

4) CO<sub>2</sub>-Gehalt :

Der Kohlensäuregehalt der Kupferlauge stellt sich entsprechend dem NH<sub>3</sub>-Gehalt der Lauge und dem CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas bei normalen Regenerationsbedingungen selbst auf den richtigen Spiegel ein (11 - 13 g/100 ccm Lösung). In Sommer können auch noch 14 g CO<sub>2</sub>/100 ccm Lösung ohne Bedenken belassen werden, während man im Winter vorsichtshalber sowohl den CO<sub>2</sub>- als auch den NH<sub>3</sub>-Gehalt besser in der Nähe der unteren Grenzwerte hält (Ammoniumbikarbonatverstopfungen!).

Den Gesamtzustand der Kupferlauge kann man mit einem auf folgende Weise zu errechnenden Faktor kontrollieren :

<u>Beispiel:</u>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Cu <sup>II</sup>	Cu <sup>I</sup>
	10,58	12,98	1,5	16,0
	g/100 ccm Lauge		Mole/10 Ltr. Lauge	
	: 17 x 100	: 44 x 100	x 4	x 2
			= 6,0	= 32,0
	= 62,2	= 29,5	38,0 Mole NH <sub>3</sub> für Cu	
	- 38,0	- 9,5	: 4	
Rest	24,2	20,0	= 9,5 Mole CO <sub>2</sub> für Cu	
	Mole NH <sub>3</sub>	Mole CO <sub>2</sub>		
	<u>Restverhältnis</u> NH <sub>3</sub> : CO <sub>2</sub> = $\frac{24,2}{20,0} = 1,21$ .			

Wenn dieser Faktor ("Restverhältnis") zwischen 1,1 und 1,25 liegt, ist die Zusammensetzung der Kupferlauge in Ordnung.

Für die Vakuumbehandlung der Kupferlauge genügen im allgemeinen 500 - 600 mm Hg Unterdruck. Bei hohem CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas bzw. in der Lauge empfiehlt sich die Einstellung eines stärkeren Vakuums durch Zuschalten einer Vakuumpumpe.

Die Temperatur der Frischlauge soll sich bei etwa 20 - 25° bewegen. Tiefere Temperaturen sind vor allem im Winter bedenklich (Ammoniumbikarbonat-Verstopfungen). Bei höheren Temperaturen wird spezifisch wesentlich mehr Kupferlauge benötigt, sodaß man Temperaturen über 25° nur einhalten sollte, wenn Wassermangel oder hohe Wassertemperatur dazu zwingen. Über 35° Frischlaugetemperatur ist keine brauchbare CO-Absorption mehr zu erwarten.

Unter Einhaltung der oben genannten Grenzen der Betriebsbedingungen muß man mit 4 - 4,5 m<sup>3</sup> Kupferlauge/1000 m<sup>3</sup> Reingas ohne Weiteres eine Gasreinheit von etwa 0,01 % CO erreichen. Für den erwähnten Fall der vollständigen Abstellung der Konvertierung müßte eine spezifische Belastung von 20 - 25 m<sup>3</sup> Kupferlauge/1000 m<sup>3</sup> Reingas aufgewandt werden.

Notwendige Analysen:

- 1) Rohgas: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO (stündlich).

In Lü 215 werden diese Werte außerdem durch je einen registrierenden Apparat laufend angezeigt.

- 2) Reingas: CO durch "Bohm-Analyse" (Stahlbürette) nach Bedarf, mindestens aber 1 x je Schicht. Anzeige durch zwei registrierende Geräte (Ultrarot-Absorptionsschreiber). CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (Orsat-Bestimmung) nach Bedarf, mindestens aber 1 x täglich durch Laboratorium.

- 3) Rückgas: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO (stündlich).

CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (Orsat) nach Bedarf.

- 4) Vakuumauspuff: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO nach Bedarf, mindestens aber bei Auftreten von O<sub>2</sub> in Gesamtrückgas (!).

NH<sub>3</sub>-Gehalt in Gas vor und hinter Rückgaswascher mindestens 1 x wöchentlich.

- 5) Kupferlauge:

a) Cupri-Bestimmung durch registrierendes Photometer. Kontrolle durch Titration wegen Jodersparnis nur 1 x je Schicht. Anwendung der kolorimetrischen Methode (optischer Farbvergleich mit Standardlösungen, von Leuna ausgearbeitet) wird empfohlen (stündlich 1 x).

b) Cupro-Bestimmung durch Titration (stündlich).

c) CO in Frischlauge (Saugleitung), stündlich.

d) NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und Gesamtkupfer täglich mindestens 1 x durch Laboratorium.

Überwachung des Betriebes :

- 1) Stündliche Ablesung und Eintragung der in den Spalten des Betriebsbuches vorgesehenen Drücke, Temperaturen und sonstigen Daten.

- 2) Ständige Überwachung des Wascherstandes, der Abscheider, des Hochdruck- und Niederdruckwindkessels (N<sub>2</sub>-Polster), der Roh- und Reingasbatterie. Letztere stündlich einmal abstreifen.
- 3) Ständige Überwachung der Kupferlaugepreßpumpen, der Zubringerpumpen, der Entspannungsmaschine, der Vakuumpumpen und der Rückgaswascher-Laugepumpen.
- 4) Ständige Überwachung der Kupferlauge-Standgläser an den Behältern der Niederdruckanlage.
- 5) Ständige Überwachung der Wasserstoffabgabe nach dem Gasometer des Kontakt-Reduktionsbetriebes unter besonderer Berücksichtigung des Druckschreibers für Roh- und Reingas.
- 6) Gelegentliche Kontrolle des Raualtschreibers (CO-Gefahr!)
- 7) Gelegentliche Verständigung mit dem Kompressoren-Betrieb.

#### Allgemeine Betriebsvorschriften :

Die Kupferlaugewäsche untersteht als Wasserstoff und Kohlenoxyd führender Betrieb den bekannten behördlichen und den vom Werk erlassenen Allgemeinen Sicherheitsvorschriften und den Sondervorschriften für explosions- bzw. giftgas-gefährdete Betriebe. Für den Hochdruckteil gelten zusätzlich die ebenfalls allgemein zugänglichen diesbezüglichen Anordnungen.

Durch die Kupferlauge selbst wird kein wesentliches Gefahrenmoment in den Betrieb hineingetragen. Regenerierte Kupferlauge ist nicht giftig und auch in ihrer Einwirkung auf die Haut ziemlich harmlos. Schwarze Ausscheidungen von Kupfer können durch Ammoniakwasser oder noch besser durch ammonkarbonathaltiges Wasser leicht von der Haut und von Kleidungsstücken entfernt werden, wobei jedoch mit reinem Wasser gut nachgewaschen werden muß. - Weniger harmlos ist die Kupferlauge in ihrer Wirkung auf die Augen. Deshalb muß unbedingt bei allen Arbeiten, bei denen Kupferlauge verspritzt werden könnte, eine gut sitzende Schutzbrille getragen werden ! - Kohlenoxydhaltige

oder schlecht regenerierte Lauge gibt/ bei gewöhnlicher Temperatur ständig mehr oder weniger CO ab und muß dementsprechend vorsichtig behandelt werden.

Das für die CO-Bestimmung in der Frischlauge bzw. bei der "Bombenanalyse" des Reingases verwendete Alkalionit ist <sup>bereits</sup> eines der stärksten Gifte. Durch Giftetiketten, Warnschilder und eindringliche Belehrung ist die Belegschaft auf die Gefährlichkeit dieses Stoffes hinzuweisen und zum sofortigen Waschen der Hände nach jeder damit erfolgten Berührung anzuhalten.

Die in Bau Ld 213 aufgestellten Maschinen sind mit Ausnahme der Entspannungsmaschine allgemein gebräuchliche Typen, sodaß das Anfahren und Abstellen von jedem gelernten Maschinenwärter bewerkstelligt werden kann. (Jedoch immer nur auf Anordnung des zuständigen Schichtführers).

Die Kupferlaugepreßpumpen dürfen selbstverständlich immer nur drucklos angefahren werden, wobei man sich entweder der sog. "Anfahrleitung" bedient oder aber mit angehobenen Saugventilen anfährt. Letztere Methode geht schneller, hat aber den Nachteil gelegentlicher starker Schläge beim Einhängen der Saugventile. In beiden Fällen muß vor dem Einschalten des Motors der Laugezug zum Wascher bis auf das Rückschlagventil an der Pumpe unbedingt offen sein. Zweckmäßig wird gleich nach dem Anlaufen der Pumpe das Sammelstück nach den Pumpenkörpern entlüftet. - Beim Abstellen zuerst Motor ausschalten, dann Saugventile anheben. Umgekehrt nur dann vorgehen, wenn einzelne Plunger stark undicht sind.

Für das Anfahren, Abstellen und die sonstige Bedienung einer Entspannungsmaschine hat Leuna eine Sonderverschrift herausgebracht, die dem zuständigen Sachbearbeiter im Werk Lützkendorf eingehändigt wurde.

Die Zubringerpumpen dürfen wie alle Flüssigkeits-Kreiselpumpen nur gegen geschlossene Druckschieber angefahren werden. Beim Abstellen erst Druckschieber wieder ganz schließen, dann Motor ausschalten.

Die Vakumpumpen im Bau 215 sind keine Gebläse, sondern regelrechte Rotations-Kompressoren. Sie dürfen daher niemals gegen den geschlossenen Druckschieber gefahren werden. Dagegen bleibt zweckmässig beim Anfahren der Pumpe der saugseitige Schieber solange geschlossen, bis das Vakuum einen konstanten Wert erreicht hat.

Oppau, den 29. Juli 1943.

gez: Günther

BAG No. 2171

30/4.03

3. ALKYLATION,  
ISOMERIZATION,  
DEHYDROGENATION,  
ETC.

INFORMATION  
EXCHANGE

300000017

Protokoll der Kohlenwasserstoff-  
Besprechung vom 24.-25.7.40

in Oppau  
BAG Faust

2171 -30/4.03

9081110

Nr 31

300000018

Kohlenwasserstofftagung in Lu (17.3.42)

Die Tagung hatte schon am Vortage begonnen. Am 17.3. wurde das Gebiet der Alkylierung noch zu Ende besprochen.

Dr. Blümel, Op behandelte die katalytische Wirksamkeit der Schwefelsäure bei der Alkylierung. Bei Anwendung von 98 %  $H_2SO_4$  in Langzeitversuchen bis zu 55 Stunden ergab sich ein erster Abfall in den ersten 10 Stunden, dann ein Gebiet verhältnismässig langer Konstanz der Katalyse, wobei die Konzentration der Säure von 97 % (10 Std.) bis auf nur 96,2 % 48 Std.) abfiel; nach weiteren 7 Stunden, insges. also 55 Stunden war die katalytische Wirksamkeit stark zurückgegangen, wobei auch die Säurekonzentration auf 92 % abfiel. Ferner wurde gefunden, daß durch Zusatz von Emulgatoren z.B. Aethylenoxyd (wird bei 00 durch  $H_2SO_4$  nicht angegriffen), Emulphor A und O der Schwefelsäureverbrauch von  $7\frac{1}{2}$  - 8 kg auf etwa  $6\frac{1}{2}$  kg Schwefelsäure/100 kg Produkt zurückgeht.

Dr. Bähr berichtet über sein Kreislaufalkylierungsverfahren, wobei hochkonzentrierte Gase bestehend aus Butylen und Isobutan kontinuierlich durch zwei Pumpen in einem Kreislaufsystem mit Schwefelsäure in Berührung gebracht werden. Die Gase verschwinden innerhalb kurzer Zeit (unter 1 Sekunde) in der Schwefelsäure, während die notwendige Berührungszeit mit der Schwefelsäure (normal 30 Min. angenommen und gefunden) nicht werden konnte. Kennzeichnung des Produktes: 89 - 170°, MOZ 94, verbleibt 108 - 109.

Dr. Ringer Es wurde von Dr. Ringer darauf hingewiesen, daß die IG auch mit der Leichtbenzinalkylierung (Methylieren) befassen sollte, da dieses Verfahren in Aussicht hat. Es handelt sich dabei um die Alkylierung von Leichtbenzinen mit einem Siedendpunkt von 70 - 80° (in der Hauptsache Pentane) mit Isobutan. Bei der Alkylierung sind die Ausbeuten, bezogen auf Isobutan, mit einem Zusatz 140 %, der Schwefelsäureverbrauch ist höher als bei der Alkylierung mit Butan. Dr. Klein, Op hat hierüber schon Versuche im Zusammenhang mit anderen Arbeiten gemacht und gibt an, daß die Ausbeuten bisher noch unbefriedigend sind, daß es aber nach Abscheidung der Diolefine gelingen wird den Schwefelsäure-Verbrauch zu verringern. Man erhält bei der Leichtbenzinalkylierung hochwertige Grundbenzine, gesättigt und von hoher Bleiempfindlichkeit. Die MOZ betragen z.B. 93 - 94, nach Bleizusatz 110.



Was die Alkylierung von Isobutan und Butylen betrifft so wurde abschliessend festgestellt, daß im Vergleich zu Amerika die Alkylierung in Deutschland wesentliche Besserungen aufweist. U.a. sind die Siedekurven, die Oktanzahlen, die Überladefähigkeit und die Ausbeute besser wie bei den in Amerika hergestellten Produkten z.B. beträgt der Gehalt an Hochsiedendem (d.i. über 1800) 10 % bei uns gegenüber 18 - 20 % in Amerika.

Dr. Bähr

Versuche zur Chlorierung von Butan zur Herstellung von Butylen.

Durch Hochtemperaturchlorierung (550 - 6000) von 1 Teil Butan mit 0,6 Teilen Chlor erhält man ein Gemisch von Dichlorbutan, Monochlorbutan und nicht umgesetztem Butan mit HCl Gas das durch fraktionierte Kondensation von Dichlorid und Monochlorid befreit wird und durch Waschen mit 20% HCl von der vorhandenen Salzsäure befreit wird. Die Salzsäure, die dabei auf 40% aufkonzentriert wird, wird in einer Elektrolyse in Chlor und H<sub>2</sub> zerlegt. Das nicht umgesetzte Butan, das ca 15 % Butylen enthält kehrt nach dem Trocknen mit Silicagel wieder mit entsprechend neuem Butan ergänzt in den Prozeß zurück. Ebenso das Chlor nach Trocknen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Produkte Monochlorbutan und Dichlorbutan werden jeweils in einem besonderen Spaltofen gespalten und man erhält aus Dichlorbutan Butadien, aus Monochlorbutan Butylen neben geringeren Mengen Butadien, das durch Auswaschen noch größtenteils entfernt werden kann. Die Reinheit des Butadiens ist 98 - 100 %, die des Butylens 95 - 98 %. Als beste Arbeitsweise hat sich ergeben, aus 100 Teilen Butan 75 Teile Butylen und 25 Teile Butadien zu machen. Da das Butan und die übrigen Produkte trocken angewandt werden, haben sich bisher sowohl in den Ofen, als auch in den Kondensatoren keine Korrosionen ergeben. Die HCl-Auswaschung erfolgt in Türmen aus Porzellan. Der Brenner besteht aus Eisen und hat sich gut bewährt. Ein Ofen der ermöglicht, bis 100 m<sup>3</sup>/h Butan durchzusetzen ist zur Zeit in Arbeit.

Für die Salzsäurespaltung ist auch der Deskonprozeß anwendbar. Nach der Kalkulation von der Bähr ergibt sich ein Butylenpreis von 46 Pfg./kg Butylen 100 %. Dabei wurde ausgegangen von einem Verkaufspreis von 25 Pfg/kg Butan und dem erhaltenen Butadien eine Gutschrift von 0,80 RM gegeben. Nach Mitteilung vergütet die Buna-fabrik für 100 % Butadien 1.- RM/kg. In den obenerwähnten 46 Pfg./kg Butylen beträgt der Stromanteil (Elektrolyse der Salzsäure usw.) 16,80 Pfg. Der Anlagewert wurde mit 500.- RM/Jato Butylen angenommen. Eine Nachprüfung dieser Kalkulation von AWP soll demnächst stattfinden.

Dr. Pohl,

berichtet über die Ergebnisse der Isomerisierungsversuche Leuna. N-Butan mit 0,02 % H<sub>2</sub>O max, olefinfrei und alkylatfrei wird unter einem Druck von 16 atü bei 90° verdampft, mit HCl (10%) versetzt und über AlO<sub>3</sub> geleitet. Die Temperatur steigt hierbei auf 1000 an. (Reaktionswärme experimentell 30 Kal/kg Produkt). Nach

Passieren eines Abscheiders für mitgerissenes  $AlCl_3$  und nach Kühlen fällt das Produkt in einem Vorratsbehälter an, von wo es mittels einer Pumpe auf die sogenannte HCl-Kolonne gegeben wird, wo die Trennung des Isobutans vom Butan und der Salzsäure erfolgt. Das Isobutan hat nach dieser Kolonne noch einen HCl-Gehalt von 0,12%, der in einer Laugenwäsche beseitigt wird. Dann geht es unmittelbar in die Alkylierung. Im Isomerisierungs-Kreislauf geht ein Gas mit folgenden Gehalten: 5 %  $C_3$ , 5 %  $i-C_4$ , 15 - 10 % HCl, Rest Butan. Der Umsatz beträgt 30 %, die Belastung 3 Vol. flüssig/Vol  $AlCl_3$  (2,5 Vol. flüss. auf n Butan/Vol  $AlCl_3$ ). Ausbeute 98 - 99 % bezogen auf eingesetztes Butan, die Strömungsgeschw. 72 cm/sec, der Kontaktverbrauch 0,5 % auf hergestelltes Isobutan.

Dr. Schütze, Oppau berichtet über hydriertes Polymerbenzin aus der Mitteldruck (30 atü) - und Hochdruckpolymerisation bei der Brabag Schwarzheide. Mitteldruckpolymerisat hat eine MOZ von 81, die durch Hydrieren des Polymerbenzin auf 62 heruntergeht, während Hochdruckpolymerisat von MOZ 81 durch Hydrieren auf 77 zurückgeht. Bei Verwendung von hydriertem Hochdruckpolymerisat zur Vermischung mit aromatisierten Benzinen erhöht sich das Verdichtungsverhältnis stärker, als mit entsprechendem Grundbenzin derselben Oktanzahl, sodaß das hydrierte Hochdruckpolymerbenzin ein gut geeignetes Mittel für die Vermischung mit aromatisierten Treibstoffen ist, da diese bekanntlich wegen ihres hohen Siedeendes für sich nicht wegen der zu erwartenden Schmierölverdünnung verwandt werden können.

BAG Target

300000021

2171

-30/4 (3

Exemplar Nr. 5

Protokoll

der

Kohlenwasserstoff-Besprechung

am 24. und 25. Juli 1940 in Oppau.

Themen:

Isomerisierung

Dehydrierung

Alkylierung

Neohexan

Aromatisierung

Polymerbenzin

von Dr. Hofeditz und Dr. Hummel.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Anwesenheitsliste	1
Vorwort	" 2
I. <u>Isomerisierung</u>	" 2-6
mittels Wolframsulfid (Leuna)	" 2
mittels $AlCl_3$ (Leuna)	" 3
Diskussion	" 5
II. <u>Dehydrierung</u>	" 7-16
Versuche Oppau	" 7
Versuche Leuna	" 9
a) n-Butan	" 9
b) i-Butan	" 10
Diskussion	" 13
III. <u>Alkylierung</u>	" 17-27
Versuche Oppau (mit Skizzen)	" 17
Versuche Abt. Hochdruck	" 18
Versuche Leuna	" 19
A. Laborversuche	" 19
B. Kleintechn. Versuche	" 21
C. 2 Stufen-Alkylierung (mit Skizzen)	" 21
D. Kombinierte Isomerisierung und Alkylierung	" 24
Diskussion	" 24
IV. <u>Neohexan</u>	" 28-33
Katalyt. Herstellung (Versuche Oppau)	" 28
Thermische Herstellung in USA	" 29
Versuche Leuna	" 31
Thermische Herstellung (Versuche Oppau)	" 32
Zusammenfassung	" 32
V. <u>Aromatisierung</u>	" 34-37
Versuche Oppau	" 34
Diskussion	" 36
VI. <u>Polymerbenzin</u>	" 38-42
Betrieb der 30 at- und der 200 at-Anlagen in Ruhland	" 38
Kontaktversuche Oppau	" 39
Diskussion	" 41

300000023

5. Juli 1940

Kohlenwasserstoffbesprechung am 24. und 25.6.1940 in Oppau.

G a s v e r a r b e i t u n g

Anwesend:

Dr. Ringer (Vorsitz) Spartenbüro  
Dr. Hofeditz  
Dr. Schellmann

Dr. Wietzel Ammonlabor  
Dr. Ertel  
Dr. Conrad  
Dr. Andrussow  
Dr. Hantge (zeitweise)  
Dr. Helms  
Dr. Hummel  
Dr. Haubach  
Dr. Jannek  
Dr. Klein  
Dr. Schulz  
Dr. Schütze  
Dr. Stöwener

Dr. Häuber Generator-Versuche Op.  
Dr. F. Winkler  
Dr. Hirschbeck

Dr. Kuhn Kokerei-D-Versuche  
Dr. Rudorfer

Dr. Herold Leuna  
Dr. Kolb (AWP)  
Dr. Pohl, Hugo  
Dr. Pohl, Franz  
Dr. Strätz

Dir. Dr. Pier (zeitweise) Hochdruck-Versuche Lu 35  
Dr. Bähr  
Dr. Corr  
Dr. Free  
Dr. Göhre  
Dr. von Hartmann  
Dr. Donath (zeitweise)  
Dr. K. Peters  
Dr. Öttinger (zeitweise)

300000024

Herr Dr. Ringer eröffnet die Besprechung und hebt hervor, dass das Problem der Verarbeitung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, das bisher für Deutschland vorwiegend Bedeutung für die Verarbeitung der bei der Benzinsynthese nach dem Hochdruck- oder nach dem Fischer-Verfahren anfallenden Kohlenwasserstoffe besass, in Zukunft u.U. von besonderem Interesse für die Erd- und Raffineriegasverarbeitung werden kann, dann nämlich, wenn die I.G. sich zukünftig stärker in die Ölverarbeitung Europas einschaltet, und solche Verfahren entweder in eigenen oder in von ihr lizenzierten Anlagen verwendet. Auf der Tagesordnung der Kohlenwasserstoff-Besprechung standen folgende Probleme und Arbeitsrichtungen:

1. Isomerisierung
2. Dehydrierung
3. Alkylierung
4. Aromatisierung
5. Polymerisation zu Polymerbenzin.

I.

Isomerisierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Referat Dr. Pohl.

In Leuna wird die Isomerisierung von n-Butan in 2 Richtungen bearbeitet:

- A) Isomerisierung von n-Butan unter Wasserstoffdruck an Wolframsulfid-Kontakten.
- B) Isomerisierung mit Aluminiumchlorid bei niederen Drucken.

A. Isomerisierung von n-Butan mit Wolframsulfid.

Durch systematische Kontaktstudien und Weiterentwicklung der Ar-

beitsbedingungen wurde weiterzukommen versucht.

Die Kontaktstudien brachten das eindeutige Ergebnis, dass  $WS_2$  die beste Isomerisierung auslöst. Mit dieser Feststellung bleiben nur noch Verbesserungen bezüglich der Arbeitsbedingungen übrig. Durch Einschränkung des Temperaturbereiches auf  $400-415^\circ$  und Erhöhung des  $H_2$ -Partialdruckes (auf etwa 40 Atm. bei 200 Atm. Gesamtdruck) gegenüber den früheren Arbeiten konnte bis jetzt über 5 Monate ohne merklichen Abfall ein durchschnittlicher Umsatz von 30-40 % bei 85-90 % i-Butanausbeute herausgefahren werden. Versuche wurden im 100 cm Maßstab ausgeführt. Einer Übertragung ins Grosse dürften keine erheblichen Schwierigkeiten entgegenstehen.

Die Isomerisierungsversuche bei 700 Atm. fielen ungünstiger aus, als die bei 200 Atm.

Versuche bei 100 und 50 Atm. Gesamtdruck ergaben bisher die gleich guten Ergebnisse wie die bei 200 Atm. ausgeführten. Über die Lebensdauer des Kontaktes bei Anwendung dieser Drucke laufen zurzeit Versuche. Als allgemeine Richtung scheint sich aus den Versuchen zu ergeben, dass es vorteilhafter ist, bei niedrigerem Gesamtdruck zu arbeiten, den Wasserstoffpartialdruck jedoch möglichst hoch zu wählen.

#### B. Isomerisierung von n-Butan mit $AlCl_3$

Die Isomerisierung mit  $AlCl_3$  wurde eingehend in Flüssig- und Gasphase studiert. Zur Festlegung der günstigsten Arbeitsbedingungen wurde der Einfluss von Temperatur,  $HCl$ -Partialdruck, Verweilzeit, Olefin- und  $H_2O$ -Gehalt im Ausgangsmaterial studiert. In technischer Hinsicht wurde ein wesentlicher Fortschritt durch Anordnung des  $AlCl_3$  in einem mit Glasperlen (Raschigringe) gefüllten und mit Wasserdampf beheizbaren Kontaktrohr erzielt. Die bei der Isomerisierungsreaktion entstehenden  $AlCl_3$ -Doppelverbindungen mit grosser

katalytischer Wirkung überziehen die Glasperlen in dünner Haut und können nach dem Verlust ihrer Wirksamkeit durch eintretende Verharzung unten abgezogen werden. Durch diese Anordnung konnte ein  $\text{AlCl}_3$ -Verbrauch bezogen auf entstandenes i-Butan von 1 % erreicht werden. Durch Einschleusen von frischem  $\text{AlCl}_3$  lässt sich diese Arbeitsweise leicht kontinuierlich gestalten. Es wurden so Versuche in Flüssig- wie in Gasphase durchgeführt. Günstigste Arbeitstemperatur ist  $100^\circ$ . Die Versuche, die zur Zeit noch nicht abgeschlossen sind, beschäftigen sich im wesentlichen mit der Feststellung des günstigsten  $\text{HCl}$ -Partialdrucks, der Belastbarkeit und mit der für den  $\text{AlCl}_3$ -Verbrauch günstigsten Grösse des Kontaktraumes. Die Gasphasenapparatur in Leuna lief ohne Störungen über Monate, während beim Arbeiten in flüssiger Phase noch einige rein apparative Mängel zu beheben sind. Zum Einleiten der Reaktion ist es günstig, um die Bildung der Aluminiumchlorid-Doppelverbindung rasch von statten gehen zu lassen, mit olefinhaltigem Gas anzufahren. Das Rohbutan wurde früher durch Behandlung mit Schwefelsäure völlig getrocknet, später hat sich aber die Anwesenheit einer Spur Wasser wohl infolge Bildung von Chlorwasserstoff als günstig erwiesen; der  $\text{HCl}$ -Partialdruck beträgt ca 10-20 %.

In der Gasphase wird bei 7-15 Atm. und bei ca  $100^\circ$  gearbeitet. Die Raum-Zeitausbeuten betragen 0,25, der Umsatz 40-50% und die Ausbeute an i-Butan erreicht 90-95 %. Die Belastbarkeit ist bei höheren Drucken besser. Das Reaktionsrohr bestand aus Eisen; Korrosion wurde nicht beobachtet. Länge des Rohres 2 m, Durchmesser 45 mm. Grösse des Kontaktraumes muss noch untersucht werden, da Kontakt bisher noch nicht vollständig ausgenutzt war. (Kontaktschlamm zeigte noch Wirksamkeit.)

In Leuna ist eine halbtechnische Apparatur mit 40 kg Butan Durchsatz pro Stunde im Bau.

Zum Unterschied zur Wolframsulfid-Isomerisation ent-



300000028

Isomer names  
Jeans  
Kilms - 2

stehen beim Arbeiten mit Aluminiumchlorid keine KW mit 0-2 C-Atomen. Die durch Spaltung des Isobutans entstehenden Propanmengen betragen ca 5% des Einsatzes, daneben bilden sich hochsiedende isomere KW. (ca 3% vom Einsatz).

Hantze berichtet über die in Oppau durchgeführten Isomerisierungsversuche. Es wurden nur Autklavenversuche gefahren, die Ergebnisse gehen nicht über die von Leuna erzielten hinaus. Der Aluminiumchloridverbrauch liegt bei diesen Versuchen nicht unter 5%.

Ringer fragt, ob ausser Butan auch schon andere KW zur Isomerisierung herangezogen wurden. Vor allem ist festzustellen, bei welcher Molekülgrösse des n-Paraffins die Grenze der Isomerisierbarkeit liegt. Die Amerikaner arbeiten auf diesem Gebiet im Hinblick auf Fliegerbenzin. Es sollte auch bei uns die Isomerisierung von Pentan, Hexan und Heptan untersucht werden, da diese Frage für uns von Bedeutung werden kann, wenn unsere Interessen auf das Ölgebiet gehen. Wichtig ist auch die Frage der Isomerisierung der niedrig siedenden Fraktionen des Fischerbenzins.

Bähr berichtet in diesem Zusammenhang über Versuche, die in den Hochdruckversuchen an Fischerfraktionen mit Wolframsulfid bei 400° durchgeführt wurden, mit dem Ziel die Oktanzahlen zu verbessern. Die Spaltung nimmt bei den höheren KW zu, am schlechtesten waren Fischerfraktionen, die von 150-180° sieden, zu verarbeiten.

Pohl weist darauf hin, dass die Aktivität des Aluminiumchlorids durch geringe Zusätze (z.B. Siliciumtetrachlorid) gesteigert werden kann.

Zusammenfassend stellt Ringer fest, dass die Isomerisierung mit Wolframsulfidkontakten technisch reif ist, es sollen aber die

300000030

*more for sub 2*

Versuche in Richtung der Verwendung niedrigerer Drucke, die nach den bisherigen Arbeiten als aussichtsreich anzusehen sind, ausgebaut werden. Als Ausbeuten kann man mit 85 % rechnen.

Die Isomerisierungsversuche mit Aluminiumchlorid sind im Kleinen so weit, dass man beim Butan gute Isomerisierung erreicht, wobei die Ausbeuten anscheinend etwas höher liegen als beim Wolframsulfid. Die Schlammverluste an Aluminiumchlorid, die heute schon bei ca 1 % liegen, werden für die Kalkulation des Verfahrens nicht entscheidend sein. Da auch dieses Verfahren in Leuna in halbtechnischem Maßstab geprüft werden soll, können die beiden Verfahren in Bälde miteinander verglichen werden. Oppau setzt die Autoklavenversuche weiter fort, sodass hier keine Doppelarbeit geleistet wird.

Als Nebenproblem soll die Isomerisierung von Pentan und Hexan verfolgt werden. Die Patentlage sollte sowohl für Deutschland, wie auch für Europa untersucht werden.

## II.

Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen.I. Versuche Oppau.

Dr. Conrad berichtet über den Stand der Oppauer Arbeiten auf dem Gebiet der Dehydrierung von Butan:

Der in der KW-Besprechung in Leuna am 14./15.12.1939 beschriebene hochaktive Dehydrierungskontakt gab mit n-Butan, wie damals schon angegeben, folgende Werte:

<u>Belastung</u>	<u>Periode</u>	<u>Umsatz</u>	<u>Ausbeute</u>	<u>Versuchsgröße</u>
500 fach	8 Std.	40 %	90 %	0,5 l
1000	5	33	90	0,5
1000	8	30	90-94	1

Den Angaben lagen Stockanalysen des Analytischen Labors Oppau zugrunde.

Der Kontakt konnte 44 mal ohne merkliches Abklingen reaktiviert werden.

Bei der Belastung 1:500 fällt dabei ein Butan-Butylen-Gemisch für eine etwaige Alkylierung an, das etwa 45 %  $C_4H_8$  enthält. Die Angaben konnten bei einem Besuch von Dr. Rudorfer in Leuna experimentell bestätigt werden (vgl. Niederschrift vom 29.1.1940).

Da dieser hochaktive jedoch hinsichtlich Härte, Abriebfestigkeit und Schleusfähigkeit für eine technische Verwendung nicht genügte, wurde versucht, einen Kontakt in der von Leuna gewünschten Kugelform herzustellen und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

300000033

B.A.G. - Target

2171

-30/4.3

Eine Tränkung von Kugeln aus aktiver Tonerde, die Dr. Stöwener hergestellt hatte und die sehr hart waren, führte nur zu sehr wenig aktiven Kontakten. Durch Herstellung einer Paste aus der reaktionsfähigen Tonerde von Dr. Stöwener und Chromverbindungen und Verformung dieser Paste zu Kugeln und geeignete Trocknung wurde ein Kontakt erhalten, der in der gewünschten Kugelform grosse Härte und ausreichende Aktivität vereinigte. Die katalytische Wirksamkeit erreicht annähernd diejenige des früheren Kontaktes der gleichen Korngrösse. Besonders geeignet ist dieser Kontakt für die katalytische Dehydrierung von Isobutan, wo er höhere Umsätze gibt. Es wurden folgende Werte erhalten, denen technische Analysen zugrunde liegen:

	Belastung	Periode	% C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Umsatz (ungefähr)	Ausbeute
n-Butan	500	8 Std.	26-21	30-35	(90)
	500	4	25	35-40	(90)
Isobutan	500	8	25	35-40	(90)
	500	4	29	45	

Reaktionstemperatur: ca 530°C.

Bei der D hydrierung von Propan wurde mit dem hochaktiven Kontakt folgendes Ergebnis erhalten (Stoßanalysen):

			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
500	8 Std.	20.5	31	88	
500	8	24.5	43	83	
1000	7	17.0	24	90	

Reaktionstemperatur: ca 560°C.

Im Anschluss an das Referat von Dr. Conrad wird die Frage der Lieferbarkeit von <sup>dem</sup> ~~1 kg~~ des hochaktiven Oppauer Kontaktes in Kugel-

form besprochen. Da die Oppauer Anlage noch nicht fertig ist, soll Dr. Stöwener die Paste in der Leunaer Apparatur auf Kugeln verarbeiten.

## II. Versuche Leuna.

Über die Versuche von Leuna zur Dehydrierung von n- und i-Butan im Labor- und halbertechnischen Maßstab berichtet Herr Dr. Strätz, Merseburg:

### a. Dehydrierung von n-Butan:

Die Dehydrierung von n  $C_4H_{10}$  ist gegenwärtig etwas in den Hintergrund getreten, da geplant ist, für die Herstellung von Fliegerbenzin über die Alkylierung das n  $C_4H_{10}$  zu isomerisieren und das i  $C_4H_{10}$  zu dehydrieren.

#### 1. Laborversuche.

Zur Dehydrierung von n  $C_4H_{10}$  werden aktive Tonerden, die mit Cr aktiviert sind, benutzt. Die untersuchten Kontakte sind im wesentlichen dieselben, die zur Dehydrierung von i  $C_4H_{10}$  in Frage kommen. Durch Tränken der Stöwener Tonerden mit  $K_2Cr_2O_7$  konnten hochaktive Kontakte hergestellt werden. Jedoch zeigen die alkalisierten Kontakte ein stärkeres Abklingen und sind zum Schleusen wahrscheinlich nicht genügend fest.

Das Abklingen kann durch Temperatursteigerung kompensiert werden; jedoch fällt bei  $580-590^\circ$  die Ausbeute bis auf 80 %.

300000035

BAG Target 10

2171

-30

*Handwritten signature/initials*

Kontakt	Bel.	Temp.	Laufzeit	Period. Länge	Umsatz	Ausbeute	% C auf Kontakt	% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
K 140		530°	80	8	30,0	90 %	3,6 %	0,41
(Opp. Kontakt)	500	530°	200	8	10,0		2,6 %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> O 4,8% 2-2,5		590°	720	8	35,0-40%	80 %	5,0 %	0,57
K 2230	1000	510	72	8	25,0	90-92 %	5,2	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> O 4-5% 2-2,5		525°	416	8	12,6	90 %	4,5	0,22

## 2. Halbtechnische Versuche.

In einem 25 l Kontaktrohr wurde die Dehydrierung von n C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mit Kontakt Lu 235 in bewegtem System studiert. Über 200 Stunden Versuchszeit wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Belastung	Temperatur			Umsatz	Ausbeute	R Z A Raumzeitausbeute	Anhaltedauer d. Kt
	oben	mitte	unten				
560	500°	540	550°	22-24%	84-90%	0,260	5 Std.

Der Abrieb des Kontaktes war infolge der unregelmässigen Körnung (4-6 mm) und Oberfläche ca. 2-3 mal so gross wie bei kugelförmigem Kontakt. Brückenbildung trat nicht ein. Im wesentlichen wurden die Werte des Kleinversuches erreicht.

## H. Dehydrierung von 1 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

### 1. Laborversuche.

Die Untersuchung des in Leuna entwickelten Betriebskontaktes 1850 in Kugelform ist abgeschlossen. Der Kontakt zeichnet sich durch eine erhebliche mechanische Festigkeit und sehr hohe chem. Lebensfähigkeit aus, erreicht jedoch nicht die Aktivität der Stoewener Aktivtonerden.



Im Laufe der Kontaktentwicklung wurden die Stoewener Tonerden untersucht und der Einfluss der Alkalisierung studiert.

Kontakt	Bel.	Temp.	Laufzeit	Period. länge	Umsatz	Ausbeute	%C auf Kontakt	%C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
2230 (695a+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	1000	500°	8	8	27,0	93,3	4,4	0,21
	1000	505°	72	8	25,0	93,0	2,3	0,11
		550°	440	8	15,0	89,3	2,4	0,12

Die alkalisierten Kontakte mit Stoewener Tonerde sind bereits bei 500° hochaktiv, klingen jedoch verhältnismässig schnell ab. Spitzenwerte über 4 Stunden ergaben 35-40% Umsatz bei 550°C.

Ähnliche Ergebnisse brachten die in Leuna durch Fällung hergestellten aktiven Tonerden.

Kontakt	Temp.	Period. länge	Umsatz	Ausbeute	Bel.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> K <sub>2</sub> O 3-5% 2-2,5%	560°	2	40 %	95 %	1000
Nr. 5245		4	34 %	94 %	1000

Jedoch bereitet die Reproduktion der Kontakte noch Schwierigkeiten. Die Kontakte sind hart, können jedoch noch nicht in Kugelform gebracht werden.

Das Studium des Einflusses geringer Feuchtigkeitsmengen im Butan zeigte, dass 0,1 mol % H<sub>2</sub>O-Dampf noch keinerlei Einfluss auf die Dehydrierung ausübt. Höhere Feuchtigkeitsmengen erniedrigen die Kontaktaktivität.

## 2. Halbtechnische Versuche.

Im halbtechnischen Versuchsstadium kam der Kugelkontakt hinsichtlich

300000037

seiner Schleusbarkeit, Abriebfestigkeit und chem. Aktivität zur Untersuchung. Die Schleusbarkeit und Abriebfestigkeit des 6 mm Kontaktes erwiesen sich über 4 monatliche Versuchsdauer als gut. Der Abrieb im Einrohr-Ofen (52mm) beträgt pro Durchgang 0,06-0,08 vol %. Störungen durch Brückenbildung traten bei 6 mm Kugeln nicht ein.

Durch Verkürzung der Aufenthaltsdauer des Kontaktes von 6 Stunden auf 2 Stunden stieg der Umsatz um 20 %. Der C-Gehalt des ausge-tragenen Kontaktes sank von 18% auf 12% C. Regenerationsversuche ergaben den überraschenden Befund, dass ein nur teilweise reakti-vierter Kontakt noch die gleiche Aktivität besitzt. Ein C-Kern im Inneren der Kugel bis zu 4 % C bringt bei 2-3 stündiger Aufent-haltsdauer des Kontaktes im Ofen keinen Aktivitätsverlust. Der Um-satz bleibt gleich, während die C-Abscheidung zurückgeht.

Die partielle Reaktivierung bringt den Vorteil der geringeren  $C_4H_{10}$  - Zerspaltung und der verkürzten Reaktivierungszeit. Reakti-viert wird anfänglich mit Stickstoff von 1/2 % Sauerstoffgehalt, ansteigend bis zum Sauerstoffgehalt der Luft. Es ist beabsichtigt, zukünftig mit einem 2 % sauerstoffhaltigen Stickstoff ohne Verän-derung des  $O_2$ -Gehalts zu regenerieren.

### 3. Technische Anlage.

Zur Herstellung von Isooktan ist in Leuna eine Anlage von 19000 Tato im Bau. Vorerst soll in 3 Stufen, Dehydrierung, Polymerisation, Hydrierung gearbeitet werden.

Die Dehydrierung erfolgt in bewegten System mit dem Kugelkontakt bei 2-6 stündiger Aufenthaltsdauer. Die Reaktivierung des Kontaktes er-folgt kontinuierlich in einem besonderen Ofen. Eine technische Ver-suchsanlage (1,5 Tato) nach diesem Prinzip ist gegenwärtig in An-fahren.

Der geplante Betriebsofen besteht aus 8 Röhrenbündeln zu je 16

300000038

*Handwritten signature*

Stahlröhren die 5 m lang sind und einen Durchmesser von 52 mm besitzen und innen mit einer Kupfer-Manganlegierung ausgekleidet sind. Die Beheizung erfolgt mit Gas. Der Kontakt wird durch geeignete Trichter auf die Röhren verteilt, für das Ausschleusen ist ein mechanischer Antrieb vorgesehen, wobei jedes Rohr in eine Ausschleusskammer mündet (128 Kammern), sodass jedes einzelne Rohr für sich kontrolliert werden kann. Der Regenerationsofen ist oben als Kammer, unten als Röhrenofen ausgebildet.

#### Diskussion:

Dr. Conrad weist darauf hin, dass der Kontakt bisher 45 mal regeneriert werden konnte; wenn er in seiner Leistung nachlässt, kann er durch Erhitzen auf ca 700° wieder auf die alte Ausbaute gebracht werden.

Dr. Stöwener wirft die Frage auf, warum der Kontakt Kugelform haben muss. Er schlägt die Verwendung von gleichseitigen Cylindern oder von Raschigringen vor.

Dr. Rudorfer erwähnt die Wichtigkeit der Verweilzeit der Gase bei ihrer Überhitzung, die Differenzen zwischen den Ergebnissen von Oppau und Leuna seien wahrscheinlich auf Überhitzungen zurückzuführen. Bei n-Butan kann man bis auf ca 580° gehen.

Es folgt eine längere Diskussion über die Zuverlässigkeit der Analysenmethoden für die Auswertung der Versuchsergebnisse, wobei von Herrn Dr. Klein die Stockanalysen und Analysen mittels fraktionierter Kondensation angegriffen und die Zuverlässigkeit einer weiterentwickelten sog. Labormethode hervorgehoben wird. Es wird zugegeben, dass die Destillationsanalysen besondere Sorgfalt und Übung des Ausführenden verlangen, wenn sie zuverlässig sein sollen. Die Frage soll zwischen dem analytischen Labor Oppau und

Merseburg noch eingehender geklärt werden.

Dr. Conrad: Es wurde festgestellt, dass ein Kontakt nach 45 maliger Regenerierung wieder auf seine alte Leistungsfähigkeit gebracht werden konnte, wenn er bei erhöhter Temperatur ( $700^{\circ}\text{C}$ ) einmal gründlich durchregeneriert wurde.

Dr. Strätz: Bezüglich des Wassergehalts im Gas wurde beobachtet, dass ein solcher bis zur Höhe von 0,1 Vol % bei der Dehydrierung noch zulässig ist. Höherer Wassergehalt ist schädlich.

Über die Versuche mit Kontakt Lu 235 berichtet Herr Dr. Strätz, dass dieser bei einer Belastung von 1:500 bis 600 während 5 Stdn. mit n-Butan einen Umsatz von 22-24% bei einer Ausbeute von 85-90 % ergab.

