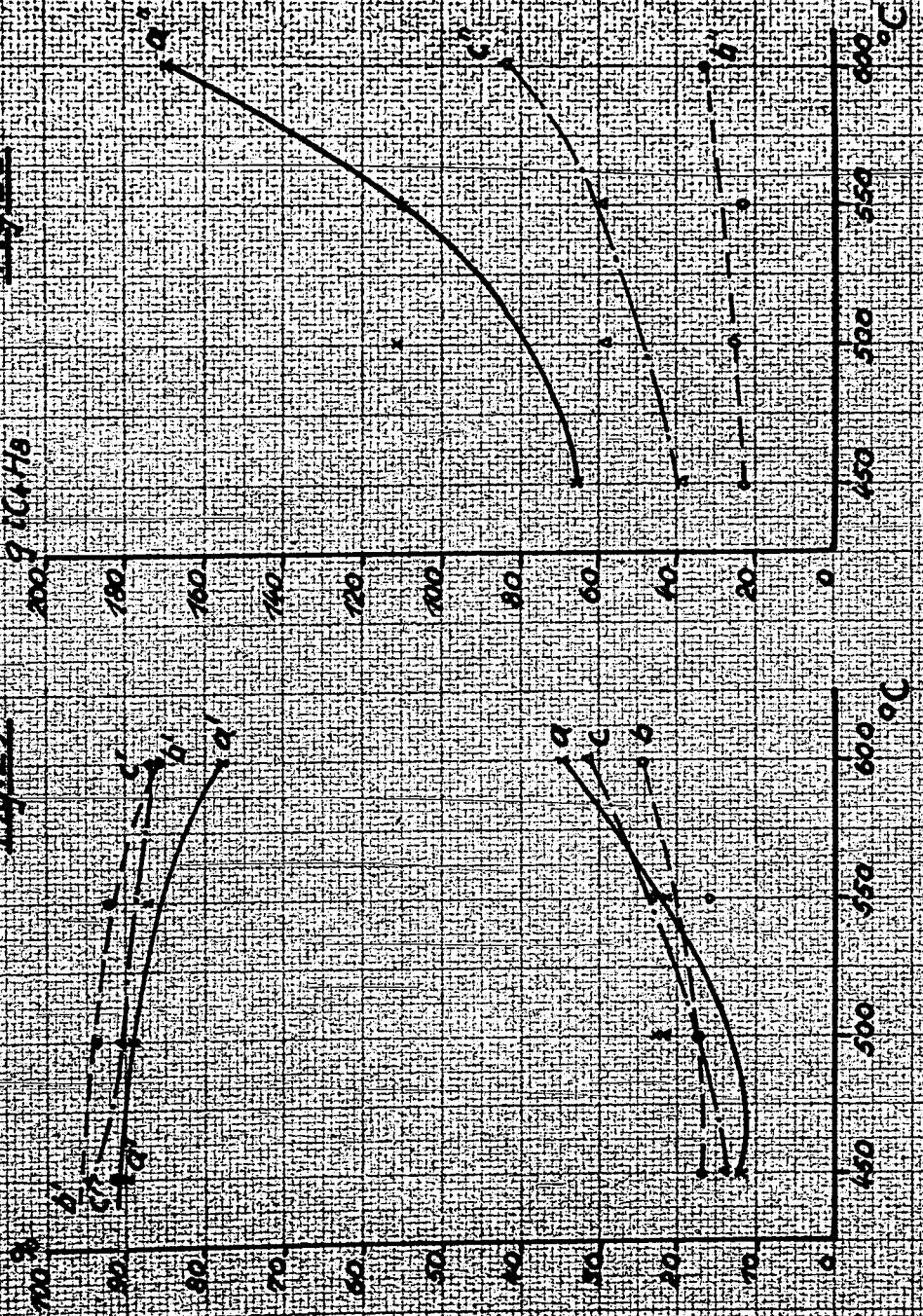
Katalyt. i-C₄H₁₀-Dehydrierung.

Versuche mit Verweilzeiten von 30-32 sek.

(Table)

Fig. 29

Fig. 30



| Verweilzeit | 100% Umsatz | 90% Umsatz | 80% Umsatz |
|-------------|-------------|------------|------------|
| a | 1 | 1 | 1 |
| b | 925 | 1 | 1 |
| c | 975 | 25 | 100 |

a-d - Umsetz
 a'-d' - Rückkehr zu 100%

410000004

(B) Miscellaneous

Bag 3042

Target 30/4.02

Luma

Aktennotiz

3042-42

30/4/42

1. Dies ist ein Aktennotiz im Sinne des
 2. Die Übergabe der Aktennotizen, bei Postbe-
 3. Die Verantwortung der Aktennotiz des
 4. Die Aktennotiz des Aktennotiz des Aktennotiz.

Bericht über die erste Fahrperiode des Arobinofens in Me 958.

Die günstigen Versuchsergebnisse über den Abbau des HF-Rückstandes zu einem aromatenreichen Benzin gaben Veranlassung, die im Kleinofen gewonnenen Erfahrungen auf den Betrieb zu übertragen (Siehe Bericht von Herrn Dr. Wels vom 22.10.43).

Für den Hochdruckteil, d.h. für die spaltende Hydrierung wurde in Me 958 in der Kammer 4 ein 500 ϕ - Ofen erstellt. Da Betriebsversuche gezeigt hatten, daß die Isobutylalkoholraffination sich nicht nur, wie bisher bei 10 MV, sondern auch bei 8 MV mit 1,5 - facher Kontaktbelastung durchführen läßt, wurde der gasbeheizte Vorheizler des Hydrierofens für Isobutylalkohol durch einen Dampfvorheizler ersetzt. Der freigewordene Gasvorheizler stand somit für das Arobinverfahren zur Verfügung. Die übrige Hochdruckapparatur, Umlaufpumpe, Kühler, Abstreifflasche u.s.w. war durch die Umstellung des T52-Verfahrens auf das AT-Verfahren freigeworden.

Der Ofen wurde mit 4 Kaltgasszuführungen und, zwecks genauer Temperaturkontrolle, mit einem 8 - teiligen Element versehen. Das Kontaktvolumen des Ofens beträgt 880 Ltr. . Es wurde der Kontakt 6853, aktives Aluminiumsilicat mit 1 % Molybdänsäure in Kugelform verwendet. Eingefüllt wurden 880 Ltr. = 690 kg Kontakt. Es wird bei 200 atü Druck gefahren. Beiliegendes Schema gibt einen Überblick über die Anordnung der Hochdruckapparatur und der Destillation.