Die Versuche von Dr. Conrad wurden im 50 ccm-Maßstab gemacht, grössere Versuche im 25 Liter-Maßstab sollen folgen.

Dr. Ringer: Im Vergleich zu den Resultaten der U.O.P., die im Röhrenbündelofen von ca 5 m Länge und etwa 50 mm Rohrdurchmesser durchgeführt wurden und bei einer Temperatur von  $560-600^{\circ}$  und einer Belastung von 1:1350 während 1 Stde einen Umsatz von 25-28% und eine Ausbeute von 91 % ergaben, ist festzustellen, dass unsere Resultate die Ergebnisse der U.O.P. mindestens erreichen. Es wird jedoch aus Gründen der Wärmeübertragung unsererseits eine wesentlich höhere Belastung als etwa 1:1000 für unzweckmässig gehalten. Desgl. ist die Dehydrierung und Kontaktregeneration im gleichen Rohr aus Materialgründen unvorteilhaft. U.O.P. wird das Arbeiten bei ruhendem Kontakt dem Arbeiten mittels Kontaktdurchschleusung wahrscheinlich wegen mangelnder Abriebfestigkeit des U.O.P. Kontakts vorgezogen haben.

Dr. Conrad gibt für die Dehydrierung von Propan folgende Zahlen:  
(Versuche mit hochaktivem Kontakt)

<u>Belastung</u>	<u>Dauer</u>	<u>Propylen im Gas</u>	<u>Umsatz</u>	<u>Ausbeute</u>
500	8 Stdn.	20,5% $C_3H_6$	31 %	88
500	8 "	24,5% "	43 %	83
1000	7 "	17,0% "	24 %	90

Dir. Dr. Pier:

Herstellung von Propylen hat besonderes Interesse für die Herstellung von Aromaten-Benzin. (Propylbenzol).

Dr. Herold:

wirft die Frage auf, was nach dem Kriege wichtiger sei, Dehydrierung + Alkylierung oder Herstellung von Aromaten-Benzin.

Dr. Ringer:

Man wird beide Wege verfolgen müssen, schon um die anfallenden Gase zweckmässig zu verwerten. Wie steht es mit der gleichzeitigen Dehydrierung von n-Butan und i-Butan?

Dr. Conrad:

Bei Versuchen an A Kohle liessen sich beide Kohlenwasserstoffe gut nebeneinander dehydrieren.

Dr. Strätz:

Bei Versuchen in Leuna mit einem Gemisch 75:25 i:n-Butan, fielen bei Belastung 1:1000 beide Olefine im obigen Verhältnis an.

Dr. Ringer

schlägt vor, n-Butan zuerst zu isomerisieren und dann das Gemisch der Dehydrierung zu unterwerfen, doch ist es nach Ansicht von Dr. Conrad besser von der Ausbeute her gesehen, zuerst die isomeren Butane zu trennen, da man das n-Butan, das nach

Dr. Pohl temperaturempfindlicher ist, dann vorsichtiger fahren kann.

Dr. Conrad

weist darauf hin, dass das Kohleverfahren an Propan entwickelt worden ist, doch sind die Ausbeuten nicht so gut wie bei den  $C_4$ -KW. Nach Dr. Ringer können durch katalytische Dehydrierung in 4 Gängen aus 1, kg Propan 0,88 kg Propylen erhalten werden, das durch Kupferwäsche auf 100 % iges Produkt verarbeitet werden kann. Nach Dr. Häuber gibt 1 kg Propan bei der thermischen Dehydrierung 31,4 Gew.% Äthylen und 33,8 Gew.% Propylen, doch lässt sich dieses Verhältnis bis auf 18,6 % Äthylen und 39,6% Propylen variieren. Auch mit dem Sauerstoffverfahren kann Propan in Propylen übergeführt werden (Dr. Klein).

Dr. Häuber

weist darauf hin, dass man bei der thermischen Spaltung auch bei ca 3 Atm. arbeiten kann, dies hat den Vorteil, dass man mit einem Druck durch den Ofen und die Kupferwäsche gehen kann, auch sind die Umsätze dabei höher. Das Gemisch aus Äthylen und Propylen ist dann leicht zu trennen.

Alkylierung.

Dr. Jannek berichtet über die im Ammonlabor. durchgeführten Arbeiten über die Alkylierung mit Hilfe von Schwefelsäure. Vorzugsweise wurde mit Isobutan und n-Butylen gearbeitet. Die anfänglichen Versuche, Isobutylen mit Isobutan zu alkylieren, gaben nur schlechte Ausbeuten und Produkte mit schlechten Oktanzahlen.

Die Versuche mit Isobutan und n-Butylen wurden drucklos gefahren bzw. unter dem Eigendruck der Kohlenwasserstoffe. Das Arbeiten in flüssiger Phase gibt bessere Ausbeuten und Produkte mit höheren Oktanzahlen. Das Mengenverhältnis zwischen Isobutan und n-Butylen wird zur Vermeidung der Polymerisation des Olefins so eingestellt, daß das Isoparaffin in großem Überschuß vorhanden ist, z.B. 10-20 zu 1. Als Katalysator bewährte sich mit sehr gutem Erfolg 96-97%ige Schwefelsäure, deren Konzentration aber im Verlauf der Alkylierung sinkt, sodaß es notwendig ist, einen Teil der Säure mit konz. Schwefelsäure oder mit rauchender Schwefelsäure oder mit Schwefeltrioxyd auf den optimalen Gehalt von 96-97% aufzukonzentrieren. Dabei hat sich gezeigt, daß die Aufkonzentrierung mit  $\text{SO}_3$  einer Aufkonzentrierung mittels rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorzuziehen ist, da bei Verwendung von  $\text{SO}_3$  die Oktanzahl des Alkylats erhalten bleibt bzw. sogar noch eine Steigerung derselben eintritt:

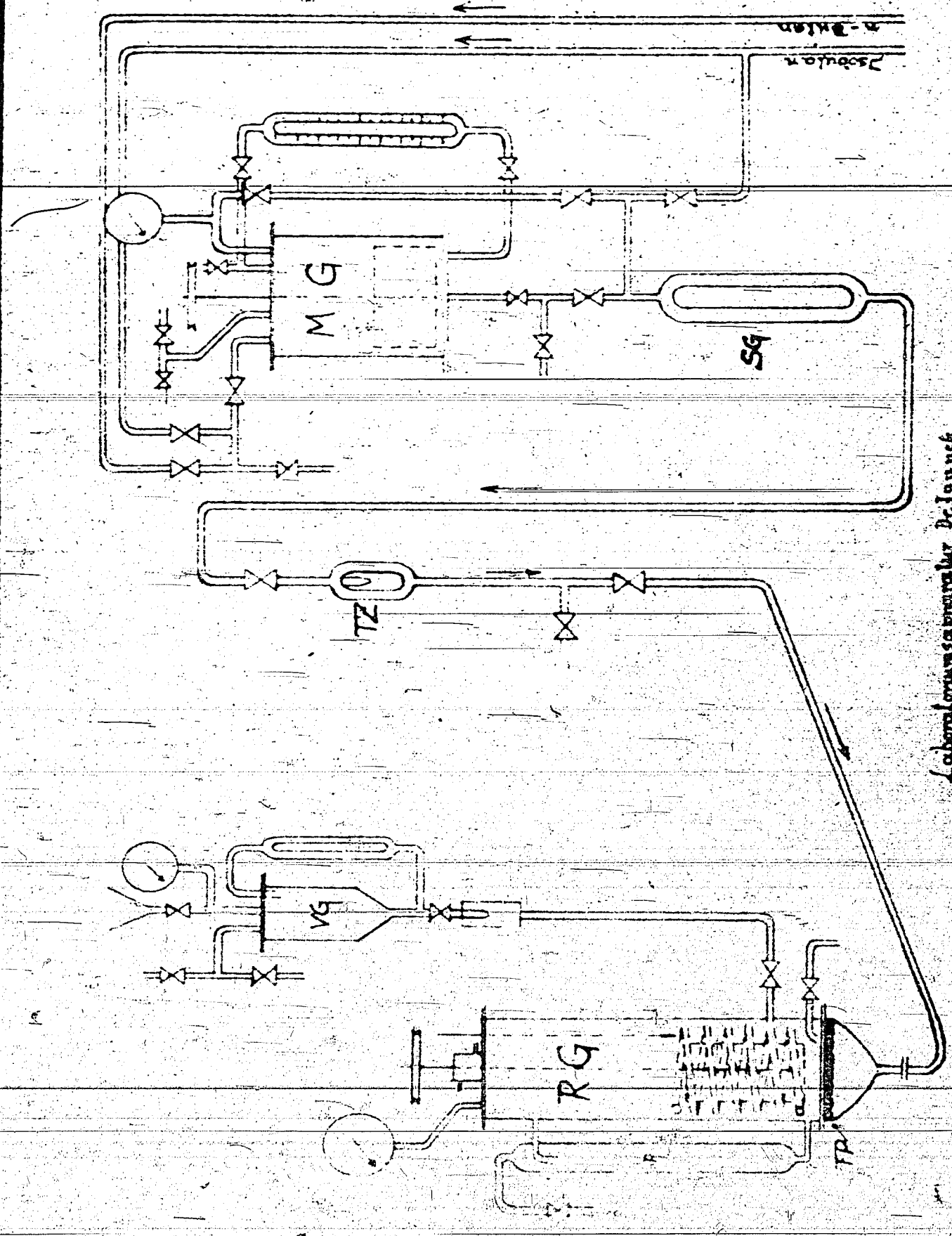
frische Schwefelsäure 98%	O.Z. 95
mit $\text{SO}_3$ aufgefrischt	97, allerdings etwas verringerte Ausbeute.

Bei der Alkylierung ist es wichtig, für eine gute Emulsionsbildung Sorge zu tragen, das Gemisch der Kohlenwasserstoffe muß in der Säure gut verteilt sein. Ein Zusatz von ca. 1% Emulphor erhöht z.B. die Laufzeit der Schwefelsäure um ca. 40% von 100 Stunden auf 140. Der Schwefelsäureverbrauch beträgt für 100 kg Alkylat 10 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei Verwendung von Emulphor nur 7 kg.

Besonders wichtig für die Durchführung der Alkylierung ist die Einhaltung des als günstig erkannten Temperaturbereiches von 0-2°. Am besten bewährte sich bei den Versuchen im Labor ein Durchsatzverhältnis von 110-130 ccm flüssigem Olefin pro Stunde für 600 ccm Schwefelsäure. Der bis 185° übergehende Anteil des Alkylats ist praktisch olefinfrei (Bromzahl unter 1) und hat einen Schwefelgehalt von kleiner

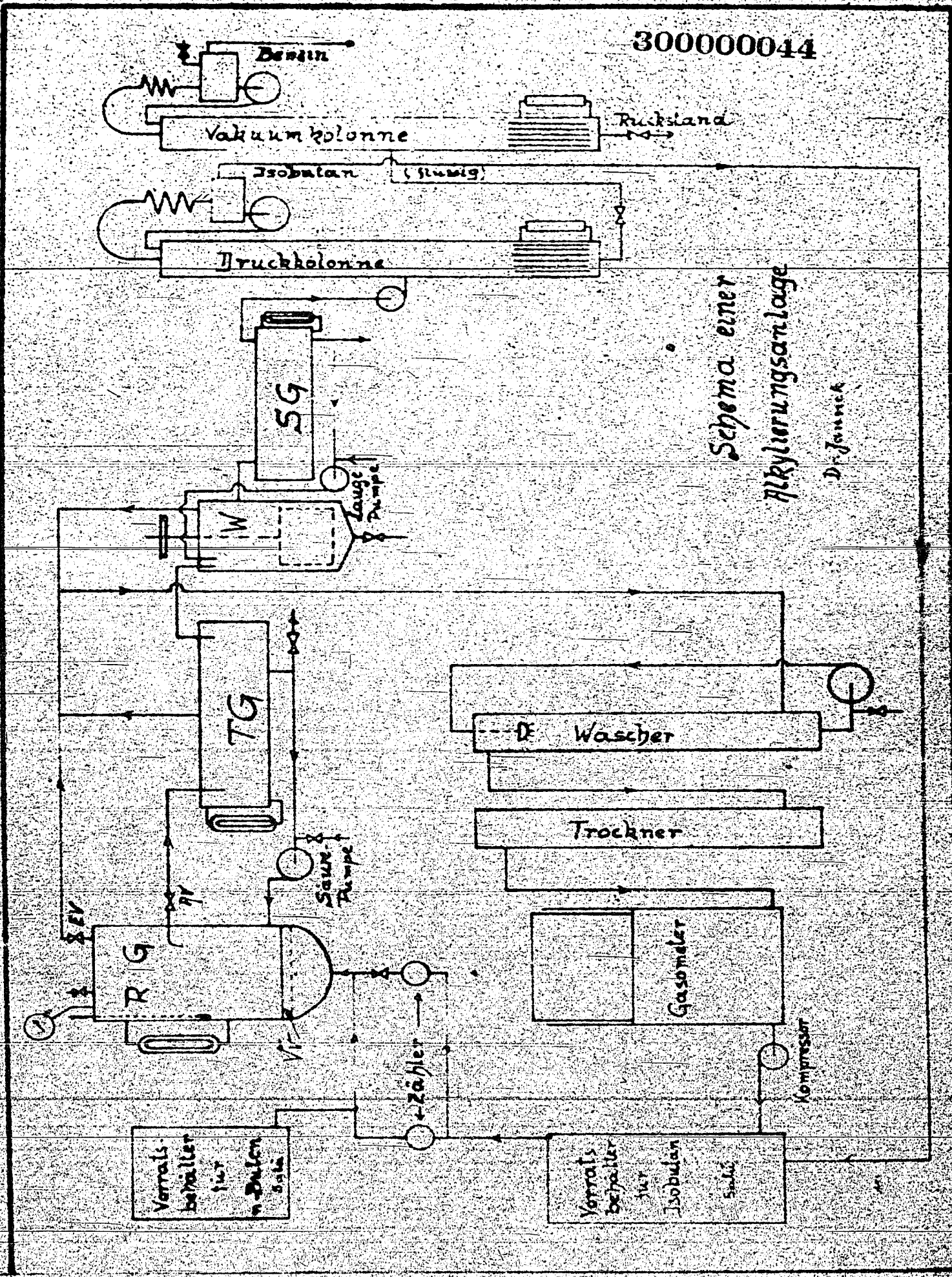


300000043



Laboratoriumsapparatur Dr. J. J. J. J.

300000044



Schema einer  
Alkylierungsanlage  
Dr. Jannick

als 0,01%. Die Motoroktanzahl ist 95. Nach der Siedeanalyse gehen über:

10% von 30-95°	
16	95-105 Motoroktanzahl 96,5
44	105-115 96,5
15	115-126 95,5

Die Alkylierungsbenzine haben eine sehr gute Bleiempfindlichkeit; 1 ccm Bleitetraäthyl pro Liter erhöht die Motoroktanzahl von 93,5 auf 107. Der über 185° übergehende Teil ist braun gefärbt und enthält hochsiedende Olefine.

Die im Labor ermittelten günstigsten Arbeitsbedingungen für die Alkylierung von Isobutan und n-Butylen sind:

96-97%ige Schwefelsäure, Bildung einer Emulsion Säure-Kohlenwasserstoffe, kontinuierliche Zuführung eines flüssigen Gemisches von Butan und Butylen im Verhältnis 5:1, Temperatur 0-2°, Druck 1,6-1,8 Ata. Durchsatz pro Liter Schwefelsäure und Stunde ca. 200 ccm flüssiges Olefin. Die im Labor verwendete Alkylierungsapparatur wurde durch eine Skizze veranschaulicht.

Eine halbtechnische Anlage für 50 l Schwefelsäure mit einer Leistung von 20 kg Alkylat/ Stunde, das sind 1/2 tato, ist in den Kokerrei D-Versuchen (Dr.Kuhn) im Bau.

Die Ausbeuten an Gesamtalkylat betragen mit frischer Schwefelsäure 169% ( auf eingesetztes Olefin bezogen), 86% des Alkylats sind bis 185° siedendes Benzin. Ein Mischgas von Dr.Conrad mit 47% Butylenen ließ sich glatt alkylieren, jedoch waren die Ausbeuten nur ca. 120% mit einem Benzinanteil von 80-90%.

Dr.Bähr berichtet, daß in den Hochdruckversuchen Lu 35 eine Apparatur im halbtechnischen Maßstab seit 3/4 Jahr in Betrieb ist. Es wurden n-Butylen mit Isobutan, Isobutylen mit Isobutan, Propylen mit Isobutan untersucht. Die Temperaturen betragen bei n-Butylen/Isobutan 0-5°, bei Isobutylen mit Isobutan ist die beste Temperatur bei -5°. Isobutylen ist bei der Alkylierung etwas empfindlicher als n-Butylen. Die Alkylierungsprodukte wurden zwischen 100 und 165° herausgeschnitten und haben Oktanzahlen von 91-92.

Die Ausbeuten betragen bei Isobutan + Isobutylen 190% ( bezogen auf Olefin), davon sieden

bis 165° 75-80%. Der Säureverbrauch ist 0,3 kg; bei Isobutan und n-Butylen 190-200%, davon 90% bis 165° siedend; Säureverbrauch 0,2 kg. Wegen des sehr hohen Säureverbrauches wurde diese Arbeitsweise aufgegeben. Bei der neuen Arbeitsweise ist das Reaktionsprodukt viel kürzer-

ré Zeit mit der Schwefelsäure in Berührung. Die Schwefelsäure wird mit dem Isobutan emulgiert und ein Gemisch von n-Butylen und Isobutan mit dieser Emulsion in einer Reaktionsstrecke zwischen 2 Pumpen zur Reaktion gebracht. Bei diesem Verfahren ist der Schwefelsäureverbrauch nur 0,1 kg /kg Alkylat. Auf 1 Gewichtsteil Olefin laufen in dieser Apparatur 20-30 kg Schwefelsäure um. Das umlaufende Isobutan beträgt bis zum 100fachen des Olefins; günstig ist etwa die 30-40fache Menge. Die Konzentration der Schwefelsäure muß auf einer bestimmten Höhe gehalten werden. Sinkt die Schwefelsäurekonzentration unter 90%, so wird der Säureverbrauch zu hoch.

Ein für die Alkylierung geeignetes 100%iges Butylen kann mit Hilfe des Chlorierungsverfahrens gewonnen werden.

Über die auf dem Alkylierungsgebiet in Leuna ausgeführten Arbeiten berichtet Dr. Pohl.

#### A. Laboratoriumsmäßig durchgeführte Versuche.

Diese Versuche wurden in Dreihalskolben und Autoklaven, die mit intensiver Rührung ausgestattet waren, durchgeführt. Als Olefin wurde n-Butylen, als Isoparaffin i-Butan verwendet. Als Katalysator diente 97-98%ige  $H_2SO_4$ .

Die wesentlichen Reaktionsbedingungen sind folgende:

1. Hohe i-Butankonzentration.

Die i-Butankonzentration bezogen auf die im Reaktionsraum befindlichen gesamten Kohlenwasserstoffe muß mindestens 60% sein. Günstiger sind Konzentrationen von 70-80%.

2. Gute Emulgierung von  $H_2SO_4$  und Kohlenwasserstoffe durch intensive Rührung.

3. Feinverteiltes Einbringen des Olefins in den Reaktionsraum, am besten durch vorheriges Auflösen in der mehrfachen Menge i-Butan.

4.  $H_2SO_4$ -Kohlenwasserstoffverhältnis im Reaktionsraum ungefähr 1:1.

5. Günstigste Reaktionstemperatur + 20°. Da keine große Temperaturabhängigkeit besteht, arbeitet man, des  $H_2SO_4$ -Verbrauches wegen, zweckmäßig bei Temperaturen um 0° C.

6. Erforderliche  $H_2SO_4$ -Konzentration 90-98%ig. (für den halbkontinuierlichen Betrieb erwies es sich als zweckmäßig, bei einer scheinbaren Konzentration von 90-92% zu arbeiten).

7. Über Raumzeitausbeuten können zurzeit noch keine genauen Angaben gemacht werden.

Ausbeute und Beschaffenheit eines bei  $-2^{\circ}$  im laboratoriumsmäßigen Maßstab hergestellten Alkylates

Ausbeute in % bez. auf einges. -n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Kolonnendestillation						Oktan- zahl Motor- methode
	Siedegeg.	$-98^{\circ}$	98-120 $^{\circ}$	120-170 $^{\circ}$	170 $^{\circ}$	Jodzahl	
260	80 $^{\circ}$	5,2%	80,8%	8,9%	5,1%	0,4	95,0

Eine befriedigende Erklärung für die hohen Alkylatausbeuten (theoretisch 204%) kann noch nicht gegeben werden.

Der Säureverbrauch.

In mehreren Dauerläufen (periodische Fahrweise, einmaliger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Einsatz) wurde der Säureverbrauch bestimmt. Es gelang, bei einer Versuchstemperatur von  $-2^{\circ}$  pro 1 kg 98%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 14-16 kg Alkylat zu gewinnen, bevor eine merkliche Verschlechterung der Alkylatausbeute sowie der Alkylatbeschaffenheit eintrat. Die ausgebaute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hatte eine scheinbare Konzentration von 87,3%, einen C-Gehalt von 4,3%.

Säureregeneration.

1. Diese Versuche wurden nach Vorschrift eines amerikanischen Patentes der Texas Co. durchgeführt. Hiernach wurde beispielsweise eine Säure mit einer scheinbaren Konzentration von 87,5% und einem C-Gehalt von 5,1% durch Zugabe von Wasser auf 50% verdünnt, dann 1 Stunde auf 120 $^{\circ}$  erwärmt. Dabei scheidet sich ein Säureteer ab, der die Hauptmenge des Kohlenstoffs enthält. Nach Abtrennen dieses Säureteers wird auf 98% aufkonzentriert. Der Kohlenstoffgehalt ist nun 0,3%, die Dichte 1,836. Die Ausbeute an regenerierter Säure, bezogen auf die zur Alkylierung eingesetzte Menge war 87,4%.