Am 10. August 1943 wurde die Anlage in Betrieb genommen. Um die Betriebssicherheit der Apparatur und die Arbeitsweise des Kontaktes zu prüfen, wurde zunächst Vorhydrierungsabstreiföl gefahren. Es wurden 700 l/h eingespritzt = 0,8 - fache Kontaktbelastung pro Volumen Kontakt. Dabei betrug der Umsatz 45 - 50 %, d.h. 45 - 50 % des Einspritzproduktes wurden gekrackt. Der unumgesetzte Anteil wurde in der nachgeschalteten Destillation herausdestilliert und im Kreislauf rückgeführt. Die Umsatzbestimmung erfolgte durch die Siedeanalyse nach Engler, wobei der bis 165° siedende Anteil die Arobinfraktion darstellt, die über 165° siedenden Anteile gelten als unumgesetzt. Die Reaktion ist exotherm. Aus den Betriebsdaten ergibt sich eine Reaktionswärme von ca. 340 Cal/kg Einspritzprodukt. Das Produkt wurde so vorgeheizt, daß die Ofeneingangstemperatur 19,5 MV = 385° betrug. Bereits am Ende des ersten Drittels des Ofens wurde dann eine

Temperatur von 21 MV = 410° erreicht. Durch Zufuhr von Kaltgas (bei dieser Belastung ca. 500 l/h) wurde dann die Ofentemperatur im weiteren Teil des Ofens auf 22 MV = 425° gehalten.

Nach Durchsatz von 80 t Vorhydrierungsabstreiföl wurde am 16. August auf HF-Rückstand von Moosbierbaum umgestellt. Am 23. August wurde mit B-Produkt, d. h. mit Frischprodukt + Rückführungsprodukt angefahren. Dabei wurde die Belastung auf 800 l/h Einspritzung gesteigert. Bei dieser einfachen Kontaktbelastung betrug der Umsatz ca. 50 %. Es wurde mit einer Kreislaufgasmenge von 5 500 m³ und ca. 600 m³ Kaltgas gefahren. Die Ofeneingangstemperatur wurde auf 20 MV = 390° und die Höchsttemperaturen in der letzten Ofenhälfte wurden auf 22 MV = 425° gehalten. Mit dieser Belastung wurde etwa ein Monat gefahren, dann wurde die Einspritzung wegen Produktmangel auf 550 - 600 l/h herabgesetzt. Am 25. Oktober, nach 8 - wöchentlicher Betriebsdauer mußte dann die Einspritzung vorübergehend ganz abgestellt werden, da kein Rohstoff mehr zur Verfügung stand. Während der letzten 3 Betriebswochen wurde das Verhältnis von Kreislaufgas zur Einspritzmenge geändert. Es wurde nur noch mit 4 000 m³ Kreislaufgas und mit 700 l/h Kaltgas gefahren. Um den Umsatz auf 50 % zu halten, mußte die Ofentemperatur auf 22.5 MV = 435° gesteigert werden. Am 9. November wurde wieder mit 1 - facher Kontaktbelastung angefahren. Nach 14 - tägiger Betriebsdauer wurde dann wieder mit 550 l/h = 0.625 - facher Kontaktbelastung gefahren. Diese Belastung wurde gleichmäßig bis zum 3.1.44 beibehalten. Gegen Ende mußte aber dann die Ofentemperatur bis auf 23 MV = 440° erhöht werden, um weiter einen Umsatz von 50 % zu erreichen. Während dieser Fahrperiode von 130 Betriebstagen mit Produktbelastung wurden 80 t Vorhydrierungsabstreiföl und 560 t Arobin verfahren. Der Ofen mußte während dieser Zeit ca. 20mal wegen Fliegeralarm oder erhöhter Bereitschaft abgestellt werden. Dabei wurde im allgemeinen so verfahren, daß bei dem Kommando „erhöhte Bereitschaft“ die Einspritzung abgestellt wurde. Bis zum Kommando, „Fliegeralarm“ wurde der Ofen mit Kreislaufgas trocken gefahren, dann wurde auch die Umlaufpumpe abgestellt, und der Ofen blieb unter Druck, aber ohne Gas- und Produktdurchgang stehen. Es ist aber wiederholt vorgekommen, daß die beiden Kommandos so schnell aufeinander folgten, daß damit zu rechnen ist, daß in dieser Zeit der Ofen noch mit Einspritzprodukt zum Teil angefüllt war. Dies mag sicher dazu beigetragen haben, daß eine vorzeitige Verrußung des Kontaktes eingetreten ist. Man kann daher ohne weiteres annehmen, daß unter normalen Bedingungen eine längere Betriebsdauer des Kontaktes erzielt werden kann.

Nach den Erfahrungen im Kleinversuch sollte durch Abbrennen des Kontaktes eine weitgehende Regeneration möglich sein. Diese Regeneration wurde so durchgeführt,

daß der Kontakt im Ofen im Stickstoffstrom unter Zusatz von 1 - 2 % Sauerstoff abgebrannt wurde. Da für den großen Ofen im Betrieb kein Vorheizer zur Aufheizung des Stickstoffs und der Luft zur Verfügung stand, wurde hier folgendermaßen verfahren. Der Ofen wurde zunächst im Wasserstoffkreislauf bei 50 Atm. Druck auf 24 MV = 460° hochgeheizt. Um die Ofentemperatur nicht allzusehr abfallen zu lassen, wurde der Ofen in ca. 20 Min. entspannt und sofort Stickstoff in geradem Durchgang bei 4 Atm. Druck nachgefahren. Die Ofentemperatur war dabei auf ca. 16 MV = 320° abgefallen. Es wurden ca. 250 m³/h Stickstoff durchgefahren. Dann wurde soviel Luft zugefahren, daß der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches 1,5 - 2% betrug. An dem Temperaturverlauf konnte das Abbrennen des Kontaktes genau verfolgt werden. In Abständen von etwa einer Stunde stieg die Ofentemperatur an den einzelnen Meßstellen bis auf 28 MV = 525° an. Da während der Regeneration das Gebläse des Vorheizers ausfiel, mußte die Regeneration unterbrochen werden, nachdem etwa $\frac{1}{3}$ des Kontaktes abgebrannt war. Nach 3 Tagen, am 17.1.44 wurde unter den gleichen Bedingungen der Versuch zu Ende geführt. Der CO₂-Gehalt der Abgase betrug 0,4 %. Die Gesamtfahrzeit betrug ca. 6 Stunden. Daraus ergibt sich, daß 0,55 % Kohlenstoff abgebrannt wurden.

Am 19.1.44 wurde der Ofen wieder mit Produkt angefahren und mit 550 l/h belastet. Dabei betrug der Umsatz bei einer Betriebstemperatur von 19 - 22 MV ca. 50 %. Während dieser Fahrperiode ist der Ofen zweimal durchgegangen, d.h. innerhalb kürzester Zeit stieg die Ofentemperatur einmal auf 34 MV = 620° und einmal auf 48 MV = 860°. Trotz sofortiger Wegnahme der Einspritzung und der Zufuhr von Kaltgas konnte der Ofen nicht gehalten werden. Da das Thermoelement hiernach nicht mehr einwandfrei anzeigte, wurde der Ofen am 2.2.44 abgestellt und ein neues Element eingebaut. Am 7.2.44 wurde wieder angefahren. Zunächst wurde der Ofen mit 800 l/h belastet. Dabei betrug der Umsatz nur ca. 40 %. Es wurde versucht durch Zurücknehmen der Einspritzung auf 500 l/h und durch Erhöhung der Ofentemperatur bis auf 24 MV = 460° den Umsatz zu steigern, aber auch diese Maßnahmen hatten keinen Erfolg. Der Umsatz schwankte weiterhin zwischen 50 und 40 %. Am 18.2.44 wurde daraufhin der Ofen für den Kontaktwechsel abgestellt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde der Ofen 22 mal wegen Fliegeralarm, 13 mal bei erhöhter Bereitschaft und 8 mal wegen betrieblichen Störungen abgestellt.

Anfang Januar wurde festgestellt, daß die Benzinkolonne nicht mehr einwandfrei arbeitete. Durch die im nachfolgenden noch näher beschriebene Störung gelangten mit dem Rückführungsprodukt zeitweise bis zu 20 % unter 165° siedende Anteile wieder in den Ofen. Es ist möglich, daß hierdurch zeitweise ein zu hoher Umsatz vorgetäuscht wurde. Nachdem nunmehr die Kolonne einwandfrei arbeitet und nachdem während dieser Fahrperiode genügend Erfahrungen gesammelt wurden, ist anzunehmen, daß nach Einbau des neuen Kontaktes zu einem späteren Zeitpunkt weitere

genauere Angaben über das Verfahren gegeben werden können.

Der ausgebaute Kontakt war stark verrußt, ein Zeichen, daß das Abbrennen des Kontaktes nicht vollständig war. Zur Zeit besteht aber keine Möglichkeit diese Kontaktregeneration zu verbessern. Es müßte zu diesem Zweck ein gesonderter Vorheizer für das Aufwärmen der Luft und des Stickstoffs erstellt werden, um bei der Regeneration eine höhere Temperatur zu erreichen. Der Ofen wird zur Zeit einer eingehenden Revision unterworfen um festzustellen, ob das Material bei dem Durchgehen des Ofens gelitten hat.

Arobin-Destillation.

Im Anschluß an den Bericht über die erste Fahrperiode des Arobinofens folgen noch einige kurze Angaben über die vor- und nachgeschaltete Destillation in Me 957a.

In der Vordestillation wird der zur Verarbeitung kommende HF-Rückstand durch Abtoppen unter 3 mm Vakuum von höchst siedenden Anteilen, welche zu vorzeitiger Ver-
rußung des Kontaktes führen würden, befreit. Zu Anfang betrug der Anfall an Rückstand 10 % bei einem Siedende des Destillates von 300 - 310° nach Engler. Als sich ab November 1943 die Dampfverhältnisse in der Südanlage besserten, verringert sich die Rückstandsmenge im Dezember und Januar auf 7 % unter Einhaltung eines nach den Kleinversuchen noch zulässigen Siedendes von 310 - 320° im Destillat. Der Rückstand wird in der Hydrierung Leuna als Anreiböl mit eingesetzt.

Da der HF-Rückstand in Moosbierbaum einer Schwefelsäureraffination unterworfen wird, mußte in der Vordestillation mit SO₂-Entwicklung durch Sulfosäure-Zersetzung gerechnet werden. Wir konnten jedoch keine SO₂-Bildung feststellen und nach 6 monatiger Fahrzeit waren auch an keiner Stelle der gesamten Apparatur einschließ-
lich Vakuum-Dampfstrahler Korrosionen aufgetreten. In der ersten dem Arobinofen nachgeschalteten Kolonne wird der gesamte Anfall bei einem Betriebsdruck von 3 - 4 Atü in der Weise stabilisiert, daß der Dampfdruck des Endproduktes auf 0,3 - 0,4 Atü, gemessen nach Reid, eingestellt wird. Die Krackgase werden teils gasförmig in das Hy-Kraftgasnetz gegeben, teils flüssig abgezogen, um den Rücklauf der Kolonne sicherzustellen, und in die Treibgasanlage der Hydrierung Leuna abgegeben.

In der Stabilisierung fielen 13 bis 14 % C₂-bis C₄-Kohlenwasserstoffe an, bezogen auf verarbeiteten, vordestillierten HF-Rückstand. Die Zusammensetzung dieser leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe ist den Zahlen aus dem Bericht Dr. Welz:

"Das Arobin-Verfahren" gegenübergestellt:

| | nach Bericht Dr. Welz: | aus Arobin - Anlage Leuna: |
|-------------------------------|------------------------|----------------------------|
| CH ₄ | 2 Gew. % | 1 Gew. % |
| C ₂ H ₆ | 14 " " | 12 " " |

| | | |
|---------------|-------------|-----------|
| C_3H_8 | 36,2 Gew. % | 35 Gew. % |
| $i-C_4H_{10}$ | 29,4 " " | 32 " " |
| $n-C_4H_{10}$ | 18,4 " " | 20 " " |

Dabei sind die geringen, bisher noch nicht laufend gemessenen Abgasmengen unberücksichtigt, welche beim Entspannen in der Hochdruckanlage auftreten. Der C_5 -Gehalt im Rücklauf der Stabilkolonne konnte auf etwa 2 % gehalten werden, sodaß die Hauptmenge des erwünschten Pentans in Arobin verblieb.