2. Der Säureverbrauch betrug bei Isobutylene im kontinuierlichen Betrieb (3 Monate) ca. 1 kg für 19 kg Alkylat, der Kohlenstoffgehalt der ausgebrauchten Säure war 3,8%, die Säurekonzentration 92% und die scheinbare Dichte 1,750. Für n-Butylene fehlt noch ein entsprechender Dauerversuch.

B. Versuche im kleintechnischen Maßstabe.

(Reaktionsraum 560 l Inhalt: tägliche Produktion 500-1000 kg Alkylat)

Bei der Konstruktion einer kleintechnischen Alkylieranlage wurde am Prinzip, die Emulgierung durch Rührung (Hoesch-Rührer) zu bewirken, festgehalten. Die erhebliche Wärmetönung der Alkylierungsreaktion wird durch innere Isobutanverdampfung abgeführt.

Ausbeute und Beschaffenheit zweier unter gleichen Bedingungen im kleintechnischen Maßstab hergestellter n-Butylen- und i-Butylen-Alkylate:

Olefin	Alkylatausbeute i. % bez. auf einges. Olefin	Kolonnendestillation				Oktanzahl Motormeth.	Bromzahl
		-98°	98-120°	120-170°	170°		
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	324	3,4%	87,4%	5,0%	4,2%	97	0,1
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	232	11,7%	69,7%	9,6%	9,0%	95	0,1

Der hauptsächlichste Unterschied der Alkylierung von i-Butylen gegenüber der Alkylierung von n-Butylen liegt in der komplexeren Natur der erhaltenen i-Butylenalkylate. Um den C<sub>8</sub>-Anteil (98-120° siedend) des i-Butylalkylats zu erhöhen, sind größere i-Butankonzentrationen erforderlich. Die tiefer und höher als C<sub>8</sub> siedenden Anteile des i-Butylenalkylats sind klopffester als die entsprechenden Anteile des n-Butylenalkohols.

C. Alkylierung in zwei Stufen.

Durch Dehydrierung von n-Butan erhält man ein n-Butylen n-Butan-Gemisch. Eine einfache Trennung durch Destillation oder selektive Lösung ist bisher noch nicht befriedigend gelungen. Man ist deshalb bei der Alkylierung von n-Butylen in einer Stufe gezwungen, das n-Butan mit in die Alkylierung zu fahren. Abgesehen von einer Verschlechterung der Alkylatausbeute und der Alkylatbeschaffenheit erfor-

dert dies anschließend eine sehr teure Destillation, in der das n-Butan von einem großen i-Butanüberschuß getrennt werden muß. Es wurde deshalb versucht, das in dem Gemisch von n-Butan und n-Butylen enthaltene n-Butylen durch Überführung in den sauren oder neutralen Butylschwefelsäureester in einer ersten Stufe von dem n-Butan zu trennen und dann in einer zweiten Stufe mit diesem Ester Isobutan unter Verwendung weiterer Schwefelsäure zu alkylieren. Dieser Weg ist grundsätzlich möglich; beide Stufen konnten durchgeführt werden. Es wurden nach diesem 2-Stufenverfahren Ausbeuten von 205-217% erzielt. Das Alkylat hatte folgendes Siedeverhalten:

-98°	6,9%
98-120°	75,4
120-170	11,5
170	6,2

Durch Arbeiten über den Dibutylschwefelsäureester wurde gleichzeitig eine Aufkonzentrierung der Schwefelsäure versucht, da bei der Alkylierung dieses Dibutylsulfats mit Isobutan 100%ige Schwefelsäure frei wird. Trotz der zunächst günstigen Ergebnisse wurde die 2-Stufen-Alkylierung vorläufig aufgegeben, da im kontinuierlichen Betrieb eine starke Abnahme der Absorptionskraft der Säure für das n-Butylen und damit ein hoher Säureverbrauch stattfand.

Nachfolgende in der Diskussion entworfenen Skizzen stellen die grundsätzliche Arbeitsweise der 2-Stufen-Alkylierung dar.

Zur grundsätzlichen Arbeitsweise: (vgl. Skizze)

Bei der Diester-Bildung wird das n-Butylen aus dem Gemisch mit n-Butan mittels 87%iger Schwefelsäure über den Monoester in den Diester übergeführt und kommt nach Passieren des Absitzgefäßes in die Alkylierungsstufe. Die Konzentration der 87%igen Schwefelsäure in der Diesterstufe sinkt, da sich ihr Wassergehalt in der vom Diester abgetrennten Säure anreichert, auf ca. 55%. In der Alkylierungsstufe da-

2171 -30/4.C

gegen steigt die Konzentration der Schwefelsäure entsprechend infolge Einbringens des Diesters, der einer 100%igen Schwefelsäure gleichzusetzen ist. Unter Ausnutzung dieser Konzentrationsverschiebung ergibt sich daher das Schema von Herold-Pohl für eine

Kontinuierliche Arbeitsweise: (vgl. Skizze)

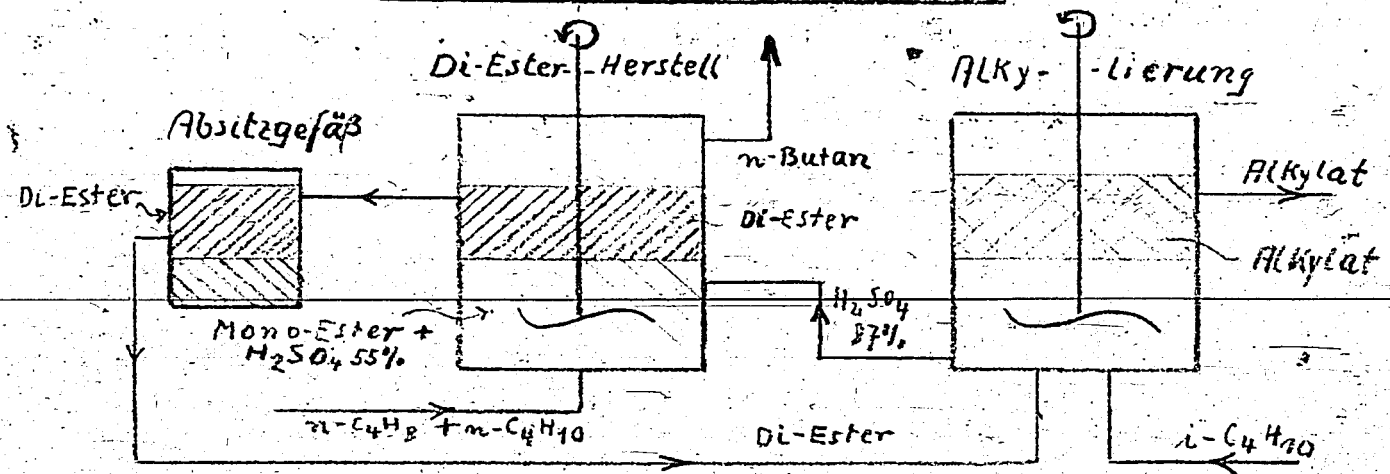
Hier wird in der Diesterstufe das Frischgas aus der Dehydrierung mit monoesterhaltiger Schwefelsäure in Diester umgewandelt. Das gesamte Reaktionsprodukt, also Diester, Monoester, Schwefelsäure und nicht umgesetztes n-Butylen + Restbutan gehen in den Absitzer, werden dort in Diester + Butan + Butylen und in Monoester +  $H_2SO_4$  (55%ig) zerlegt. Der Diester geht nach seiner Befreiung von Butan + Restbutylen im Abtreiber zur Alkylierung, das abgetriebene Restgas geht in die Monoester-Stufe zur Absorption des Restbutylens mit frischer Säure. Die im Absitzer abgetrennte 55%  $H_2SO_4$  + Monoester geht wieder in die Monoester-Stufe zurück und wird vor Eintritt in diese mittels konzentrierter Schwefelsäure aus der Alkylatstufe auf eine Konzentration von 87% gebracht. Das vom n-Butylen befreite n-Butan entweicht am Kopf der Monoester-Stufe und kann zur Dehydrierung zurückgehen.

Der Arbeitsweise steht hindernd entgegen, daß die Absorptionskraft der Schwefelsäure für n-Butylen stark nachläßt, und die Diester-Bildung bald zum Stillstand kommt.

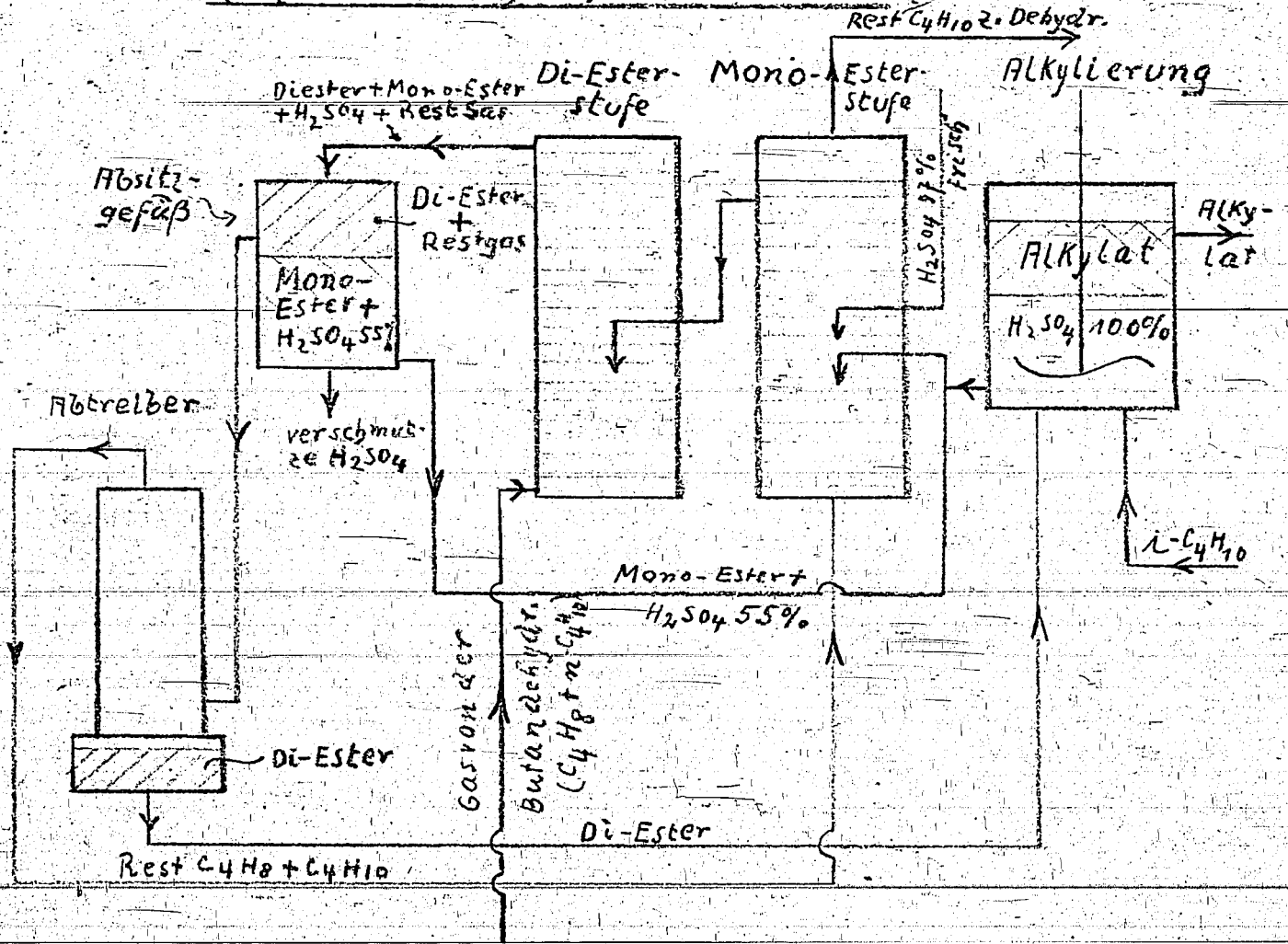


# Alkylierung nach dem 2-Stufenverfahren

## Grundsätzliche Arbeitsweise.



## Kontinuierliche Arbeitsweise



D. Alkylierung in Verbindung mit der Isomerisierung von n-Butan.

Ein weiterer Weg, die n-Butylen-n-Butan-Trennung sowie eine kostspielige Destillation von i-Butan und n-Butan zu umgehen, gibt die Isomerisierung von n-Butan. Nach erfolgter Isomerisierung und destillativer Trennung des i-Butan von n-Butan (wesentlich kleinere Destillation als die oben beschriebene) wurde nur noch i-Butan dehydriert. Das Gemisch i-Butylen-i-Butan ist ohne jeden weiteren Arbeitsgang direkt alkylierfähig. Ein weiterer Vorteil, den Weg über die Isomerisierung zu wählen, ist die vollkommene Unabhängigkeit des Rohstoffanfallverhältnisses von i-Butan zu n-Butan. Obiger Weg wurde in Leuna zuletzt vorwiegend verfolgt.

In der Diskussion fragt Dr. Hofeditz, ob der Zusatz von polymerisationsverhindernden Stoffen, wie  $\text{CuSO}_4$  zur Schwefelsäure (Shell) für den Ablauf der Alkylierung vorteilhaft sei, was Dr. Jannek verneint. Dr. Bähr berichtet über Versuche, die Absorption von Butylen in der Alkylierungsschwefelsäure durch Zusatz von  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$  u.ä. zu verbessern. Silbersulfat erhöht die Absorption des Butylens außerordentlich und ermöglicht die Verwendung von weniger konzentrierter Schwefelsäure, doch ist dies ohne Vorteil für die Alkylierung, da infolge der verwendeten niederen Säurekonzentration die Alkylierung nicht anspringt. Es wird auf Arbeiten von Leverkusen hingewiesen, wonach die Hydratation von Äthylen zu Äthylalkohol mit silbersulfathaltiger Schwefelsäure durchgeführt wurde.

Bezüglich der Verwendung anderer Kombinationen von Isoparaffin und Olefin zur Alkylierung erwähnt Dr. Kolb, daß die Alkylierung Isopentan und Propylen wohl ein Isooktan ergibt, das aber nur eine Oktanzahl von 72 hat. Dr. Jannek verweist auf die Alkylierung von Propylen mit Isobutan, die nach eigenen Versuchen bei einer theoretischen Aus-

beute von 238% folgende Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktions-  
temperatur gab:

bei + 10°	50%
20	80%
30	141, davon 95% Benzin mit O.Z.88
40	123

Dr. Klein fragt nach der Bedeutung von höheren Olefinen als  $C_4$  ( $C_5, C_6$ )  
für die Alkylierung.

Dr. Ringer erwähnt Arbeiten der Bataafschen, die bei der Alkylierung von  
Äthylen mit Isobutan mittels Aluminiumchlorid Ausbeuten von 270% bezogen  
auf Äthylen ergaben; davon waren 75% Hexane und 25% Oktane mit Oktan-  
zahl 92.

Dr. Ringer:

Unter der Annahme, daß wir vor die Frage gestellt werden, ein  
Isobutan-Butangemisch vom Verhältnis 1:1 zu verarbeiten, ergeben sich  
folgende Möglichkeiten, um hieraus maximale Mengen "Isooktan" herzustel-  
len.

I. Dreistufenverfahren bestehend aus:

1. Isomerisation von Butan zu Isobutan. Weg ist heute als  
praktisch gelöst zu bezeichnen. Ausbeute kann mit 90% angenommen werden  
bei guten Umsätzen.

2. Dehydrierung des Isobutans zum Isobutylene. Verfahren ver-  
läuft im wesentlichen wie die Dehydrierung von n-Butan. Es kann bei 25%  
Umsatz eine Ausbeute von 85% angenommen werden. Erwartet werden indes-  
sen 35-40% Umsatz und 90% Ausbeute. Die Dehydrierungsstufe ist zwar  
praktisch gelöst, verursacht aber die höchsten Kosten.

3. Alkylierung von Isobutylene mit Isobutan zeigt gegenüber  
der normalen Alkylierung (n-Butylene + Isobutan) keine grundsätzlichen  
Schwierigkeiten, liegt aber etwas ungünstiger als diese. Nach Leuna  
werden bei einer gleichen Gesamtausbeute von 97% bezogen auf eingesetz-

te  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe im Fall n-Butylen + Isobutan 300% Ausbeute (bezogen auf Olefin) und im Fall Isobutylen + Isobutan nur 230% Ausbeute (bezogen auf Olefin) erhalten. Im zweiten Fall ist die Natur des Benzins komplexer, Oktanzahl nur 92-95 gegenüber einer O.Z. 95-97 im Fall 1. Es weisen jedoch die unterhalb und oberhalb  $C_8$  siedenden Alkylatanteile im Falle II eine höhere Klopfestigkeit auf als bei dem aus n-Butylen + Isobutan erhaltenen Alkylat. Zwischen den beiden Wegen bestehen keine wesentlichen kostenmäßigen und praktischen Unterschiede.

II. Dehydrierung nur des n-Butananteils zu einem Gasgemisch mit 25-40% n-Butylen und Alkylierung des n-Butylens mit dem restlichen Isobutan.

Hier sind 2 Wege möglich:

a) sog. 2-Stufenverfahren über den Diester. Ein an sich sehr aussichtsreicher Weg, der jedoch an der Schwierigkeit bisher gescheitert ist, daß die Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure für das n-Butylen stark nachläßt.

b) Direkte Alkylierung des n-Butylen/n-Butangemisches, und Trennung des n-Butans vom Isobutan nach der Alkylierungsstufe. Die Schwierigkeit dieses Weges liegt darin, daß die Alkylierung in Anwesenheit von n-Butan schlechter geht. (Es können nur bis maximal 30% n-Butan im Kreislaufgas gelassen werden. Man muß außerdem eine Erhöhung der Destillationskapazität für n-Butan/Isobutanzerlegung mit in Kauf nehmen.)

Bezüglich der Bearbeitung der einzelnen Probleme wurde folgendes festgestellt:

Weg I (Isomerisation + Dehydrierung + Alkylierung) wird in Leuna bis zur technischen Reife entwickelt.

Weg IIa. (2-Stufenverfahren über Diester) ist in Leuna vorläufig zurückgestellt. Es wird von Herrn Dr. Wietzel zu entscheiden sein, ob und

wieweit es möglich ist, dieses Problem im Ammonlabor mitzubearbeiten, wobei jedoch hervorzuheben ist, daß weitere Versuche nur Zweck haben, wenn sie in halbtechnischem Maßstab fortgesetzt werden.

Weg IIb (Alkylierung in Gegenwart von n-Butan) wird von Herrn Dr. Jannek im Ammonlabor bearbeitet.

Daneben werden die Versuche zur Isomerisierung mittels Wolframsulfid bei Drucken von 50 at und darunter noch fortzusetzen sein. (Isomerisierung bei 200 at ist als praktisch gelöst zu betrachten).

Außerdem werden die halbtechnischen Versuche zur Isomerisierung mittels  $AlCl_3$  in Leuna fortgesetzt. (Autoklavenversuche in Oppau).

Zu untersuchen ist weiter das Problem der Alkylierung von Äthylen und Propylen mit Isobutan.

Dehydrierung von Isobutan/Butangemischen ist weiter zu verfolgen und zu prüfen, wie sich das Dehydrierungsgemisch bei der Alkylierung verhält.

Vorausgeschickt sei, daß unter Neohexan zwei isomere Körper verstanden werden, von denen der eine, das eigentliche Neohexan der Phillips Petroleum Co. (2,2-Dimethyl-Butan), durch thermische Alkylierung aus Isobutan + Äthylen erhalten wurde, während der andere, 2,3 Dimethyl-Butan, (von uns gleichfalls kurz als Neohexan bezeichnet) durch katalytische Alkylierung von Isobutan + Äthylen mittels Aluminiumhalogeniden erhalten wird.

2,2 Dimethylbutan

Siedepunkt: 49.7° C

O.Z.CFR Motor: 94

2,3 Dimethylbutan

Siedepunkt: 58,5°

O.Z. CFR Motor: 94

Dr. Jannek berichtet über die Versuche zur Herstellung von 2,3 Dimethylbutan im Ammoniaklaboratorium. Die Versuche wurden lediglich als Autoklavenversuche durchgeführt. Es wurde jeweils mit 500 ccm eines 20-25% Äthylen enthaltenden Isobutan-Äthylengemisches unter Verwendung von 10%  $AlCl_3$  gearbeitet. Druck 20 ata. Der Umsatz des Äthylens betrug 90-95%. Gegenüber einer theoretischen Ausbeute von 307% (bezogen auf Olefin) wurden Ausbeuten von 300-340% erhalten. Das  $AlCl_3$  konnte für mehrere Alkylierungen verwendet werden; noch nach siebenmaligem Gebrauch wurden noch Ausbeuten von ca. 290% erreicht. Senkt man die angewandte  $AlCl_3$ -Menge auf 6%, so werden nur noch 26% des Äthylens umgesetzt, bei 2%  $AlCl_3$  nur noch 16%.

Die Alkylierung erfordert lange Zeiten (20 Stunden bei Zimmertemperatur). Das Gesamtalkylat hat eine Oktanzahl von 92. Ca. 40% davon sind 2,3 Dimethylbutan, 65% sieden bis 100°. Bei der Alkylierung ist eine ziemliche Propanbildung zu beobachten.

Die Alkylierung läßt sich auch mit Komplexverbindungen von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen durchführen; nach siebenmaligem Gebrauch konnte noch kein Abfall der Leistung festgestellt werden. Bei Temperaturen von 200° verläuft die Reaktion in 3-4 Stunden vollständig, dabei werden bei einem Umsatz von 80-90% Ausbeuten von 250% erreicht.