In der Benzinkolonne wird der stabilisierte Anfall in Arobin und nicht umgesetztes Kreislaufprodukt durch abdestillieren bis zum Siedende von 165° nach Engler zerlegt. Die Benzindestillation wird bei Atmosphärendruck betrieben und wurde anfangs durch direkte Wasserdampfeinspritzung als Wasserdampfdestillation durchgeführt. Nach Besserung der Dampfverhältnisse in der Südanlage war es möglich, durch Einspritzen in den oberen Teil der Kolonne mit hoher Einspritztemperatur die Destillationsbedingungen auch ohne Wasserdampfzusatz zu erreichen. Diese Methode war vorzuziehen, weil der Kontakt sehr wasserempfindlich ist und durch Vermeiden der Wasserdampfeinspritzung ein vollkommen trockenes Kreislaufprodukt sichergestellt ist. Ende Dezember verschlechterte sich das Summprodukt der Benzinkolonne laufend und enthielt bis zu 20 % unter 165° siedende Anteile. Es wurde festgestellt, daß ein Teil des Sumpfes durch die Randabdichtung des untersten Kolonnenbodens unter Umgehung des (liegenden) Verdampfers in den im Unterteil der Kolonne befindlichen Sumpfanfallbehälter gelangte. Anfang Februar konnte diese Störung durch einen kleinen Umbau der Kolonne beseitigt werden. In der Zwischenzeit hatten sich leichtsiedende Anteile mit niedrigerem Aromatengehalt im Kreislauf angereichert, sodaß unter sonst gleichen Betriebsbedingungen der Aromatengehalt des Arobins auf 60 Vol. % gegenüber 65 - 70 Vol. % abfiel.

Während der beschriebenen Fahrperiode wurden 700 t Arobin erzeugt. Die Ausbeute der Gesamtanlage betrug dabei 73 % bezogen auf verarbeiteten HF-Rückstand. Die Verluste setzen sich zusammen aus: 14 % Krackgasen, 8 % Vordestillationsrückstand und 5 % Verluste durch Undichtigkeiten. Die wichtigsten Tests des in der Südanlage hergestellten Arobins sind nachstehend den Werten gegenübergestellt, welche in den Kleinversuchen erreicht wurden; die Zusammenstellung erfaßt die Monate August - November 1943 und eine Produktion von 500 t.

Die Verladeproben sind an 3 Stellen: Hydrierung Me 919, Analytisches Labor Me 24 und Versuchslabor Dr. Welz Me 701 untersucht worden:

| Fertigprodukt-Eigenschaften: | nach Bericht Dr. Welz | Verladeproben |
|------------------------------|-----------------------|---------------|
| Dichte bei 20° | 0,807 | 0,805 - 0,814 |
| Dampfdruck/ Reid | 0,40 | 0,30 - 0,40 |

- 6 -

| | | |
|-----------------------|-----------|------------|
| Aromatengehalt Vol. % | 65 % | 65 - 69 % |
| Oktanzahl | 86 | 86 - 87,5 |
| vorblott | 93,5 | 91,5-93,5 |
| Siedebeginn nach | 47° | 45 - 55° |
| 20° 100° Engler | 20 % | 16 - 20 % |
| " 120° | 41 % | - |
| " 125° | " | 37 - 45 % |
| Siedende | 167°/99 % | 166 - 172° |

Die Produkt-Eigenschaften der weiteren Erzeugung bewegen sich in dem gleichen Rahmen mit Ausnahme der Produktion von Mitte Januar bis Anfang Februar, welche infolge der beschriebenen Kolonnenstörung im Aromatengehalt und in dem durch diesen bedingten Eigenschaften etwas abweichende Werte ergab.

Auf der Grundlage der erreichten Produktqualität wurden dem RLM folgende Lieferbedingungen vorgeschlagen:

| | |
|--------------------------|-------------------|
| Dichte bei 20° | 0,795 - 0,825 |
| Jodzahl | max. 4 |
| Korrosionstest b. +50°C | negativ |
| Krist.-Produkt | nicht über -60°C |
| Dampfdruck n. Reid | unter 0,5 ata |
| Oktanzahl | nicht unter 82 |
| " mit 0,12 % Blei | nicht unter 90 |
| Aromatengehalt | 60 - 70 Vol. % |
| Siedebeginn | nicht unter 40° C |
| 10 Vol. % bei | 80 - 95°C |
| 30 " " " | 105 - 120°C |
| 50 " " " | 125 - 140°C |
| 90 " " " | 155 - 165°C |
| Siedende | höchstens 175°C |
| Verluste | " 2 % |
| Reaktion des Rückstandes | neutral |

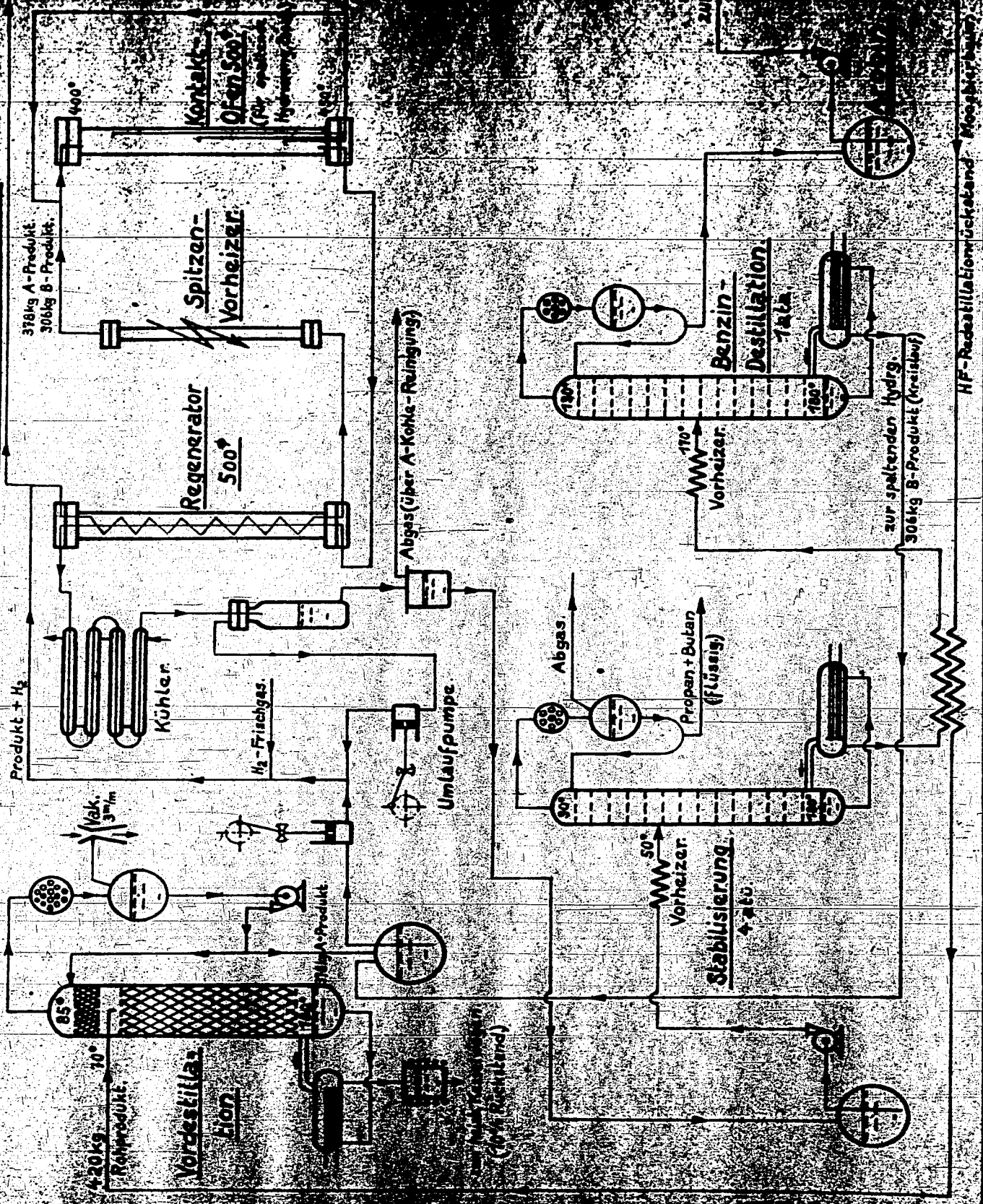
Zusammenfassung:

Die Leistung des Arobinofens war auf die vorgesehene einfache Belastung begrenzt; es wurde dabei der gewünschte Umsatz von 50 % erreicht. Die Aktivität des Kontaktes begann nach einem halben Jahr abzuklingen; durch Vermeiden der häufig erfolgten, luftschutzmäßig bedingten Abstellungen des Arobinofens könnte die Kontaktlebensdauer sicher erheblich verlängert werden. Auch der Mengenanteil und die Zusammensetzung der gasförmigen Crackprodukte sowie die Eigenschaften des Fertigproduktes zeigten Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kleinversuche.

J. J. J.

Heber

Schema der Arobin-Anlage.



HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslabor.
A.N.20/44 c

420600100

Leuna Werke, den 3.3.1944
Dr. Kfm./Ra. *FS*

Aktennotiz

Besprechung über Arobin-Ofen am 28.2.44

Teilnehmer: Dr. Hanisch, Dr. Fischer, Dr. Jagemann, Dr. Strätz, Dr. Herbert,
Dr. Welz, Dr. Kaufmann

Der Arobin-Ofen (750 Liter Kontakt) ist ausgebaut und wird zur Zeit für neue Kontaktfüllung hergerichtet. Die Kontaktkugeln waren sehr gut erhalten, nur sehr wenig Staub. Die gesamte Füllung hatte sich um $\frac{1}{2}$ m gesenkt. Die 3 Kaltgaszuführleitungen waren an den Ringen zerstört (S2-Material). Deshalb war offenbar eine bessere Temperaturverteilung im Kontakt nicht zu erreichen gewesen. Beständigeres Material wäre aus diesem Grunde sehr wünschenswert!

Seit Anfahren (August 1943) sind 700 t Arobin produziert worden. Seit Beginn dieses Jahres ließ die Ofenleistung deutlich nach: Während anfänglich der Umsatz bei 45 bis 50 % lag, bei 800 Liter/h Einspritzung und bei 22 mV, war schließlich der Umsatz nur noch 30 bis 40 % bei 500 Liter Einspritzung und 24 mV. Eine Wiederbelebung des Kontaktes durch Abbremsen von 0,55 % C (bez. auf Kontakt) ergab kein klares Ergebnis, weil eine längere Kolonnenstörung (dadurch Rückführung von bereits gebildetem Benzin in den Ofen) und ein zweimaliges Durchgehen der Kontakttemperatur bis auf 34 und 48 mV die Auswirkung der Wiederbelebung nicht erkennen ließ.

Hinsichtlich der Kontakthalbarkeit ist noch folgendes zu berücksichtigen:

Der Betrieb wurde 22 mal wegen Fliegeralarm, 13 mal wegen erhöhter Bereitschaft unterbrochen, d.h. Einspritzung und - je nach Umständen kurz oder länger danach - auch der Gasdurchgang wurden abgestellt; dazu kommen noch 8 betriebliche Störungen.

Wenn auch von den Herren der Org.Abtteilung vollständige Befriedigung über das Gesamtergebnis dieser ersten technischen Ausprüfung des Arobin-Verfahrens zum Ausdruck gebracht wurde, so wurde doch übereinstimmend festgestellt, daß unter diesen Umständen eine normale Lebensdauer eines Kontaktes nie erfüllt werden kann. Unsererseits wird nochmals darum gebeten, außer bei vorliegendem Angriff ("Insichfahren") den Gasdurchgang, also die Umlaufpumpe nicht abzustellen. Diese Angelegenheit wird nochmals überprüft (Dr.Giesen).

- Ø Herrn Dir.Dr.v.Staden
- Herrn Dir.Dr.Giesen/Dr.Hanisch
- Herrn Dir.Dr.Herold
- Herrn Dr.Fischer/Dr.Jagemann
- " Dr.Strätz/Dr.Herbert
- AWP.
- " Dr.Kaufmann/Dr.Welz

M. Kaufmann

2254
577

Akten Dr. Herold 304243

A/Ku 17
Ku-Büro

430000402

G/ A2

30/4.02

Leuna Werko, d. 27. Oktbr. 1944

Herrn ..Dr. Herold.....

ang. 236/44

Geheim!

*fr 11.10.44
1/4 Minutens
UW*

1. Dies ist ein ~~...~~ im Sinne des § 3 Nr. 23.
2. Weitergabe nur zulässig, bei Postbefreiung als „Stille Post“.
3. Weitergabe unter Verantwortung des ~~...~~

Betrifft: Anlage Kuckuck

Bei dem immer umfangreicher werdenden Briefwechsel mit der Mineralöl-Baugesellschaft ist auf folgendes zu achten:

Briefanschrift

Firma Julius Schmitt GmbH (2) Luckenwalde b. Berlin
Hindenburgschule.

Wenn an die Leuna-Sachbearbeiter unter dieser Adresse Post zu senden ist, die nicht unbedingt in die Akten der Ülbau eingehen soll, bitten wir zu adressieren:

An Herrn (Name des zuständigen Sachbearbeiters)
in Firma Julius Schmitt GmbH
(2) Luckenwalde b. Berlin
Hindenburgschule.

Bei allgemeinen Schreiben ist genau darauf zu achten, daß als Briefzeichen die bearbeitende Abteilung genau angegeben wird, z.B.

| | | | |
|-------|---|----------------------|---|
| MTA/L | = | MTA/Leuna bearbeitet | allgemeine Angelegenheiten |
| MTA/G | " | " | Gaserzeugung |
| MTA/H | " | " | Hochdruck und Hydrierung |
| MTA/Z | " | " | Energieerzeugungsanlagen und Energieverteilung. |

Fernschreiben sind zu richten an:

Ülbau Berlin, Fs 012017 oder 011078.