In der letzten Zeit wurde mit Arbeiten begonnen, drucklos mit auf Trägern aufgebrachtem  $AlCl_3$  bei gewöhnlicher Temperatur zu

arbeiten. Während der Alkylierung steigt dabei die Temperatur von selbst auf 40-60°. Man erhält nach dieser Arbeitsweise ein sehr gutes Alkylierungsbenzin in guten Ausbeuten. Bestimmung des Umsatzes und der Oktanzahl fehlen noch.

Über die thermische Herstellung von Neohexan in Amerika  
wird zusammenfassend in einer Notiz des A.W.P., (Dr. Kolb) Leuna,  
wie folgt berichtet: (11.6.40)

In der Fachliteratur 1939/40<sup>1)</sup> wird über die Herstellung und Eigenschaften des 2,2-Dimethyl-Butans, genannt "Neohexan", berichtet. Über diese Veröffentlichungen hinaus sind der I.G. noch Berichte der Polyco zugegangen, die sich ganz oder zum Teil mit dem gleichen Gegenstand befassen.<sup>2)</sup> Dieser isoparaffinische Kohlenwasserstoff soll als Mischpartner für Fliegerbenzin insofern überragende Eigenschaften aufweisen, als er in Mischung mit Isooktan und gegebenenfalls auch mit Isopentan ohne Zusatz klopfwertmindernden straight-run Benzins die Erstellung hochklopfester Flieger-Benzine richtiger Siedelage zuläßt; mit Bleitetraäthyl-Zusatz sollen Klopfwerte bis etwa 0.Z. 115 erreicht werden.

Eigenschaften: (lt. lb)

Siedepunkt	49,7°C
Spez. Gewicht 20°	0,6494
Gefrierpunkt	- 98,2° C
Brechungsindex n <sup>20</sup> <sub>D</sub>	1,36887
Dampfdruck	9,5 lbs sq.in/100°F. 0,7 at bei 40°C
0.Z. (ASTM)	94

1) a "Phillips to make new Aviation Gasoline Ingredient from Natural and Refinery Gases" (aus Oil and Gas Journal v. 5.10.1939).

b "Thermal Alkylation and Neohexane" (Oberfell and F.E. Frey, Refiner and Natural Gasoline Manufacturer - Vol. 18, Nr. 11 (Nov. 39)).

2) Zusammenstellung von Veröffentlichungen und Polyco-Berichten (siehe A.N. Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck, Op., betr. Neohexan, vom 8.2.40 und 30.4.40).

Darstellung, Ausbeute.

Nach den Angaben der Phillips Petroleum Co. wird Neohexan durch thermische Alkylierung von Isobutan mit Äthylen bei etwa 500°C und 200-350 at gewonnen. Eine Kellogg-Schätzung (L.O.232 vom 22.11.38) für die Verarbeitung von je 2 140 kg Äthylen und Isobutan stündlich fußt auf diesen und nicht veröffentlichten Entwicklungsarbeiten der Phillips. Um die gleichlaufende Bildung von Polymer-Benzin-Anteilen außerhalb des Neohexan-Siedebereiches möglichst zurückzudrängen, wird mit dauerndem Isobutanüberschuß und intermittierender Äthylenzugabe (Phillips) oder unterteilter Äthylenzugabe an 15 Stellen des Alkylierungssofens (Kellogg) gearbeitet; nähere konstruktive Angaben fehlen.

Seit Anfang 1940 soll die Phillips eine Anlage für die Herstellung von Neohexan in Betrieb haben (1b); aufgrund letzter Mitteilungen 3) hat die U.O.P. die Rechte für die thermischen und katalytischen Verfahren der Phillips zur Herstellung von Motortreibstoffen aus Öl und Gasen - demnach also auch für Neohexan-erhalten.

Nach Angabe der Phillips (lt. 1b) führt die Alkylierung von  
 ——— 88,2 Gewichtsteilen Isobutan  
 und 11,5 " " Äthylen

- also erheblichem Äthylen-Unterschuß- bei Unterstellung der 100%igen Rückführung der nicht umgesetzten Anteile zu

	75,8 Gew.% Gesamtbenzin	
entsprechend	32,1 " " Neohexan 4).	
Es werden	44,8% des umgesetzten Isobutans	
und	20,2% " " Äthylens	

in Neohexan übergeführt.

Aus der schon genannten Kellogg-Schätzung für die Verarbeitung von je 2 140 kg/h Äthylen und Isobutan ergeben sich folgende Ausbeutezahlen: 4)

	79,4 Gew.% Gesamtbenzin	
entsprechend	39,7 " " Neohexan	
	6,8 " " Heizöl	
wobei	86,2 " " Gesamtausbeute flüssig	
und	53,5 " " des umgesetzten Isobutans	
	25,8 " " " " Äthylens	

in Neohexan übergeführt werden.

3) Petroleum-Times 43 vom 6.4.40, Seite 306

4) Detaillierte Auswertungen finden sich in den unter 2) genannten A.N. Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck



Auf Grund der amerikanischen Angaben wurde von Leuna eine eine Gestehkostenrechnung für Neohexan durchgeführt, aus der hervorgeht, daß, abgesehen von der schlechten Rohstoffausnutzung, die die Anwendbarkeit des thermischen Verfahrens für deutsche Verhältnisse von vornherein ausschließt, auch von der wirtschaftlichen Seite kein Anreiz zur Ausübung des Verfahrens vorliegt, da die Gestehkosten für Neohexan auch unter Annahme günstigster Verhältnisse gleich oder über den Gestehkosten von T 52 liegen.

Über Versuche von Leuna zur Neohexanherstellung berichtet Herr Dr. Kolb:  
Orientierende Versuche im geraden Durchgang bei 700 at über Kontakt 5058.

Ausgangsmaterial Gew. %		Belastg. kg/l Kon- takt/h	Temp. °C	Benz./Durchgg. Gew. %		Ausbeute % d. Theorie	Neo-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Geh. hex- an (45- 55°) Gew. % im Flüs- sigan- fall		
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			gefd.	theoret.		Eing.	Ausg.	gas
95%									
94,2	5,8	1,10	500	11,9	17,8	67	18,5	11,1	0,7
94,5	5,5	1,10	490	11,6	16,9	68	18,3	10,6	0,9
95,0	5,0	2,21	480	7,9	15,3	52	23,4	9,9	1,2
98,0	2,0	2,24	500	5,1	6,1	84	20,5	4,2	0,8

Die durch Feinfraktionierung aus den flüssigen Anfällen gewonnene Neohexanfraktion zeigte unraffiniert und unhydriert (Olefin-Gehalt ca. 4-8%) Klopffwerte von 92-94 (Motormethode) in ungefährer Übereinstimmung mit den Angaben der Phillips (O.Z. ASTM-Methode=94). Es konnte jedoch weder in Oppau noch in Leuna unter Versuchsbedingungen, die allerdings in verschiedenen Punkten von denen der Phillips und Kellogg abweichen, die dort genannte Neohexan-Ausbeute (42 Gew.% und mehr vom gesamten Benzin-Anfalls) erhalten werden.

#### Neohexan als Bestandteil von Flugbenzin.

Klopffwertbestimmungen von Neohexan (aus Versuchen in Me 907) in verbleiten Mischungen mit Isooktan und L II-Benzin bestätigten wohl dessen hohe Bleiempfindlichkeit; die Anforderungen an Flugbenzine hinsichtlich Siedeverhalten (höchstens 10% bis 70° siedend nach ASTM-Destillation) und der zwangsläufig davon abhän-

gige Dampfdruck erlauben jedoch nur begrenzte Zumischungen von Neohehexan ( Siedepunkt  $49,7^{\circ}$  S.P.) und erfordern die Herausnahme wesentlicher Mengen leichtsiedender Benzinanteile, besonders des klopffesten Isopentans<sup>5)</sup>. Ob unter diesen Umständen und für unsere Verhältnisse Neohehexan als Flugbenzin-Komponente wesentliche Vorteile bietet, erscheint daher sehr fraglich.

Benzingemisch	Vol. %	Bleitetra-	Oktan-	Dampf-	ASTM-Destillation	
Neo- Di-1000 L II Bi	II Bi	Äthylzu-	(Motoren-	druck	bis $70^{\circ}$ übergchend	
hexan OZ=96,5	OZ=	satz	methode)	at/ $37,8^{\circ}$		
-	40	60	0,09	96+1	ca. 0,35	ca. 6%
20	20	60	0,09	96,5	0,415	ca. 35%
25	25	50	0,027	92,0	ca. 0,45	ca. 38%

Herr Dr. Häuber berichtet über eigene Versuche zur thermischen Neohehexanherstellung bei 175 at Druck<sup>6)</sup>. Hierbei wurden aus Isobutan + Äthylen etwa 80% Benzin ( O.Z. = 78) erhalten, von dem 40% Neohehexan waren. (Rest 60% Benzin von der O-Z. = 72). Es wurden also in Neohehexan umgewandelt:

vom Isobutan: 53,5%

" Äthylen : 25,8%.

Zusammenfassend kann man über die Neohehexanherstellung folgendes sagen:

Unter den gegebenen Voraussetzungen ist die Möglichkeit und der Anreiz zu einer Herstellung von Neohehexan im großen und ganzen zu verneinen. Zweifellos dürften aber andere klopffeste Kohlenwasserstoffe als Zusatz zu Flugbenzinen, die hinsichtlich Verfügbarkeit und Preis der Rohmaterialien und deren Ausnutzung bei der Weiterverarbeitung Vorteile gegenüber dem Neohehexan bieten, von Interesse sein. So könnte das 2,3-Dimethylbutan (Siedepunkt  $58,5^{\circ}$ , O.Z. 94), das aus Isobutan + Äthylen mittels Aluminium-Halogeniden

5) siehe auch Oberfell und Frey (1b) Seite 113, Tabelle 8

6) Aktennotiz betr. Neohehexan, Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck v. 30.4.40

300000061

B.A.G Target 33

2171 -30/4.03

hergestellt werden kann<sup>7)</sup>, möglicherweise als aussichtsreichere Zuzusammensetzung zu Flugbenzin angesehen werden. Im gleichen Zusammenhang soll auf einen neuen Treibstoff der U.O.P. hingewiesen werden, das 2,2,3-Trimethylbutan (Tryptan), das eine Oktanzahl von 125 aufweisen soll<sup>8)</sup>. Z.Zt. ist allerdings noch nichts Näheres über Art und Umfang der Darstellung und Ausbeute bekannt.

7) Nach orientierenden Versuchen in Me 907; Vers.Op. siehe weiter vorn.

8) Engloff, Mech. Engng. Juli 39, Fuel 18 (1939) S. 257

V.

A r o m a t i s i e r u n g (Cyklisierung).

Herr Dr. Helms berichtet über die Arbeiten des Ammoniaklaboratoriums auf dem Gebiet der Cyklisierung:

Die Probleme der Aromatisierung sind in den letzten Jahren in Rußland und U.S.A. in mehreren Arbeiten behandelt worden; in U.S.A. wurden auf diesem Gebiet eine Reihe von Patenten erteilt.

Mit den Versuchen in Oppau sollten die für diesen Zweck brauchbar erscheinenden Kontakte studiert und im Hinblick auf Durchsatz, Umsatz etc. verbessert werden. Die ersten orientierenden Versuche wurden mit reinem n-Heptan durchgeführt. Es wurde bei gewöhnlichem Druck bei Temperaturen von ca. 500 gearbeitet. Als brauchbare Kontakte für die Aromatisierung kommen praktisch alle Oxyde der allgemeinen Formel  $Me_2O_3$  (mit Ausnahme von  $Al_2O_3$ ) entweder für sich oder auf Tonerde als Träger in Frage. Andere Träger als  $Al_2O_3$  ( $SiO_2$ , Bimsstein u.a.) bewährten sich nicht. Besonderes Interesse bietet  $Cr_2O_3$  als Aromatisierungskontakt. Nach der Art der Herstellung ließen sich die Kontakte in 3 Gruppen einteilen:

- 1) Tränkkontakte mit  $Al_2O_3$  als Grundlage und Tränkungen mit Chromsäure oder deren  $NH_4$ -, Alkali-, Erdalkali-usw.-Salzen,
- 2) Fällkontakte, etwa zu  $Cr_2O_3$ ,  $Mo_2O_3$  oder aber z.B.  $Al_2O_3 + Cr_2O_3$  ~~gemeinsam~~,
- 3) ~~Anteilkontakte~~, die durch Mischen und Kneten der verschiedenen Bestandteile erhalten wurden, etwa  $Al_2O_3 + Cr_2O_3$  (ev.  $MgO$ ).

Aus 100 gr n-Heptan werden bei einem Durchsatz von 0,2 erhalten:

35 gr	Toluol
50	unverändertes n-Heptan
15	Gas und Ruß ( das Gas besteht zu 90% aus Wasserstoff).

Der Kontakt muß nach ca. 12 Stunden regeneriert werden; die Regenerationstemperatur beträgt  $700^\circ$ .

Bei Versuchen mit einer zwischen  $90$  und  $160^\circ C$  siedenden Benzinfraktion der Ruhrchemie (Oktananzahl 0) wurde in länger dauernden Versuchen ( Dauer 30 Tage) eine Erhöhung der Oktananzahl auf 45 erreicht. Der Aromatengehalt ist in den höher siedenden Fraktionen des Produkts größer, woraus angenommen werden kann, daß

300000063

BAG

Tages 35

2171

30/4.13

die höheren Paraffine leichter cyklisieren. Die näheren Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuchsbedingungen	n-Heptan	Benzin der Ruhrchemie
Siedebereich	98°	90° - 160°
Dichte	0.685	0.695
Oktananzahl	+0	+0
Durchsatz f. 100 cm <sup>3</sup> Kontakt	~ 20 cm <sup>3</sup> /St.	~ 20 cm <sup>3</sup> /St.
Umsatz	Aus 100 g Heptan 35 g Toluol, 50 g Heptan. 15 g wurden in Gas und Ruß um- gewandelt.	Aus 100 g Benzin der Ruhrchemie wurden ~ 35 g Aromaten, 45 g nicht umges. Produkt, 20 g Abgas und Ruß erhalten.
Kontakt	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , getränktes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> usw.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gefällt, getr. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Dauer der Versuche	etwa 8 Tage	etwa 30 Tage
Zeitdauer bis zur Regeneration	" 12 Stunden	" 12 Stunden
Regenerationstem- peratur	< 700°	< 700°
Dichte des Reaktions- produktes	~ 0,745	0,745-0,755
Gaszusammensetzung	~ 90% H <sub>2</sub>	60% H <sub>2</sub> , 15% Olef., 25% Paraff.
Oktananzahl des Reaktions- produktes	~ 40,0	~ 45 C <sub>2,5</sub> -C <sub>3,0</sub>

Zu obiger Tabelle ist zu bemerken, daß die angegebenen Werte für den Aromatengehalt den jeweiligen Tages- bzw. Wochen- oder Monatsdurchschnitt darstellen. Anfangs ist die Aromatenausbeute und der Umsatz bedeutend günstiger, insbesondere in der ersten halben Stunde.

Nach Ringer liegen die Zahlen der Shell wesentlich günstiger:

Mit Chrom-Molybdän-Oxyd wurden im 1 Liter-Ofen aus V<sub>2</sub>A-Stahl aus Heptan bei 480-500°, Druck 5 atm, und einem Durchsatz von 0,4 Ausbeuten von 80-90% erhalten, davon waren 85% Aromaten (bei einmaligem Durchsatz!).

Helms bestätigt, daß die Ausbeuten beim Arbeiten unter Druck höher liegen.

Nach Conrad geben die hochaktiven Dehydrierungskontakte bei einem Durchsatz von 0,4 ca. 85% Aromaten.

Herold erwähnt das Verfahren der Ruhrchemie. Dieses arbeitet in 2 Stufen; in der ersten Stufe wird drucklos dehydriert und dann in der 2. Stufe bei 30-40 atm cyclisiert.

Stöwener weist darauf hin, daß alkalifreie Kontakte hohe Aromatenausbeuten geben.

Peters berichtet von Aromatisierungsversuchen unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas. Hierbei gab Kontakt 3510 (Mg-Zn-molybdat) bei 0.15 Durchsatz sehr gute Ergebnisse (Temperatur 470°); die Konzentration an Aromaten beträgt anfangs 90%, sie klingt aber nach 20 Stunden Fahrzeit auf 30% ab. Sehr aktive Kontakte sind die Kohlekontakte, sie sind aber nicht regenerationsfähig, z.B.:

Kontakt 7019 (A-Kohle mit Vanadium-Chrom, bester Kontakt, jedoch nicht regenerierbar)

8 Betriebsstunden	78% Aromaten aus Heptan
-------------------	-------------------------

Kontakt 3510

4 Betriebsstunden	65,5	"
-------------------	------	---

Wird in dem Kontakt 3510 das Zink durch Cadmium ersetzt, dann werden die Kontakte hinsichtlich der Aromatisierungsfähigkeit besser, sie halten aber nicht, da das Cadmium "ausläuft". Der Kontakt 7019 liefert in der ersten halben Stunde bei der Dehydrierung von Heptan reines Toluol (Temperatur 460°).

Conrad weist darauf hin, daß Wasserstoff die A-Kohle bei der Dehydrierung verdirbt.

Nach Peters geht die Aromatisierung beim Übergang von Heptan zu Benzin sehr viel schlechter.

## VI.

P o l y m e r b e n z i n .

Über die Oppauer Arbeiten zur Herstellung von Polymerbenzin berichtet Haubach, daß das Hauptproblem bei der Übertragung in den großtechnischen Maßstab in der reibungslosen Abführung der überschüssigen Reaktionswärme liegt. Es werden z.B. beim Umsatz eines 42% Olefine enthaltenden Gasols je kg Benzin 265 WE gebildet. D.h. es würde die Temperatur im Ofen von 180° (Eingangstemperatur) ohne Kühlmaßnahmen um ca. 150°C auf 330° ansteigen. Bei dieser Temperatur von ca. 330° werden aber alle Polymerisationskontakte unwirksam, die Grenze liegt bei ca. 220-230°.

In der bei 30 atm arbeitenden Mitteldruckanlage in Ruhland werden die Gase zwischen den Kontaktöfen in Röhrenkühlern, in denen Öl als Kühlmittel umläuft, heruntergekühlt. Auf diese Weise kann für jeden Ofen die Eintrittstemperatur so eingestellt werden, daß am Austritt aus dem Ofen 220° herrschen. Bei der Hochdruckanlage (200 atm) wird die Reaktionswärme mittels Luft, die außen am Ofenmantel in raschem Strom vorbeistreicht, abgeführt; die Luft erwärmt sich dabei auf ca. 100°. Die Hochdrucköfen haben 200 mm Innendurchmesser und enthalten eine 6,4 m hohe Kontaktschicht. Der Versuch hat gezeigt, daß diese Art der Wärmeabführung, über die bis jetzt praktische Erfahrungen nicht vorlagen und die auch der Rechnung nicht zugänglich war, den beabsichtigten Zweck vollständig erfüllte. Die Öfen waren mittels Luftkühlung auf der gewünschten Kontakttemperatur zu halten. In einigen von U.O.P. gebauten Hochdruckanlagen werden als Kontaktöfen Röhrenbündelöfen verwendet, die von einem Wassermantel umgeben sind. Dasselbe Prinzip wird bei der Isooktananlage, allerdings nur für 20 atm, in Leuna angewendet.

Die Mitteldruckanlage, die für einen Tagesdurchsatz von 85 t Gasol konstruiert ist, wurde am 9. Januar 1940 angefahren und läuft seitdem reibungslos. Die Anlage erfüllt sowohl in chemischer als auch in apparativer Hinsicht die gestellten Anforderungen. Die Oppauer Versuche, die mit einem Tagesdurchsatz von 200 kg Gasol angefahren worden waren, konnten in jeder Hinsicht reproduziert werden. Als Kontakt dient Phosphorsäure auf Wasserdampf aktivierter Buchenholzkohle, das Schüttgewicht der Aktivkohle ist 150 g/L.

Bei einer Belastung von 300 g Gasol/ 1 Kontakt und Stunde beträgt die Olefinausbeute 85%. 88-90 Teile des Rohpolymerisats sieden bis 200°, die Research-Oktanzahl ist 94. Der Kontakt liefert bis zu seiner Verwerfung 110 kg Polymerisat pro Liter. Er wird nicht regeneriert.

Außer der Mitteldruckanlage wurde in Ruhland noch eine Hochdruckanlage für 15 tato Gasol aufgestellt. Auf Grund von Laboratoriumsversuchen ließen sich für die Polymerisation unter Anwendung höherer Drucke (200 atm) folgende Vorteile erwarten:

1) Die Bildung der oberhalb 200° siedenden Benzinbestandteile wird zurückgedrängt.

2) Der Kontakt kann höher belastet werden, und zwar auf etwa das 4-5fache der Belastbarkeit bei 30 atm.

3) Die Lebensdauer der Kontakte wird verbessert, sie beträgt ca. das 2fache des Mitteldruckverfahrens. Hinzu kommt noch als apparativer Vorteil, daß die Benzinabscheidung und die Kühlung zwischen den Öfen fortfällt, was geringere Baukosten und eine Vereinfachung der Anlage mit sich bringt.

Die Hochdruckanlage in Ruhland wurde am 19.4.40 angefahren und läuft seitdem ohne Störung. Auch beim Hochdruckverfahren konnten die mit 0,3 Liter Kontakt angestellten Laborversuche voll auf bestätigt werden. Die Ausbeuten liegen beim Hochdruckverfahren um 5% höher als bei der mit 30 atm arbeitenden Mitteldruckanlage.

Außer diesen beiden Anlagen in Ruhland ist noch eine weitere Hochdruckanlage auf der Zeche Viktoria in Rauxel im Bau.

Ein Vergleich mit den uns aus amerikanischen Veröffentlichungen bekannten Ergebnissen zeigt, daß unsere Resultate von den von U.O.P. angegebenen Werten für Olefinausbeute, Zusammensetzung des Polymerisats und Lebensdauer der Kontakte in keiner Weise abweichen.

Schütze berichtet über Arbeiten zur Herstellung und Verbesserung der Polymerisationskontakte:

Die Zielsetzung dieser Arbeiten war die Entwicklung von Kontakten, deren Lebensdauer die von Kohlekontakten übertrifft, und mit denen Produkte mit einem möglichst geringen Gehalt an über 200° siedenden Bestandteilen erzeugt werden konnten. Letzteres würde ganz allgemein eine Steigerung der Benzinausbeute und darüber



hinaus für die Hochdruckanlage eventuell den Fortfall der Destillation bedeuten. Die Versuche wurden bei 30 atm durchgeführt, da aus eigenen Arbeiten bekannt war, daß Kontakte, die bei 30 atm gut laufen, auch den Anforderungen bei 200 atm genügen.

Versuche in Oppau hatten ergeben, daß saures primäres Magnesiumphosphat, bei dem das Verhältnis von  $MgO: P_2O_5$  bei etwa 1:1,2 liegt, einen vorzüglichen Polymerisationskontakt darstellt. Jedoch zerfällt dieser Kontakt leicht während der Polymerisation und liefert - bei allerdings höchster Aktivität - ein schlechtes Benzin. Verwendet man Mischungen dieses Kontaktes mit Kieselgelpulver oder mit Kieselgur, so geht zwar die Aktivität des Kontakts zurück, die Qualität des Polymerisats wird aber bei noch durchaus guten Umsätzen besser. Es gehen beispielsweise vom Produkt bei der ASTM-Siedeanalyse statt 85 Teile 91-92 Teile bis  $200^\circ$  über. Derartige Kontakte liefern gegenüber den Aktivkohlekontakten um 5% besseres Benzin; sie sind aktiver und damit höher belastbar und zeigen vor allen Dingen eine wesentlich höhere Lebensdauer. Ein über 168 Tage gehender Dauerversuch gab bei 30 atm und einer durchschnittlichen Reaktionstemperatur von  $185^\circ$  90% Umsatz, 91,5 Teile bis  $200^\circ$  siedendes Benzin. Pro kg Kontakt wurden 850 kg Rohpolymerisat, bzw. auf den Liter Kontakt umgerechnet, 580 kg Rohpolymerisat erhalten, d.h. also auf das Volumen bezogen die 5fache, auf das Gewicht bezogen die doppelte Leistungsfähigkeit der Kohlekontakte. Der Gasol-durchsatz betrug pro Liter Kontakt 1400 kg (Olefingehalt 28,51%), die Belastung betrug pro Liter Kontakt und Stunde bis zu 470 g; sie kann wahrscheinlich bei Erhöhung der Temperatur über  $185^\circ$  hinaus noch wesentlich gesteigert werden. Der Kontakt besaß beim Einbau einen Zertrümmerungsdruck von 2 - 10  $kg/cm^2$ , nach dem Ausbau des in seiner Form vollkommen erhaltenen Kontaktes betrug der Zertrümmerungsdruck noch 1-2  $kg/cm^2$ . Dieser Wert erschien für die Hochdruckanlage noch nicht ausreichend; ein Zertrümmerungsdruck von 3  $kg/cm^2$ , der eine 8fache Sicherheit bieten würde, wurde daher angestrebt. Eine Verbesserung der Kontakthaltbarkeit wurde dadurch erzielt, daß bei der Herstellung einige Prozente Kohlenstoff als lösliche organische Verbindungen zugesetzt wurden, die dann bei der Wärmebehandlung des Kontaktes verkohlen. Es kann auch elementarer Kohlenstoff als Ruß oder Aktivkohlepulver zugesetzt werden. So wurden

Kontakte hergestellt; die nach 12tägiger Laufzeit noch Zertrümmerungsdrucke von über  $10 \text{ kg/cm}^2$  aufwiesen. Desgleichen ließ sich bei Calciumphosphatkontakten durch Kohlenstoffzusatz eine wesentliche Erhöhung der Haltbarkeit erzielen; nach Handversuchen gilt dasselbe auch für Cu-Pyrophosphatkontakte, während bei U.O.P.-Kontakten Kohlezusatz nach unseren Untersuchungen ohne Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften zu sein scheint. Die Versuche wurden auch auf saures primäres Ca-Phosphat mit gutem Erfolg ausgedehnt.

Das nunmehr in Angriff zu nehmende Problem ist die Ausarbeitung eines technischen Herstellungsverfahrens für diese Kontakte, ausgehend von technischem Magnesiumoxyd und Phosphorsäure. Nach den bisher in Oppau vorliegenden Erfahrungen hängt eine gute mechanische Dauerfestigkeit des Kontakts wesentlich von der Art der Darstellung und Abscheidung des Magnesiumphosphates ab.

In der anschließenden Diskussion faßt Ringer den derzeitigen Stand der Polymerbenzinherstellung dahin zusammen, daß die Arbeiten im wesentlichen abgeschlossen sind. Besonders hervorzuheben ist die reibungslose Überführung der Laborversuche in den großtechnischen Maßstab.

Auf die Anfrage von Ringer, ob der Klopfwert des erhaltenen Benzins vom Kontakt abhängt, erklärt Schütze, daß zwischen den Kohle- und den Phosphatkontakten keine großen Unterschiede bezüglich der Oktanzahlen beobachtet wurden.

Ringer weist darauf hin, daß bei der Polymerisation mittels Al-Silikat-Kontakten nach der Hydrierung des Polymerisats bessere Oktanzahlen erzielt werden. Die Kontaktarbeiten sollen daher auch im Hinblick auf den Klopfwert der erzeugten Produkte fortgeführt werden.

Hofeditz weist auf 2 Fragen hin, die für den Betrieb technischer Anlagen wichtig sind und daher geklärt werden sollten:

1) Ist die Anwesenheit von Amylen in den zu verarbeitenden Gasen schädlich? Bisher wurde angenommen, daß Amylen die Lebensdauer des Kontakts beeinträchtigt.

2) Wird Äthylen, wenn es in größeren Mengen vorliegt, in merklichen Mengen mitpolymerisiert und wie beeinflusst es gegebenenfalls die Qualität des Polymerisats? Das Problem ist für die Ver-

300000070

*J. H. Smith*  
*London*

300000071

B.A.G Target?

2171 -30/4 (3

arbeitung bestimmter Spaltgase von Interesse.

Herold bittet um Überlassung einer Probe des Magnesium-  
biphosphatkontaktes zwecks Prüfung auf seine Verwendbarkeit für die  
Isobutylene-Polymerisation.

Die Kohlenwasserstoff-Besprechung wird geschlossen.

gez. Hummel

gez. Hofeditz

300000073 *W*

B.A.G. Target

2171 -30/4.03

**Geheim!**

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als "Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Exemplar Nr. 9

Herrn Dr. Kuhn, Kohlen-D-Vers. z. K. *W*  
" Dr. Himmel z. K. ✓  
" Dr. Wietzel zum Vablich!

**P R O T O K O L L**

der

Besprechung über Gasverarbeitung  
in Ludwigshafen am 16./17. März 1942

Themen:

Butan-Dehydrierung

Butylen-Konzentrierung

Isomerisierung

Alkylierung

Polymerbenzin

Bitte zurück an  
Vorzimmer  
Dr. Wietzel

ABTEILUNG MINERALÖL

Berlin, August 1942

300000073

BAG Target

2171 -30/4.03

**Geheim!**

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Exemplar Nr. 9

Herrn Dr. Kubur, Kokerei-D-Vers. z. K. *ll*  
 " Dr. Hümmel z. K. ✓  
 " Dr. Wietzel zum Verbleib!

**PROTOKOLL**

der

Besprechung über Gasverarbeitung  
in Ludwigshafen am 16./17. März 1942

Themen:

- Butan-Dehydrierung
- Butylen-Konzentrierung
- Isomerisierung
- Alkylierung
- Polymerbenzin

Bitte zurück an  
Vorzimmer  
Dr. Wietzel

300000072

**Verteiler:**

- |                             |                  |
|-----------------------------|------------------|
| Direktor Dr. Müller-Cunradi | 1x               |
| Direktor Dr. von Staden     | 1x               |
| Direktor Dr. Schunk         | 1x               |
| Direktor Dr. Herold         | 5x               |
| Dr. Wietzel                 | 5x <sup>x)</sup> |
| Dr. F. Winkler              | 1x               |
| Hochdruckversuche           | 3x               |

ABTEILUNG MINERALÖL

Berlin, August 1942

x) 1 x Dr. Wietzel  
 1 x Dr. Cunrad  
 1 x Dr. Hümmel  
 1 x Dr. Klein  
 1 x Dr. Hagemann  
 z. Verbleib!  
 (o. auch "Einschreiben" 8.55)

300000074

B.A.G Targ t

2171

-30/4.73

Anwesenheitsliste

Leuna

Oppau

Hochdruckversuche

Abt. Mineralöl

Herold  
Käding  
Kaufmann  
Nowotny  
Pohl  
Weidmann

Blümel  
x Conrad  
Drexler(16.3.)  
Häuber  
x Hegelmann  
Hummel  
x Jannek  
x Klein  
Kreyer(17.3.)  
x Kuhn  
x Schulz  
Schütze  
x Wietzel  
Winkler

Bähr  
Corr  
Donath(16.3.)  
Free  
v. Finer  
Nonnenmacher(16.3.)  
Peters

Ringer  
Schellmann

300000075

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vornotiz zum Protokoll	1
Dehydrierung von i-Butan (Leuna) Stand der technischen Anlage	" 3
Dehydrierung von n-Butan (Leuna) Stand der Laboratoriumsversuche Stand der halbtechnischen Versuche Zusammensetzung des Dehydrierbutylens	" 3
Dehydrierung von n-Butan (Oppau)	" 5
Dehydrierung von n-Butan unter Gasumwälzung (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 7
Herstellung von Dehydrierkontakt (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 8
Dehydrierung von n-Butan nach dem Chlorierungsverfahren (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 8
Butylenkonzentrierung durch $\text{AgNO}_3$ -Wäsche (Leuna)	" 9
Isomerisierung von n-Butan (Leuna)	" 10
Alkylierung von Isobutan + Butylen (Leuna)	" 10
Alkylierung (Oppau)	" 11
Isobutan + Butylen	" 12
Isobutan + Butylenpolymerisat	" 13
Isobutan + Diisobutylene	" 13
Isobutan + Propylenpolymerisat	" 13
Isobutan + Polymerisat aus Fischer-Gasol	" 14
Isobutan + Butylen in Anwesenheit von n-Butan	" 15
Alkylierung von Isobutan + Propylen mit Borfluorid-Flusaure-Katalysator (Oppau)	" 16
Alkylierung nach dem Kreislaufverfahren (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 17
Alkylierung von Benzol (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 18
Polymerbenzin (Oppau)	" 18



Vornotiz zum Protokoll

10. April 1942

Vorgängig zu dem Protokoll über die letzte Besprechung sind im folgenden diejenigen Punkte der Aussprache zusammengestellt, die möglichst bald erledigt werden sollen.

1. Herr Dr. Strätz, der bei der Besprechung nicht anwesend war, wird gebeten, die bei der  $iC_4$ -Dehydrierung im technischen Betrieb erhaltenen Ausbeutezahlen soweit möglich bei verschiedenen Belastungen und Temperaturen mitzuteilen unter gleichzeitiger Angabe der Verweilzeit des Kontakts im Dehydrierofen.

2. Der Oppauer Schleuderkontakt 967K ist in Leuna noch nicht ausgeprüft worden, da die bisher übersandte Menge hierfür nicht ausreichte. Oppau wird daher noch 150 ltr. dieses Kontakts an Leuna nachliefern. Außerdem hat Oppau die Übersendung von 250 ltr. des auf trockenem Wege hergestellten Linsenkontaktes T 9 zur Ausprüfung im Leunaer Betrieb zugesagt. Die Tränkung des Kontakts soll in Leuna erfolgen.

3. Es wurde abgesprochen, daß Leuna  $\frac{1}{2}$  ltr. Kontakt 3675 an Oppau zur Nachprüfung schickt.

Es wäre erwünscht, möglichst bald den neuen Kontakt 5530 technisch zu erproben und, falls er sich bewähren sollte, schon jetzt für die  $iC_4$ -Dehydrierung einzusetzen. In der Besprechung bestand Unklarheit darüber, ob der Kontakt 5530 in Leuna technisch in ausreichender Menge hergestellt werden kann. Nach Mitteilung von Herrn Dr. Giesen scheint dies möglich zu sein, und Leuna hat bereits erwogen, den Kontakt technisch zu erproben, jedoch muß zunächst abgewartet werden, bis die Kontaktfabrik einen genügenden Vorrat an altem Dehydrierkontakt hergestellt hat, bevor die Herstellung der erforderlichen Menge des neuen Kontakts aufgenommen werden kann. Die Ausprüfung des neuen Kontakts soll dann in einem besonderen Aggregat erfolgen, und zwar zunächst mit  $iC_4$  allein.

Weiterhin wird dann zu klären sein, ob der Kontakt gleichzeitig neben  $iC_4$  bestimmte Mengen  $nC_4$  mithydrieren kann. Voraussetzung hierfür wäre, daß die  $iC_4$ -Dehydrierung bei einer so tiefen Temperatur durchgeführt werden kann, daß bei der gleichzeitigen Dehydrierung von  $nC_4$  keine allzu großen Verluste auftreten, und ferner, daß das dann anfallende Gemisch von Isobutylene und Normalbutylene mit ausreichendem Umsatz in der bestehenden Polymerisationsapparatur verarbeitet werden kann.

Diese Frage wäre vordringlich von dem Sachbearbeiter in Oppau, Herrn Dr. Schütze, zu klären. Es wurde abgesprochen, daß Herr Dr. Schütze umgehend Versuche aufnimmt, um festzustellen, welcher maximale Prozentsatz an Normalbutylen in der Polymerisationsapparatur mitverarbeitet werden kann unter gleichzeitiger Beachtung der Oktanzahl des hierbei erhaltenen Mischoktans. Das Restgas aus der Polymerisation dürfte bei diesen Versuchen allenfalls noch einen Gehalt von 1-2% Olefin aufweisen.

4. Auf Anregung von Herrn Dr. Herold werden Oppau und Leuna gemeinsam eine Prüfungsmethode für kleine Kontaktmengen ausarbeiten.
5. Das Kontaktdehydrierungsverfahren und das Verfahren zur Dehydrierung von Butan durch Chlorierung nach Dr. B ä h r sollen kalkulatorisch durch die AWP miteinander verglichen werden. Herr Dr. Bähr und Sachbearbeiter der AWP werden sich möglichst bald wegen der für die Kalkulation erforderlichen technischen Unterlagen miteinander in Verbindung setzen.
6. Hinsichtlich der motorischen Beurteilung des AT 244 bestehen noch Unklarheiten. Es liegen die Ergebnisse von Versuchen im Leunaer Überlademotor, jedoch keine endgültige Beurteilung von niedrig abgeschnittenen AT 244-Produkten durch die DVL vor. Leuna wird daher entsprechende Proben an die DVL senden.

Dehydrierung von i-Butan (Leuna)

D.I. Weidmann

Stand der technischen Anlage

Apparativ ist die Anlage heute so weit durchentwickelt, daß die erforderliche Anzahl von Öfen betriebsbereit gehalten werden kann. Die beim Einfahren der Anlage aufgetretenen Störungen (Rohrreißer, Schweißnahtbrüche, Kontaktbrücken im Rohr und Fremdkörper im Kontakt) sind in letzter Zeit nicht mehr aufgetreten. Es sind Betriebszeiten von 60 Tagen ohne Störungen erreicht worden. Angestrebt wird eine Betriebszeit von etwa 100 Tagen. Die in Scholven mit FF 30-Werkstoff beobachteten Werkstoffschäden sind in Leuna durch die Wahl des Werkstoffes Sicromal 8 nicht vorgekommen. Die Schleusen können heute als betriebssicher angesehen werden.

Die Öfen (4 Öfen im Betrieb) werden mit je  $1500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  i-Butan bei Kontaktbelastung 1:1000 beschickt. Das verarbeitete Butan enthält 85-88% Isobutan. Der Umsatz beträgt 18-20% bei einer Ausbeute von 80%. Leichtes Hängenbleiben des Kontaktes tritt zwar noch vereinzelt auf, die Gründe hierfür werden z.Zt. noch untersucht. Das Wälzgas tritt im Ofenkopf mit  $780-800^\circ$  ein und am Rohrbündelende mit  $615-630^\circ$  aus.

Die Verweilzeit des Kontaktes 5063 im Dehydrierofen beträgt 2-3 Stunden, seine Lebensdauer 500-600 Stunden. Der Abrieb des Kontaktes erfolgt schneller als das Abklingen seiner katalytischen Wirksamkeit. Spez.Verbrauchszahlen liegen noch nicht vor.

Dehydrierung von n-Butan (Leuna)

Dr. Nowotny

Für die n-Butan-Dehydrierung wurden in Leuna 2 Kontakte entwickelt, und zwar Kontakt 5530 auf Basis Aluminattonerde unpeptisiert und Kontakt 3675 auf Basis Aluminattonerde mit Salpetersäure peptisiert. Beide Kontakte werden im Knetter hergestellt und enthalten 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 2%  $\text{K}_2\text{O}$ . Kontakt 5530 ist schon jetzt großtechnisch herstellbar, während die Arbeiten für die großtechnische Herstellung von Kontakt 3675 noch im Gange sind.

Stand der Laboratoriumsversuche

In dem Laborversuchsofen mit 14 mm  $\varnothing$  und 25 cm<sup>3</sup> Kontaktvolumen wurden bei einer Belastung von 1:1000 während einer Laufzeit von 400 Dehydrierstunden mit den beiden Kontakten folgende Ergebnisse erhalten:

Kontakt %	Umsatz %	Ausbeute %	C-Abscheidung % bzg. auf umgesetztes n-Butan
5530	30	88-90	1-1,2
3675	33	92-94	1

Die Anfangstemperatur bei beiden Kontakten betrug 520°C, bei Kontakt 5530 mußte die Temperatur bereits nach 30 bis 60 Dehydrierstunden auf über 560°C gesteigert werden, um den Umsatz auf 30% zu halten, während bei Kontakt 3675 eine Temperatursteigerung auf über 560°C erst nach 300 Stunden notwendig wurde, wodurch die Ausbeute sehr günstig beeinflußt wird.

Stand der halbtechnischen Versuche

Im halbtechnischen Versuchsofen (60 mm Rohr, gasbeheizt) wurden mit Kontakt 5530 bei Belastung 1:650/700 ein Umsatz von 25-27% und eine Ausbeute von 81-82% erreicht. Der Abrieb war sehr gering und betrug nur 0,2% pro Schleusung. Der Kontakt hat etwa 300 Stunden Lebensdauer und lieferte pro kg 160-170 kg Butylen.

Im technischen Betrieb wird für Kontakt 5530 mit 25% Umsatz und 80% Ausbeute bei Belastung 1:650 gerechnet, für Kontakt 3675 mit 25% Umsatz und 85-88% Ausbeute bei Belastung 1:800.

Zusammensetzung des Dehydrier-Butylens

Zur Bestimmung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Butylengehaltes des bei der Dehydrierung erhaltenen Butylens wurde aus dem Dehydriergas nach Abtreiben der niedrigsiedenden Anteile das Butylen mit AgNO<sub>3</sub> ausgewaschen. Die Siedeanalyse des nunmehr reinen Butylens<sup>3</sup> ergab in einer Tieftemperaturkolonne nach Koch und Hilberath 43%  $\alpha$ - und 57%  $\beta$ -Butylen. Diese Zusammensetzung des Dehydrier-Butylens erwies sich unabhängig von der Dehydriertemperatur. Diese Werte stimmen mit den aus den theoretischen Gleichgewichten errechneten ungefähr überein.

300000080

BAG 7.1.6.4  
2171 -3077.14

Dehydrierung von n-Butan (Oppau)

Dr. Conrad

Gemäß Beschluß der Kohlenwasserstoffbesprechung in Leuna vom 29./30.2.41 (vergl. Protokoll S.9 unten) wurden Verarbeitungsversuche mit Oppauer Aktiv-Tonerde auf Leunaer Kugelform-Maschinen ("Frankoma") vorgenommen. Oppauer Chrom-Tonerde-Paste ließ sich ohne Schwierigkeiten verformen, wogegen aus reiner Tonerde-Paste sich zunächst wegen der seifigen Beschaffenheit der Paste keine Kugeln herstellen ließen. Unter Verwendung von Aluminiumnitrat als Peptisationsmittel gelang es schließlich, eine brauchbare Tonerde-Paste herzustellen, die sich auf den Leunaer Verformungsmaschinen verarbeiten ließ. Der aus diesen Versuchen hervorgegangene, auf dem Tränkungswege mit Chrom und Alkali versehene Kontakt trägt die Oppauer Bezeichnung K 445.

Von Dr. Drexler wieder aufgenommene Versuche zur Kugelherstellung nach dem Stöwenerschen Schleuderrohrverfahren führten zu einem brauchbaren Kugelkontakt (967 K), von dem noch weitere 150 Liter nach Leuna geschickt werden sollen.

Kugeln aus Oppauer Aktiv-Tonerde, die in einer Märbelfabrik hergestellt wurden, waren zwar hart und katalytisch sehr gut, zersprangen aber sämtlich nach 2-3 Fahrperioden.

Versuche, die nicht peptisierte Tonerde auf Kilian-Pressen in angenäherte Kugelform zu pressen, führten nach Überwindung verschiedener Schwierigkeiten zu einem recht brauchbaren Kontakt (T 9), von dem augenblicklich eine größere Charge hergestellt wird. Dieser Kontakt ließ sich im Kleinversuch gut schleusen. Absprachegemäß sollen 250 ltr. des Kontaktes nach Leuna gesandt und im Betrieb ausgeprüft werden.

Nach Mitteilung von Dr. Langheinrich wird Leuna neuerdings von einer Tränkung der Tonerde abgehen und wie Oppau die Chrom-Tonerde-Paste verarbeiten.