Auch in den Fernschreiben ist Voraussetzung für schnelle Abwicklung als Zusatz zur Anschrift das Abteilungszeichen.

Aus Tarnungsgründen ist es unter keinen Umständen zulässig, z.B. eine Briefanschrift zu verwenden "Mineralöl-Baugesellschaft mbH i. Fa. Julius Schmitt GmbH o.ä.", was leider noch sehr häufig vorkommt. Auch ist auf richtige Schreibweise des Tarnnamens zu achten.

Bei dieser Gelegenheit wird das Rundschreiben vom 17.10.44 in Erinnerung gebracht, wonach von allen Aktennotizen und Schriftstücken grundsätzlichen Inhalts, die die Anlage "Ku" betreffen, außer dem üblichen Verteiler ein Durchschlag für das Büro Luckenwalde (Grunert) sowie 2 Durchschläge für das Büro Me (Dr. Kaufmann) anzufertigen sind. Ebenso sollen von allen grundsätzlichen Zeichnungen (Lageplänen, Übersichten, Berechnungsskizzen, Stollen-einrichtungen, Leitungsplänen u.dgl.) je 1 Paa an die genannten Stellen abgeliefert werden.

gez. Kaufmann

Akten Dr. Herold

14. 11. 1944
Kfn/St.

Ku 19

Besprechungsnotiz.

Teilnehmer: Dr. Klockmann, Dr. Benter, Dr. Kaufmann
in Me 870 am 13.11.1944.

Ich hatte Herrn Dr. Klockmann zu einer Besprechung über Menge und Art der für den Betrieb der Ku-Anlage erforderlichen Rohstoffe gebeten.

1.) Teeröl.

Benötigt werden bei voller Ausnützung der Wasserstoffproduktion 11500-12000 moto.

Das Teeröl soll ein Braunkohlenteer-Mittelöl sein, welches möglichst bei 325° abgeschnitten ist, ohne Leichtölzusatz.

Dr. Klockmann führt aus: In der gesamten Teererzeugung von 80 - 85000 moto Br.-Koh.-Teer-Produktion (ohne den arsenhaltigen Brücker Teer) sind etwa 7 - 8000 moto Benzin und 20 - 22000 moto Mittelöl enthalten. Infolge der wahrscheinlich unzureichenden Destillationsmöglichkeiten sind diese letztgenannten Mengen nur bis zu einem gewissen Grade greifbar.

Die angegebenen Mengen Destillatöle finden normalerweise in den vorhandenen Hydrieranlagen vollständigen Absatz. Die für den Ku erforderliche Menge wird wahrscheinlich nur in dem Maße zur Verfügung stehen, als die bisherigen Verarbeitungstätten zerfällt und deshalb nicht aufnahmefähig sind.

Als Ausweich ist der Einsatz von Leichtöl und Steinkohlenteeröl in solchem Falle heranzuziehen, wobei im Hinblick auf den unterschiedlichen Wasserstoffbedarf folgende Mengen sich entsprechen:

drei Teile Braunkohlenteeröl - ein Teil Steinkohlenteeröl
ein Teil Braunkohlenteeröl - zwei bis drei Teile Braunkohlenteerleichtöl.

2.) Erdöl-Mittelöl

Erforderlich sind ca. 7000 moto.

Hinsichtlich der Qualität ist folgendes zu sagen:

Das Erdöl soll bei 200° abgeschnitten sein, so daß der Siedeanfang nach Engler auf keinen Fall unter 200°, möglichst bei 210 - 220° liegt. Eine Abweichung von dieser Forderung in der Richtung dass das eingesetzte Öl noch Benzin enthält, würde das Klopfverhalten des KK-Benzins erheblich verschlechtern. Diese Forderung des hoch liegenden Siedepunktes steht sicher entgegen den praktischen Verhältnissen, da im Interesse eines noch brauchbaren Autobenzins der Siedepunkt des abzutoppenden straight-run-Benzins wesentlich tiefer gehalten wird und somit eine Zwischenfraktion noch herausgeschnitten werden muß, die beispielsweise zum Leichtöl, Dieselöl oder auch zum DED-Rohbenzin gegeben werden müßte.

Das Siedende dieses in die KK-Anlage einzusetzenden Erdöl-Mittelöls soll nicht 400° überschreiten. Auch hier ist aus der Praxis heraus zu erwarten, daß das Siedende der normalerweise hergestellten Öldestillate wesentlich tiefer liegt. Mir ist z. B. eine Analyse des Mittelöls aus einer neuen "Ofen"-Anlage bekannt geworden, wonach der Siedebeginn bei 170° liegt, bis 300° bereits 75% übergegangen sind, der Siedepunkt 335° beträgt. Eine wesentliche Heraufsetzung der Siedetemperatur ist erwünscht.

1. Im Interesse des vermehrten Herausbringens an Mittelöl und
2. auch wegen der leichteren Verarbeitbarkeit der schwerer siedenden Mittelölanteile im KK-Prozeß.

3.) DHD-Rohbenzin.

bedarf rund 8000 t/mo. Siedende ca. 1950.

Die Anlieferungsmöglichkeit dieses Ausgangsproduktes wird auch immer abhängig sein von der Verarbeitungsmöglichkeit der schon vorhandenen DHD-Anlagen.

Ob straight-run- oder Hydrierbenzin zum Einsatz kommen wird, ist ebenso wenig heute vorauszusagen. Im äußersten Notfalle kann natürlich bei vorliegendem Bedarf an DHD-Benzin die Ku-Anlage statt der vorgesehenen Produktion an L-Benzin einen erheblichen Anteil dieses Bedarfes an Einsatzprodukt für die DHD-Anlage in ihrer Vorhydrierkammer selber herstellen.

Die angeführten Rohprodukte werden voraussichtlich erst ab Mitte nächsten Jahres benötigt werden.

Herr Dr. Klockmann wird sich schon jetzt über die Lieferungsmöglichkeiten orientieren und uns zu gegebener Zeit Nachricht zukommen lassen.

Klockmann

- Ø Herr Dir. Dr. Herold / Dr. Hartman
- " Dir. Dr. Schunck
- " Dr. Becker
- " Dr. Deiters
- " Dr. Klockmann, Arsyn-Bölkau
- " Ku-Büro Me 2 x
- " Ku-Büro Luck 1 x

410000405 752

Ø Herrn Dr. Herold

3042-447
30/4.02

js

Buna Werke
G.m.b.H.
z.H.von Herrn Dr. Breuers

Schkopau
Krs. Merseburg

Stickstoff-Abt.
S.-B./Hd/Nov.