Eine vergleichende Prüfung verschiedener Kontakte im Laboratorium zur Dehydrierung von n-Butan unter folgenden Bedingungen

Rohrdurchmesser	mm	30
Kontaktschicht	mm	70
Belastung		1; 1000
Temperatur		510 <sup>o</sup> auf 580 <sup>o</sup> C ansteigend
Fahrperiode		5 Std.

300000081

- 6 -

ergab über 4 Fahrperioden folgende Mittelwerte:

Kon- takt	Festig- keit +) kg	Schütt- gew. gr/l	% C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> im Abgas	Umsatz Vol. % C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> bzw. auf Einsatz C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	% C auf Kontakt bzw. auf erhal- tenes C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
Leuna 5063	29	798	14,1	17,5	1,5
Leuna 5530/ S 18	25	948	17,3	22,5	1,8
K 445	21	690	18,5	25	1,9
T 9	30 <sup>++)</sup>	848	18,7	25	1,3

Unter nicht ganz vergleichbaren Bedingungen wurden in Leuna (Dr. Nowotny) mit Kontakt 3675 bei Belastung 1:1000, einer Fahrperiode von 4 Std. und nach 25 Regenerationen des Kontaktes folgende Werte gefunden:

Leuna 3675	20		20,5-22	28,5	1,0
---------------	----	--	---------	------	-----

Oppau und Leuna haben übereinstimmend festgestellt, daß bei Erhöhung der Chrommenge im Kontakt die Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt zunimmt.

+<sup>1</sup>) Druckfestigkeit ist kein Maßstab für Schleusfestigkeit.

++<sup>1</sup>) auf flacher Seite gepreßt.

Dehydrierung von n-Butan unter Gasumwälzung

Dr. Donath

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Pier sollten Versuche zur Dehydrierung von Butan auf anderen Wegen als den bisher technisch angewendeten durchgeführt werden. Als aussichtsreich erschienen die Dehydrierung mit staubförmigem Kontakt und die Dehydrierung mit festem Kontakt und Gasumwälzung. Zu den Dehydrierversuchen mit staubförmigem Kontakt sei lediglich bemerkt, daß bei Anwendung eines in Staubform gebrachten Kontaktes von Dr. Conrad bei Verarbeitung von n-Butan anfänglich vielversprechende Ergebnisse erhalten wurden (40% Umsatz und eine Ausbeute von 88% Butylen). Im folgenden wird jedoch nur über die Versuche mit festem Kontakt berichtet werden.

Die Arbeitsweise beruht darauf, daß die negative Reaktionswärme durch Heißumwälzung der Reaktionsteilnehmer aufgebracht wird. Die Versuche wurden in einem Ofen mit 1 Liter Katalysator durchgeführt, in den ein Kreiselgebläse eingebaut war. Dieses Gebläse förderte etwa  $10 \text{ m}^3/\text{Std.}$  Die umgewälzten Gase wurden an der Außenwand aufgeheizt und dann wieder durch die Kontaktschicht geführt. Das Kontaktbett hatte einen Durchmesser von 150 mm und eine Länge von 60 mm, das Apparatur-Material war V<sub>2</sub>A. Als Kontakt wurde ein Tonerde-Kaliumbichromat-Kontakt in der Körnung 4 auf 8 mm verwendet, der in seiner Aktivität dem von Dr. Conrad gelieferten entsprach.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei zum Vergleich Versuchsergebnisse, die mit dem gleichen Kontakt in einem  $100 \text{ cm}^3$  Ofen mit Außenbeheizung ohne Gasumwälzung erhalten wurden, angegeben sind.

	<u>Mit Gasumwälzung</u>	<u>Ohne Gasumwälzung</u>
Ofengröße $\text{cm}^3$	1000	100
Ltr Butan umgewälzt/ Ltr Frischbutan	40	0
Temperatur $^{\circ}\text{C}$	530	535
Durchsatz Ltr n-Butan/ Ltr Kontakt/Std.	250	500
Umsatz %	35	35
Selektivität %	94	94

Bei halbem Durchsatz wurde also mit Gasumwälzung der gleiche Umsatz und die gleiche Selektivität wie ohne Gasumwälzung erreicht. Zur Regeneration des Kontaktes wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült und bei laufendem Umlaufgebläse Luft zugefügt. Die Abfuhr der Verbrennungswärme erfolgt ebenfalls

durch die Umwälzung. Die Gefahr einer Verzunderung von Vorheizer und Gebläse dürfte nicht bestehen, da die Sauerstoffzugabe unmittelbar vor dem Kontakt erfolgen kann, und die Regeneration beendet werden kann, wenn der Sauerstoff durchzubrechen beginnt (Schwarzkern-Regeneration).

Eine Durchrechnung der technischen Verhältnisse, insbesondere des Druckabfalls zeigt, daß mit den jetzt vorhandenen technischen Mitteln (z.B. Umwälzgebläse für Hydr. Vorheizer) die Reaktion in technischem Maßstabe bewältigt werden kann, ohne daß eine Neuentwicklung von Maschinen notwendig wäre.

#### Herstellung von Dehydrierkontakt

Dr. v. Fünser

Die Hochdruckversuche richten in Zusammenarbeit mit Leuna in Oppau 802 eine Anlage zur Herstellung von Kugelkontakt aus aktiver Tonerde ein. Die Fabrikation soll Mitte 1943 beginnen. Aus Sicherheitsgründen wird die Herstellung nach dem in Leuna ausgearbeiteten Verfahren ohne Abänderungen erfolgen. Die aktive Tonerde wird von Oppau (Dr. Drexler) bezogen. Anfängliche Schwierigkeiten, die in Leuna zu Beginn der Entwicklung bei der Verformung auftraten, sind jetzt vollständig überwunden.

Herr Dr. Wietzel stellte die Forderung auf, daß, falls es dem Ammonlabor gelingen sollte, die Kugelverformung der Tonerde nach einem einfacheren Verfahren durchzuführen (Verformen in Kilianpresse oder durch Schleudern im Rohr), die Herstellung des Kontaktes durch das Ammonlabor erfolgen soll. Zur Frage der nachträglichen Tränkung des bereits zu Kugeln verformten Kontaktes wurde von Herrn Dr. Drexler bemerkt, daß die zur Zeit in Oppau entwickelte mehr kreidige Tonerde sich gleichmäßiger tränken läßt als die früher ausschließlich hergestellte körnige Modifikation der Tonerde.

#### Dehydrierung von n-Butan nach dem Chlorierungsverfahren

Dr. Bähr

Seit 1937 wurde in Leuna das Chlordehydrierungsverfahren zur Herstellung von Butadien und auch von Butylen aus n-Butan in einer größeren halbtechnischen Apparatur ausgearbeitet. Die Dehydrierung wurde bei 400-600°C durchgeführt. Der entwickelte Chlorwasserstoff wurde mit 20%iger wässriger Salzsäure ausgewaschen. Zunächst wurde aus der etwa 36%igen ablaufenden Säure der Chlorwasserstoff durch Destillation abgetrieben und nach dem Deaconverfahren über Kupferkontakt zu Chlor regeneriert. Später wurde in Zusammenarbeit mit Bitterfeld die wirtschaftlichere und zuverlässigere Wiedergewinnung des Chlors durch elektrolytische Zerlegung der etwa 35%igen Salzsäure in Chlor, Wasserstoff und 15-20%ige Salzsäure durchgeführt.



BAG - Target

2171 - 30/4.03

- 9 -

In Ludwigshafen wurden die Versuche mit Propan und n-Butan fortgesetzt, und zwar in einer Apparatur, die bei einem Umsatz von 50% stündlich 10 kg Butylen lieferte.

Aus 100 Teilen Butan wurden erhalten

70	Teile	Butylen (95-98%ig)
25	"	Butadien (98-100%ig)
5	"	höhere Chloride.

Eine Kalkulation des Verfahrens ergab bei einem Einstandspreis von RM 0,25/kg Butan und einem Strompreis von RM 0,02/kWh Gestehpreise von RM 0,80/kg Butadien und RM 0,46/kg Butylen. Die Anlagekosten pro Jahrestonne Butylen betragen ohne Berücksichtigung des gleichzeitig anfallenden Butadiens RM 500. Ein Drittel der Verarbeitungskosten sind Stromkosten.

#### Butylenkonzentrierung durch $\text{AgNO}_3$ -Wäsche (Leuna)

Dr. Pohl

Es wurden Isothermen, Isobaren und Gleichgewichtskurven der Butylenaufnahme und -abgabe gezeigt. Das Henry'sche Gesetz wird weitgehend befolgt. Eingehende Versuche in statischen und dynamischen Systemen, in denen mit gasförmigen und flüssigen Butan-B-Butylengemischen gearbeitet wurde, ergaben als günstigste Arbeitsweise die in flüssiger Phase. Das Arbeiten in Gasphase hat, da das Butan-Butylengemisch flüssig anfällt, den Nachteil, daß große Mengen verdampft werden müssen. Eine 50%ige (praktisch gesättigte)  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wurde bei einer Temperatur von 0 bis  $-30^\circ\text{C}$ , die als optimale Arbeitstemperatur festgestellt wurde, möglichst intensiv mit den Kohlenwasserstoffen in einem Rührbehälter (1000 ccm Inhalt) vermischt, und zwar im Verhältnis  $\text{AgNO}_3$ -Lösung:Kohlenwasserstoff wie 5:1. Bei einer Verweilzeit von 5 Sekunden im Rührbehälter konnte ein Wirkungsgrad von nahezu 100% erreicht werden, d.h. innerhalb von 5 Sekunden wurde das statische Gleichgewicht erreicht. Bei der gleichen Temperatur konnte das Butylen mit Hilfe von Isobutan bis auf einen Rest von 0,1-0,3% wieder extrahiert werden, wozu die dreifache Menge Isobutan erforderlich war.

Für die technische Durchführung der Butylenkonzentrierung wurde die Kaskadenanordnung gewählt. Es wurde eine halotechnische Anlage mit 10 Kaskaden (5 zur Butylenaufnahme und 5 zur Butylenabgabe) gebaut, die in Kürze in Betrieb genommen wird. Die Extraktion von Butylen in Türmen erfordert gegenüber der Kaskadenanordnung längere Verweilzeiten.

Eine nochmals durchgeführte Rechnung ergab, daß eine teilweise Aufkonzentrierung des Butylens in der  $\text{AgNO}_3$ -Wäsche bei gleichzeitiger Verkleinerung des Destillationsvolumens keine Erhöhung der Isobutankonzentration bringt.

### Isomerisierung von n-Butan (Leuna)

Dr. Pohl

Die chemischen und technischen Unterlagen zum Bau der Isomerisierungsanlagen wurden vorgetragen. Die Isomerisierung arbeitet mit einem Umsatz von 30% bei einer Ausbeute von 95-98%, wobei etwa 2% Propan entstehen. Der  $\text{AlCl}_3$ -Verbrauch beträgt 0,5-0,7%, bezogen auf hergestelltes Isobutan, sofern das Eingangsbutan frei von Olefinen und höheren Kohlenwasserstoffen ist. Der Wassergehalt des Eingangsbutans soll nicht über 0,02 Gew.% liegen. Der HCl-Gehalt im Ofeneinspritzprodukt beträgt 10-15%. Der Isomerisierungs-ofen, der als Schachtofen ausgebildet ist, wird bei 100°C unter einem Druck von 16 atm und einer Belastung von 3 Vol.flüssiges Gesamtprodukt:Vol. des vom Kontakt eingenommenen Raumes betrieben. Der bisher benutzte Ofen hatte einen Durchmesser von 250 mm. Die Betriebsöfen sollen einen Durchmesser von 1.100 mm erhalten. Bei einer Kontakt-Füllhöhe von 1.000 mm beträgt die darunter liegende Füllkörperhöhe 2.000 mm. Als Kontakt wird eisenhaltiges  $\text{AlCl}_3$  verwendet, das gegenüber dem eisenfreien wesentlich aktiver ist. Versetzungen durch  $\text{AlCl}_3$  konnten durch einen über dem Kontakt gelegenen freien Ofenraum vollständig vermieden werden. Anfängliche Schwierigkeiten in der Förderung des HCl-Gemisches und in der HCl-Destillation konnten behoben werden. Der Wärmehaushalt wurde nochmals in einem Ofen von 500 mm Durchmesser geprüft. Hierbei wurde festgestellt, daß zwischen Ofeneingang und der Höchsttemperaturzone (in der untersten Kontaktschicht oberhalb der Füllkörper) ein Temperaturunterschied von 5-10°C besteht und daß die Temperatur der Ofenmitte etwa 1-2°C höher liegt als die Kontakttemperatur an der Ofenwand. Da Differenzen bis zu 5°C ohne wesentlichen Einfluß sind, steht daher nichts im Wege, für die Isomerisierungsanlage Schachtofen mit beliebigem Durchmesser zu verwenden.

### Alkylierung (Leuna)

Dr. Pohl

Die Reaktionsbedingungen und deren Einflüsse auf Ausbeute, Qualität des Alkylats sowie auf den Säureverbrauch wurden nochmals an Hand von Tabellen und Kurven im Lichtbild gezeigt und besprochen. Unter technischen Bedingungen werden Ausbeuten von 220%, bezogen auf n-Butylen, erreicht bei einem Schwefelsäureverbrauch von 6-10%, bezogen auf Rohalkylat. Die Kohlenwasserstoffbilanz in der großen Anlage gab über eine längere Zeit eine Rohalkylatausbeute von 97% der Theorie. Der AT-Spiegel im Mischer wird unter 25%, meistens bei 15-18 Gew.% gehalten, weil die Reaktion unter diesen Bedingungen sowohl chemisch wie wirtschaftlich noch günstig verläuft, und andernfalls die Stabilisationsanlage zu große Dimensionen annehmen müßte. Die i-Butan-Konzentration liegt praktisch bei 40-45%.

Unter diesen Bedingungen und bei Einsatz von n-Butylen erhält man folgende Siedekurve des redestillierten Alkylats:

Engler-Analyse des redestillierten Alkylats

<u>°C</u>	<u>%</u>
bis 98	3 - 4
bis 120	86
bis 170	94,8
190 bis 200	Siedeende

Die Motor-O.Z. (C.F.R.) des technischen Produktes beträgt 94-95. Bei höherem Isobutanspiegel wurde in Leuna maximal O.Z. 97 erhalten. Anwesenheit von größeren Mengen n-Butan und Propan im Mischer ergibt eine niedrige Isobutan-Konzentration, wodurch die Alkylatqualität vermindert wird und der Schwefelsäureverbrauch steigt. Eine Mitverarbeitung von Propylen bis zu 10% der Gesamtolefine ergibt eine geringe Änderung der O.Z. und des Dampfdrucks des erhaltenen Alkylats, während im motorischen Verhalten ein Einfluß des Propylengehaltes nicht festgestellt werden konnte. Bei der Destillation wird die Vorlaufmenge etwas größer. Auch wurde bei Mitverarbeitung von 10% Propylen ein Ansteigen des Schwefelsäureverbrauchs auf etwa 12%, bezogen auf Rohalkylat, beobachtet. Bei Verarbeitung von 15% Propylen steigt der Schwefelsäureverbrauch auf 15%.

Alkylierung (Oppau)

Dr. Blümel

Halbtechnischer Versuch

Isobutan +  $\alpha$ -Butylen

Der folgende Alkylierungsversuch wurde durchgeführt in einem 80 l-Gefäß mit 0,25 m Durchmesser und 1,6 m Höhe. Das Gefäß war mit einem Hoeschrührer ausgerüstet, der ca 700 Umdr./min macht. Es wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten:

Temperatur °C	0+2
Schwefelsäurekonzentration %	96
Schwefelsäuremenge l	30
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,42
Verhältnis C <sub>4</sub> =: iC <sub>4</sub>	1:14

In 55 Std. wurden erhalten 840 kg Rohalkylat entsprechend 205 Gew.% bzg. auf Olefin. 90% des Rohalkylats sieden bis 185°C. Der Säureverbrauch betrug 6,5 Gew.% bzg. auf Rohalkylat. Das Reinalkylat war vollkommen gesättigt, schwefelfrei

und hatte folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht	0,703
Harz (B.V.M.) mg/100 ccm	1,6
M.O.Z.	94
Bleiempfindlichkeit	14-15
Dampfdruck atm	ca. 0,17
Siedekurve	

	<u>%</u>	<u>M.O.Z.</u>
bis 98°C	12	
98-130°C	67	
130-185°C	12	
185-225°C	6	86

Siedekurve des Produktes über 185°C bei 5 mm Vakuum	<u>%</u>	<u>M.O.Z.</u>	<u>Hydrier- zahl</u>	<u>Flammpkt- °C</u>
23-60°C	ca 70	87	0	63
50-110°C	ca 30	70	7-8	87

Raman-Analyse des Reinalkylats

	<u>%</u>	
2,3-Dimethylbutan	6	12
2,4-Dimethylpentan	6	
2,2,4-	20	78
2,3,4-Trimethylpentan	30	
2,3,3-	28	
Isoparaffine (C <sub>9</sub> und höher) <sup>10</sup>		

#### Laboratoriumsversuche

##### Isobutan + $\alpha$ -Butylenpolymerisat

Das Alkylierungsgefäß hatte einen Inhalt von 1600 ccm. Für die Alkylierbarkeit des Butylenpolymerisats ist von ausschlaggebender Bedeutung, unter welchen Bedingungen das Polymerisat hergestellt wurde. Im allgemeinen ist bei der Alkylierung von Polymerisat ein höherer Isobutanüberschuß erforderlich als bei der Alkylierung von Monoolefin. Zum Vergleich sind im folgenden auch die Versuchsbedingungen, die Ausbeuten und die Eigenschaften der Produkte aus der Butylenalkylierung mitaufgeführt.

- 13 -

	<u>Olefinkomponente</u>	
	- C <sub>4</sub> =	- C <sub>4</sub> =Polyme- risat
<b>Versuchsbedingungen:</b>		
Temperatur <sup>o</sup> C	0	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration %	96	96
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,42	0,16
Verhältnis Olefin:iC <sub>4</sub>	1:14	1:13
<b>Ausbeuten:</b>		
Rohalkylat % bzg.auf Olefin	205	157,5
Reinalkylat(bis 185 <sup>o</sup> C) % bzg.auf Rohalkylat	90	77
<b>Eigenschaften des Reinalkylats:</b>		
M.O.Z.	94	88
<b>Siedekurve</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
bis 98 <sup>o</sup> C	12	7
98-120 <sup>o</sup> C	55	42
120-185 <sup>o</sup> C	24	32
185-280 <sup>o</sup> C	6(Siedeende 225 <sup>o</sup> )	16
<b>Raman-Analyse</b>		
2,3-Dimethylbutan	6)	3)
2,4-Dimethylpentan	6) 12	6) 9
2,2,4-)	21)	22)
2,3,4-} Trimethylpentan	29) 78	19) 73
2,3,3-)	28)	32)
Isoparaffine(C <sub>9</sub> und höher)	10	18

Isobutan + Diisobutylen

<b>Versuchsbedingungen:</b>		
Temperatur <sup>o</sup> C		+ 10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration %		96
Olefindurchsatz l/h/l Säure		0,17
Verhältnis Olefin:iC <sub>4</sub>		1:18
<b>Ausbeute:</b>		
Rohalkylat % bzg.auf Olefin		175
Reinalkylat(bis 185 <sup>o</sup> C) % bzg.auf Rohalkylat		87
<b>Eigenschaften des Reinalkylats:</b>		
M.O.Z.		92
<b>Siedekurve</b>		<b>%</b>
bis 98 <sup>o</sup> C		9
98-120 <sup>o</sup> C		55
120-185 <sup>o</sup> C		23
185-250 <sup>o</sup> C		8

Isobutan + Propylenpolymerisat

Zum Vergleich sind in der folgenden Zusammenstellung auch die entsprechenden Zahlen bei Anwendung von Propylen als

Olefinkomponente mitaufgeführt.

	<u>Olefinkomponente</u>	
	<u>C<sub>3</sub>=</u>	<u>C<sub>3</sub>= Polymerisat</u>
<b>Versuchsbedingungen:</b>		
Temperatur <sup>°C</sup>	+ 27	+ 27
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration %	96	96
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,17	0,17
Verhältnis Olefin:iC <sub>4</sub>	1:10	1:17
<b>Ausbeuten:</b>		
Rohalkylat % bzg. auf Olefin	244	168
Reinalkylat (bis 185 <sup>°C</sup> ) % bzg. auf Rohalkylat	97	84
<b>Eigenschaften des Reinalkylats:</b>		
M.O.Z.	89	78,5
Siedekurve	%	%
bis 90 <sup>°C</sup>	40	4,5
90-98 <sup>°C</sup>	31	1,5
98-120 <sup>°C</sup>	15	33
120-185 <sup>°C</sup>	11 (Siede- ende 186 <sup>°C</sup> )	46
185-250 <sup>°C</sup>		10

Alkylierung von Propylenpolymerisat bei niedriger Temperatur ergibt eine höhere M.O.Z. des Reinalkylats (M.O.Z. 84,5 bei Alkylierungstemperatur +8<sup>°C</sup>).

#### Isobutan + Polymerisat aus Fischer-Gasol

Das Fischer-Gasol stammte aus einer 30 atü-Syntheseanlage und war bei 200<sup>°C</sup> abgeschnitten. Auch hier haben die Polymerisationsbedingungen sehr großen Einfluß auf die Alkylierbarkeit des Polymerisats.