8. Februar 1943 / Ul.

Dehydratations-Katalyse

Bei der Besprechung in Schkopau am 26.11.42 erboten Sie sich in dankenswerter Weise Versuche mit unserem Dimethyl-1,3-Dioxan zu dessen hydrierender Spaltung zu Amylenglycol durchzuführen, da bei uns bei der direkten Spaltung zu Isopren große Schwierigkeiten durch Verharzen des Kontaktes und dessen kurzer Lebensdauer aufgetreten waren.

Inzwischen gelang es uns aber, einen regenerierbaren H_3PO_4 -haltigen Kontakt aufzufinden, womit die oben angeführten Schwierigkeiten als behoben gelten dürften. Der Kontaktverbrauch, auf Isopren bezogen, beläuft sich in kleinen Versuchsofen auf 1,3 - 2 %. Unter diesen Umständen erscheint es uns nicht mehr nötig, den Umweg über das Amylenglycol weiter zu verfolgen und Sie mit den in dieser Richtung übernommenen Versuchen weiter zu bemühen. Wir wären Ihnen für eine Mitteilung Ihrer bisherigen Ergebnisse über die hydrierende Spaltung dankbar, damit wir nochmals die beiden Reaktionswege überprüfen und vergleichen können.

Auf Ihren Wunsch werden wir Ihnen demnächst eine Probe unseres Kontaktes zuschicken. Mit dem von Ihnen erhaltenen "Acetal-Kontakt" hatten wir keinen Erfolg.

Gleichzeitig fragen wir an, ob wir Ihnen wieder 3 - 4 kg Isopren zu dessen Ausprüfung übersenden sollen, das außer durch Destillation auch noch durch Wasser- und Laugewäsche von Formaldehyd und Methanol gereinigt wurde.

Schließlich bestätigen wir noch den Empfang des nunmehr rücketandfreien butadienhaltigen Butens. Nach Beendigung der damit durchzuführenden Alkylierversuche werden wir Sie von dem Ergebnis sofort verständigen.

Heil Hitler!

Handwritten signature

| |
|----|
| An |
| Co |
| Hy |
| Ku |
| KW |
| Ph |
| W |
| Pe |
| Ig |
| |
| |

hm

BUNA-WERKE

GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Eingang: Stickstoff-Abt. ✓

27.FEB.1943 00508

POSTANSCHRIFT DES ABSENDERS **Buna-Werke**
Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Schkopau E. Merseburg

DRAHTWORT
Werk Schkopau

FERNRUF
Merseburg 3071

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.

Stickstoff-Abteilung

H. Heubold

Lenma-Werke / über Merseburg

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen

SCHKOPAU
über Merseburg

S.-B./Hd/Now. 8.2.1943

K-Abt. Dr. Bras/R.

23.2.1943

Betreff

Dehydratations-Katalyse.

Sie teilten uns mit, daß es Ihnen gelungen ist, einen regenerierbaren phosphorsäurehaltigen Kontakt aufzufinden, mit dem die Spaltung Ihres Dimethyl-1.3-Dioxans zu Isopren gut verläuft. Wir begrüßen diese Feststellung besonders, weil es uns nicht gelungen ist, mittels hydrierender Spaltung einen brauchbaren Weg zum Isopren aus Ihrem Dioxan zu finden. In einigen wenigen Versuchen haben wir versucht, uns über die Gründe hierfür ein Urteil zu verschaffen. Wir stellten fest, daß das Formaldehydacetal des 1.3-Butylenglykols quantitativ zum 1.3-Butol bzw. Methanol spaltbar ist, allerdings schwerer als das entsprechende Acetaldehyd-acetal. Bei der spaltenden Hydrierung Ihres Dioxans unter den gleichen Bedingungen wurde praktisch kein Methylbutylenglykol, sondern in der Hauptsache ölige Produkte mit einem sehr weiten Siedebereich festgestellt. In einem gesonderten Versuch wurde ein Ringacetal der hydrierenden Spaltung unterworfen, das wir durch Synthese aus 3-Methyl-Butandiol-1.3 und Formaldehyd gewonnen hatten. Im Reaktionsantrag wurde neben öligen Produkten und teilweise unverändertem Ringacetal eine beträchtliche Menge von 3-Methyl-Butandiol-1.3 wieder erhalten. Wir schließen aus diesen Ergebnissen, in einem gewissen Widerspruch stehen zu den Spaltergebnissen mit Ihrem Dioxan, daß das von Ihnen gelieferte Dimethyl-1.3-Dioxan noch Verunreinigungen enthält, die in irgend einer Form die Freisetzung von 3-Methyl-Butandiol-1.3 stören. Nach diesen Ergebnissen beabsichtigen wir, an dieser Aufgabe nicht mehr weiterzuarbeiten.

In dem oben- genannten Schreiben sagten Sie uns zu, eine Probe des von Ihnen benutzten regenerierbaren phosphorsäurehaltigen Kontaktes uns zuzuschicken. Da das Muster bis heute noch nicht bei uns eingegangen ist, fragen wir an, ob es bei Ihnen bereits zum Versand gekommen ist.

Buna-Werke
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Heubold *Bras*

Sämtliche Schriftstücke in zwei Ausfertigungen erbeten.

Konten: Deutsche Länderbank Akt.-Ges. Berlin NW 7, Postfach: Gbr. Merseburg Nr. 186/817, Postcheck Berlin 83700

①

3042-45

450000407

T 52

30/4.02

Auszug aus Aktennotiz Nr. 2036 AWP vom 11. März 1942

Betr.: Bericht über den Besuch in Leverkusen am 2. 3. 1942

2.) Synol- bzw. Oxo-Alkohole C7 - C9

Als einziges in Lev. infrage kommendes Anwendungsgebiet konnte Herr Dir. Dr. Bayer ein Lederöl nennen (Kondensationsprodukt von Xylol mit Formaldehyd kombiniert mit Alkohol C7-C9). Es handelt sich um geringe Mengen (derzeit 25 moto Alkohol, später nach Behebung des Xylolmangels evtl. 100 moto). Ein Paraffingehalt der Alkohole von 20% ist erwünscht. Leuna wird nach Möglichkeit eine 5 kg-Probe eines solchen Produktes liefern.

Aus den in den folgenden Gesprächen berührten Gegenständen sind folgende hervorzuheben:

Herr Dir. Dr. Bayer betont, daß die Igamide erst in orientiertem, also gerecktem Zustand ihre vorzüglichen Eigenschaften erhalten, während sie gegossen oder gespritzt von großer Sprödigkeit seien.

Von besonderem Interesse war eine Mitteilung über die Herstellung eines tief stockenden Schmieröls von ausgezeichneter Polhöhe. Ein dünnflüssiges Paraffinöl wird mit Luft anoxydiert und mit etwa 5 % Isocyanat (vermutlich unter Urethanbildung) vernetzt. Das Produkt hat keine Säure- und Verseifungszahl. Stockpunkt -40 bis -70. Die gezeigte Probe war hellgelb und noch bei Zimmertemperatur beachtlich viskos. Zwischen den Herren Dir. Dr. Bayer und Dir. Dr. v. Staden wurde eine Zusammenarbeit auf diesem Gebiet verabredet, da infolge vermutlich sehr geringer apparativer Erfordernisse so in kurzer Zeit vielleicht brauchbare Produkte entwickelt und produziert werden könnten. Leuna soll Paraffinölproben nach Lev. schicken. Ferner sollen oberhalb 200 siedende alkoholhaltige Kohlenwasserstoffe bemustert werden.

Um seine Versuche zur Dehydrierung des Butylens zu Butadien fortzusetzen, wird Herr Dir. Dr. Bayer auf Einladung von Herrn Dir. Dr. v. Staden von Leverkusener Herren Versuche in Leuna vornehmen lassen, die direkt die großtechnische Butan-Dehydrierung der T 52-Anlage als technische Butylenquelle benutzen.

Organische Chemie. Isocyclische Reihe.

Anthracenderivate (Forts.)

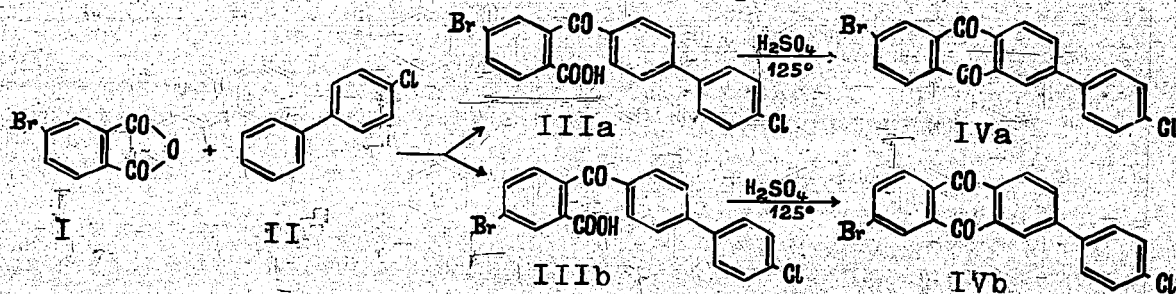
Du Pont de
Nemours Co.

A.P. 2 233 502
v. 21. 10. 38/
4. 3. 41.

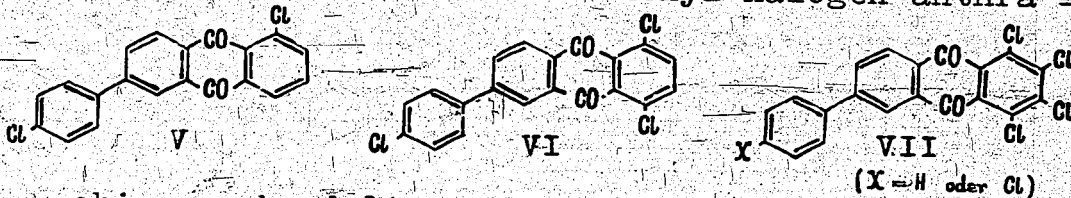
Gr. 52 u. 55

2-Phenyl-anthrachinone mit Halogen-Atomen im Anthrachinon-kern und entsprechende Aroyl-benzoesäure-vorprodukte.

Ausgangsstoffe sind Halogen-phthalsäure-anhydride einerseits und Diphenyl bzw. dessen Derivate andererseits. Nach Friedel-Crafts erfolgt zunächst deren Kondensation zu den betreffenden Halogen-2-(4-phenyl-benzoyl)-benzoesäuren (z.B. IIIa und b). Diese werden dann in bekannter Weise (mittels Schwefelsäure, Thionylchlorid, Phosphorpentoxyd usw.) ringgeschlossen. Beispiel:



In anderen Beispielen werden die durch die Formeln V bis VII wiedergegebenen Verbindungen beschrieben. Bei den neuen Phenyl-halogen-anthra-



chinonen handelt es sich um Zwischenprodukte für Farbstoffe. (Ref. Dr. Tust, Le.) (3020/41)

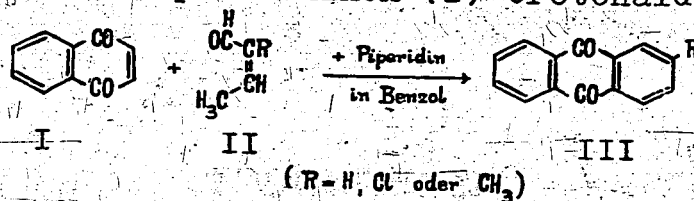
I. G. Hö.

I. 63 322
v. 27. 12. 38

Gr. 55

Crotonaldehyd und seine Derivate als Komponenten zum Aufbau von Anthrachinonen.

Läßt man auf Naphthochinon (I) Crotonaldehyd od.



Analytisches Laboratorium
Me 24a

460000409

3042-46

30/4.02

Leuna Werke, den 20.4.42

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht-Nr.

329

Laboratoriumsmitteilung

Nr. 159 IV / 42

Verfasser

Eckhardt

Titel Bestimmung von S und Cl in organischen zinnhaltigen Ölen durch Aufschluss in der Burgess-Parr-Bombe.

*Jan W. Pury, Karl Pury
H. Konjars, E. K.
A. Kaufmann
s.k.
Pury
2.5.42*

Expl. Nr.: 1

Leuna, den 20. April 1942.

Bestimmung von S und Cl in organischen
zinnhaltigen Ölen durch Aufschluß in der
Burgess-Parr-Bombe.

Zusammenfassung:

Die Gegenwart von Zinn in organischen Ölen stört bei der gravimetrischen Bestimmung von S und Cl nach Aufschluß in der Burgess-Parr-Bombe, da in saurer Lösung neben $BaSO_4$ und $AgCl$ auch Zinnsäure ausfällt. - Die Cl-Bestimmung wird unter diesen Umständen durch Titration nach Volhard ausgeführt. - Zur S-Bestimmung wird das Zinn nach Aufschluß in der Burgess-Parr-Bombe durch Fällen mit Ammoniak abgetrennt und dann das Sulfat in bekannter Weise mit $BaCl_2$ abgeschieden.

Verteilung:

- 1 Dir. Dr. Herold
- 2 Dr. Zorn/Frl. Dr. Rössig
- 3 ABS.
- 4 Verfasser
- 5-6 Reserve

Herold