<b>Versuchsbedingungen:</b>		
Temperatur <sup>°C</sup>	+10 (Optimum)	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration %	96	
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,17	
Verhältnis Olefin:iC <sub>4</sub>	1:9-10	
<b>Ausbeuten:</b>		
Rohalkylat % bzg. auf Olefin	179	
Reinalkylat (bis 185 <sup>°C</sup> ) % bzg. auf Rohalkylat	85,5	
<b>Eigenschaften des Reinalkylats:</b>		
M.O.Z.	85 (bei anderen Versuchen bis 88)	

Siedekurve	%
bis 98°C	12
98-120°C	39
120-185°C	35
185-256°C	11
<b>Raman-Analyse</b>	
2,3-Dimethylbutan	6
2,4-Dimethylpentan	7,5
2,2,4-)	25
2,3,4-} Trimethylpentan	12
2,3,3-)	14,5
3,4-Dimethylhexan	vorhanden
Isoparaffine(C <sub>9</sub> und höher)	35

Isobutan +  $\alpha$ -Butylen in Anwesenheit von n-Butan

Temperatur°C	0
Schwefelsäurekonzentration %	96
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,11
Verhältnis Olefin:iC <sub>4</sub>	ca 1:10

Vers. Nr.	Zusammensetzung des Eingangsgases			Ausbeuten		M.O.Z. des Reinalkyl. (bis 185°C)
	% -C <sub>4</sub> =	% iC <sub>4</sub>	% nC <sub>4</sub>	Rohalkylat % bez. auf Olefin	Reinalkylat (bis 185°C) % bez. auf Rohalkylat	
1	8,2	79,5	12,3	196	92,5	95
2	8	77	15,1	200	90	
3	7,8	74,5	17,5	193	87,5	95
4	7,2	71,2	21,8	184	88	
5	7	70	24,0	185	89	
6	6,6	66,5	27,8	182	90	
7	6,3	62	31,6	167	90	94
8	10,2	53	36,7	148	86	

Siedekurve	Versuch 1 %	Versuch 5 %	Versuch 8 %
bis 98°C	5,5	6	9
98-120°C	73,5	67	53
120-185°C	13,5	16	24
über 185°C	6,5	7	10
Siedeende°C	230	240	240

Alkylierung von Propylen + Isobutan      Versuche von Dr. Bertram  
mit Borfluorid-Flußsäure-Katalysator      (verlesen von Dr. Jannek)  
 (Oppau)

Die Versuche wurden ausgeführt, um die Wirkungsdauer von Katalysatoren festzustellen, die durch Sättigung von 40%iger Flußsäure mit Borfluorid hergestellt werden.

Die Versuchsapparatur bestand aus einem verkupferten Rührautoklav von 1,7 l Inhalt, der mit ca 1 l der Katalysatorlösung beschickt war. Außerdem wurden 500 bis 600 g über 185°C siedenden Produktes aus früheren Versuchen eingefüllt, um die Alkylierungsreaktion zu begünstigen und die Polymerisationsreaktion zurückzudrängen. Das verflüssigte KW-Gemisch trat unter Eigen- druck von unten durch ein Kupfersieb in den Autoklav ein, passierte die stark gerührte, auf Raumtemperatur gehaltene Katalysatorlösung und wurde oben durch ein Überlaufrohr abge- zogen, das zur Regulierung der Durchsatzgeschwindigkeit mit einem Entspannungsventil versehen war. Das gebildete Rohalkylat wurde dann in Abscheidern von den nicht umgesetzten KW getrennt, die gemessen und nach Kondensation wieder verwendet wurden.

Das Volum-Verhältnis der Eingangsgase  $C_3H_6 : iC_4H_{10}$  betrug 1:10 (Mol.- Verh. 1:7,8). Um im Restgas weniger als 3% Olefin zu erhalten, mußte die Durchsatzgeschwindigkeit klein gehalten werden, da sonst die Ausbeute stark abfiel. Der Durchsatz betrug etwa 360 ccm KW-Gemisch bzw. 36 ccm Olefine/l Katalysator/Std., also 0,36 bzw. 0,036.

Nach Durchleiten von etwa 20 l flüssigen KW-Gemischs fiel die Alkylatausbeute infolge Nachlassens der Katalysatorwirkung stark ab. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes wurde darauf abgezogen und die darin vorhandenen KW von der Katalysatorlösung abge- trennt. Die Katalysatorlösung, aus der zunächst die festen Ab- scheidungen durch Absitzenlassen entfernt wurden, wurde neu mit Borfluorid gesättigt, und zwar möglichst wieder bis zu ihrer ursprünglichen Dichte von 1,74, um bei dem jeweils fol- genden Versuch Verwendung zu finden. Die erhaltenen Rohalkylate wurden stabilisiert und anschließend gewaschen und getrocknet.

Während 5 Versuchsreihen der beschriebenen Art wurde ein Ab- klingen der Katalysatorwirkung nicht festgestellt.

Die Ausbeuten an stabilisiertem Roh-Alkylat betrugen 199 bis 255% des eingesetzten Propylens bzw. 159 bis 208% der einge- setzten Gesamtolefine. Das verwendete Propylen enthielt nämlich 4,4% gesättigte und das Isobutan 2,1 bis 2,8% ungesättigte Anteile.



Aus dem stabilisierten Rohalkylat wurden 67 bis 77 % bis 185°C siedendes Reinalkylat erhalten mit einer Dichte von ca. 0,7, einer Bromzahl kleiner als 1 und einer M.O.Z. von 81,5 bis 85.

Insgesamt wurden in 5 Versuchen während einer Dauer von 273 Stunden mit einer Katalysatorlösung, bestehend aus 550 g 40%iger Flußsäure und 2.000 g Borfluorid, aus einem Gemisch von 4,30 kg Propylen und 51,71 kg Isobutan mit einem Gehalt von 5,87 kg Gesamtolefinen erhalten:

10,18 kg stabilisiertes Rohalkylat oder 237% bezogen auf eingesetztes Propylen

oder 174% bezogen auf eingesetztes Gesamt-olefin

oder 181% bezogen auf umgesetztes Gesamt-olefin.

Aus dem gesamten stabilisierten Rohalkylat wurden 71% bis 185°C siedendes Reinalkylat erhalten.

Sieht man von den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe, die von den Ergebnissen der übrigen Versuchsreihen stark nach unten abweichen, ab, so ergeben sich folgende Ausbeuten an stabilisiertem Rohalkylat:

264% bezogen auf eingesetztes Propylen

190% bezogen auf eingesetzte Gesamtolefine

195% bezogen auf umgesetzte Gesamtolefine.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Durchsatz klein gehalten werden muß, wenn annehmbare Ausbeuten erhalten werden sollen. Das Rohalkylat enthält relativ große Mengen hochsiedendes Produkt (Polymerisat).

Eine Verbesserung der Ergebnisse durch Vervollkommnungen der Apparatur erscheint möglich. Insbesondere müßte auch das Borfluorid kontinuierlich eingeleitet werden, um ein Abklingen des Katalysators zu vermeiden.

Alkylierung nach dem Kreislaufverfahren  
(Hochdruckversuche Ludwigshafen)

Dr. Bähr/Dr. Corr

In den beigegeführten Schemata 1 und 2 ist der Kreislauf dargestellt durch die Leitungen und Apparateile 4, 2, 1, 3, 1, 4. In einem Abscheider (6) wird ein den eingebrachten Mengen Isobutan, n-Butylen und Schwefelsäure entsprechender Teil der

- 18 -

Emulsion geschieden. Die untere aus Schwefelsäure bestehende Schicht kehrt über Leitung (9) in den Kreislauf zurück. Durch Ventil (10) kann verbrauchte Säure abgezogen, durch Ventil (11) Frischsäure eingeführt werden. Die obere aus Alkylat und Isobutan bestehende Schicht wird nach der üblichen Lau- gewäsche in einer Kolonne (7) in Isobutan und Alkylat ge- trennt. Das Alkylat wird durch Ventil (13) entfernt, das Isobutan durch Leitung (8) entweder mit der Rückschwefel- säure durch Leitung (9) oder mit den durch Ventil (12) eintretenden Frischkohlenwasserstoffen in den Kreislauf zurückgeführt. (2) und (3) sind Emulgierpumpen, (4) und (5) stellen Kühler dar, mit denen die Reaktionstemperatur ge- regelt wird.

Bei Anwendung des Kreislaufverfahrens fallen große Rühr- und Trenngefäße fort. Als notwendige Reaktionszeit wurden etwa 30 Sekunden festgestellt gegenüber sonst angenommenen 30-60 Minuten. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß durch eine große Menge im Kreislauf geführten und gekühlten Reaktionsgemisches eine genügende Menge Reaktionswärme ab- geführt wird. Ferner ist die Konzentration an Alkylat in dem die Reaktionszone verlassenden Gemisch verhältnismäßig hoch, wodurch erhebliche Destillationskosten vermieden werden.

Die in den Hochdruckversuchen erstellte Apparatur liefert 15 kg Alkylat pro Stunde bei einer Ausbeute von 200-205% bezogen auf Olefine. Die Oktanzahl beträgt 94 (mit Pb 108 bis 109). Vom Alkylat sieden

	%
bis 98°C	8
bis 170°C	89
über 170°C	11

Ein besonderer Vorteil der Verfahrensweise besteht darin, daß hochprozentiges Butylen verwendet werden kann. Das Verfahren ist durchkalkuliert und gilt als abgeschlossen.

#### Benzol-Alkylierung

Dr. Bähr

Es wurden einige Angaben über die Herstellung der verschie- denen Alkyl-Benzole gemacht. Kybol wird bereits an drei verschiedenen Stellen technisch hergestellt.

#### Polymerbenzin (Oppau)

Dr. Schütze

Die 30 at Mitteldruckanlage Schwarzheide ist jetzt über 2 Jahre in Betrieb, ohne daß irgendwelche Störungen oder Korrosionen aufgetreten sind.

Die 200 at Hochdruckanlage Schwarzheide, die zuerst einwandfrei gelaufen ist, führte in zunehmendem Maße zu Reklamationen von seiten der Brabag. Von dem hier verwendeten Kohle-Hochdruck-kontakt fließt bei der Polymerisation Phosphorsäure ab, die durch Nichtbeachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen zu

BAG Target

Fig. 1 [2171] -30/4.03

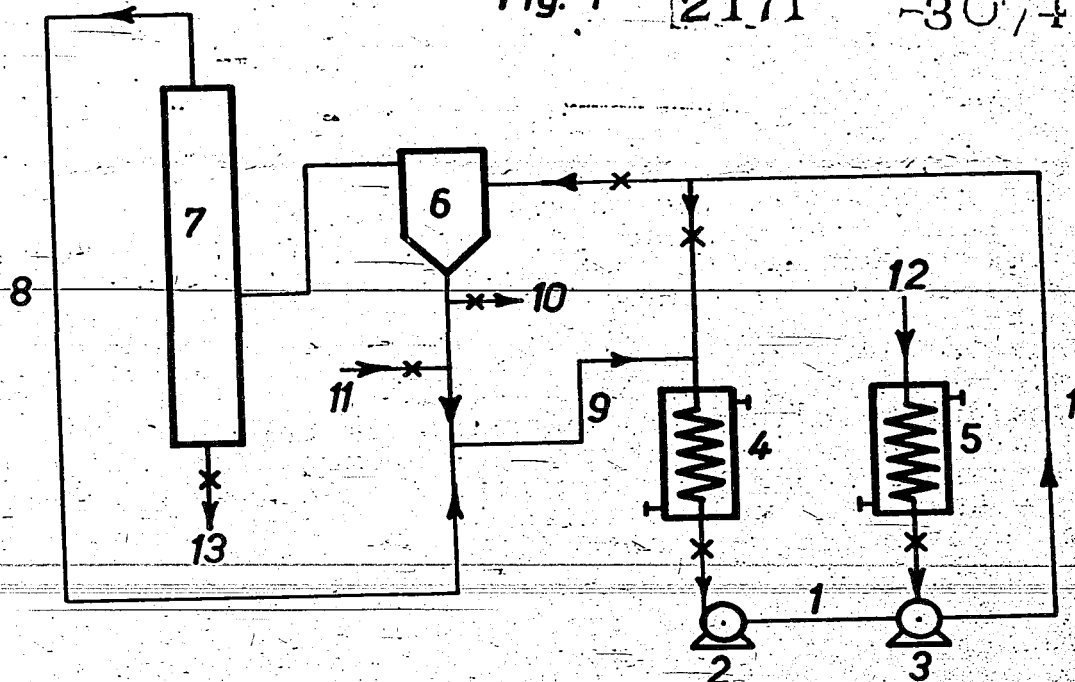
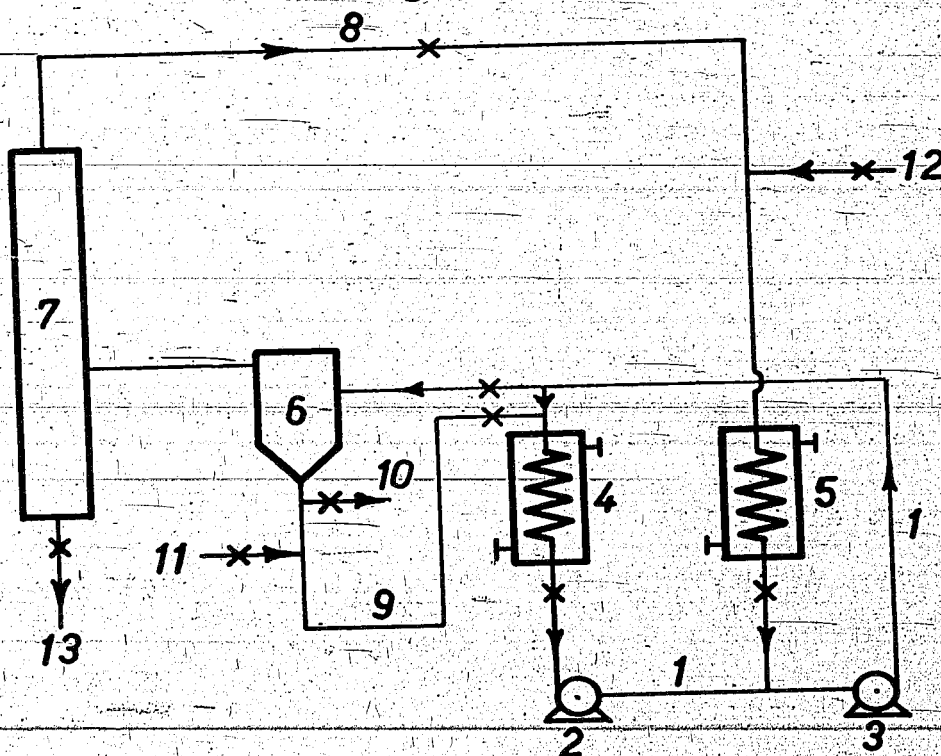


Fig. 2



Alkylierung nach dem Kreislaufverfahren

- 19 -

Korrosionen führt. Wie sich herausstellte, werden V2A-Ventile nicht angegriffen, dagegen probeweise eingebaute Chromstahlventile (V5M).

Um Störungen durch Korrosion zu vermeiden, wurde versuchsweise in die Hochdruckanlage der Kohle-Mitteldruckkontakt eingebaut, bei dem ein Ablaufen der Phosphorsäure vom Kontakt nicht eintritt. In einem dreimonatigen Versuch konnte festgestellt werden, daß der Mitteldruckkontakt in jeder Hinsicht den Hochdruckkontakt zu ersetzen vermag, abgesehen vielleicht von einer nicht nachgeprüften, das normale Maß übersteigenden Belastbarkeit des Hochdruckkontaktes. Der Versuch zeigte ferner, daß die Hochdruckanlage ohne die für die Wärmeabführung vorgesehene Luftkühlung betrieben werden kann. Die Polymerisationswärme soll nochmals genau bestimmt werden. Sollte sich bei der in Kürze zu erwartenden Inbetriebnahme der Rauxeler Anlage (Mitteldruckkontakt) ebenfalls die Luftkühlung als überflüssig herausstellen, so würde dies zusammen mit einigen anderen als nicht notwendig erkannten Vorrichtungen in Zukunft zu einer wesentlichen Vereinfachung und Verbilligung der Polymerbenzinanlagen führen.

Vor der Inbetriebnahme der Rauxeler Anlage sollte ein Großversuch zur Ausprüfung des Magnesiumphosphatkontaktes in der Schwarzheider Hochdruckanlage bei 200 at durchgeführt werden, um durch Einsatz dieses Kontaktes in Rauxel Korrosionsschwierigkeiten auszuschalten.

Die erforderliche Kontaktmenge mußte in sehr kurzer Zeit in einer behelfsmäßigen Apparatur hergestellt werden. Die Verformung des Kontaktes und der Effekt bei der Wärmebehandlung entsprachen daher bei weitem nicht dem im Laboratorium Erreichten. Der Versuch mit diesem Kontakt in Schwarzheide entsprach 3 Tage lang den Erwartungen, dann trat aus ungeklärter Ursache Verstopfung des Entspannungsventils ein, die zu Druckschwankungen in der Anlage bis zu 100 at Differenz führte. Dies hielt der Kontakt nicht aus. Beim Ausbau war etwa die Hälfte zerfallen.

Kontakt aus der gleichen Charge, der zur selben Zeit nach Leuna zur Prüfung bei der Isobutylenpolymerisation (ebenfalls in einem 200 Ltr.-Ofen) geschickt worden war, hat sich gerade wegen seiner Haltbarkeit dem bisher dort verwendeten Asbest-Kontakt überlegen gezeigt. Der Magnesiumphosphatkontakt soll jetzt in der Großanlage in Leuna eingesetzt werden und wird zunächst für diesen Zweck von der Kontaktmassefabrik Ludwigshafen hergestellt. Zum Vergleich sind im folgenden die Betriebsbedingungen der

Polymerisationsanlagen Leuna und Schwarzheide einander gegenübergestellt.

	<u>Fahrweise</u>	<u>Gas</u>	<u>Phase</u>	<u>Temperatur</u> °C	<u>Druck</u> atü
Leuna	von unten nach oben	i-Butylen	flüssig	80-110	50
Schwarzheide	von oben nach unten	Propylen- Butylen	Gas	190-200	200

Obwohl die Versuchsbedingungen in Leuna und Schwarzheide nicht die gleichen waren, wurde der Einsatz des Mg-Kontaktes für die Gasolpolymerisation nicht aufgegeben. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Mg- und Original U.O.P.-Kontakt fast in jeder Hinsicht als gleich zu betrachten sind wie Vergleichsversuche, allerdings im Laboratoriumsmaßstabe, bei der Gasolpolymerisation und bei der selektiven Polymerisation gezeigt haben. Auch der U.O.P.-Kontakt wird beim Polymerisieren weich, und es ist anzunehmen, daß er unter den Betriebsbedingungen in Schwarzheide sich ebenso wie der Mg-Kontakt verhalten hätte. Durch zweckmäßige Verformung des Mg-Kontaktes und evtl. durch eine andere Fahrweise der Anlage wird dieser Kontakt wohl auch mit Vorteil bei der Polymerbenzinherstellung eingesetzt werden können.

#### Eigenschaften des hydrierten Polymerbenzins

Durch Hydrierung geht die Motoroktanzahl des Polymerbenzins zurück, und zwar die des Hochdruckbenzins von 81 auf 77, und die des Mitteldruckbenzins von 81 auf 62; die Bleiempfindlichkeit beträgt 13,5 bzw. 14. Der Vergleich bezieht sich auf technische Produkte, die mit demselben Kontakt erhalten wurden.

Bei den vielen bei 200 at durchgeführten Polymerisationsversuchen wurde die höchste Motoroktanzahl mit 79 (+ 0,1 % Pb = 95,5) bei einem Magnesiumphosphatkontakt-Polymerisat, die niedrigste dagegen mit 72 (+ 0,1 % Pb = 91,5) bei einem U.O.P.-Kontakt-Polymerisat gefunden; zwischen diesen beiden Werten liegen unter anderem die Oktanzahlen von Kohlekontakt-Polymerisaten. Ob U.O.P.- und Magnesiumphosphat-Kontakt-Polymerisate bei Mitteldruck denselben Rückgang der M.O.Z. nach dem Hydrieren zeigen wie der Kohle-Mitteldruckkontakt wurde noch nicht geprüft.

Die höher siedenden jeweils 5 Celsiusgrade umfassenden Fraktionen hydrierter Polymerbenzine aus 200 at-Versuchen mit verschiedenen Kontakten wurden auf ihr Klopfverhalten untersucht, wobei die Fraktion 185-190°C die höchste M.O.Z.,

B.A.G. Target

2171

-30/4.08

- 21 -

nämlich 75, zeigte. Bei den übrigen Fraktionen zwischen 160-205°C konnten keine wesentlichen Unterschiede in den Oktanzahlen festgestellt werden. Eine zwischen 230-250° siedende Fraktion ergab M.O.Z. 68.

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Polymerbenzinmengen wurden die Überladekurven in einem von Herrn Dipl. Ing. Witschakowski in Oppau entwickelten kleineren Motor durchgeführt. Dieser Motor ermöglicht eine gleiche Beurteilung von Flugkraftstoffen hinsichtlich Klopfverhalten bei Überladung wie der B.M.W.-Flugmotor. Die hydrierten Polymerbenzine wurden mit dem gebräuchlichen B<sub>4</sub>-Flugkraftstoff verglichen, der allerdings, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, gegenüber den hydrierten Polymerbenzinen einen anderen Siedeendpunkt aufweist.

	Hydriertes Polymerbenzin	B <sub>4</sub> -Kraftstoff
Sieverhalten	90% bis 140°C	Endpkt. 145°C
O.Z. ohne Pb	77	74-77
O.Z. mit 0,12% Pb	94	87

Die Überladekurven von B<sub>4</sub>-Kraftstoffen und hydriertem Schwarzheider Hochdruckpolymerisat fallen ungefähr zusammen; die Kurve für Schwarzheider Mitteldruckpolymerisat liegt 1,5 bis 2 at tiefer. Während von den im Laboratorium unter Hochdruck polymerisierten Benzinern das U.O.P.-Produkt ungefähr die gleiche Überladekurve ergibt wie das Schwarzheider Hochdruckpolymerisat, liegt die Kurve für das Magnesiumkontakt-Polymerisat 1/2 at höher; das gleiche gilt für ein von 170 bis 209°C siedendes Magnesiumkontakt-Polymerisat. Bei Mischungen von Hochdruckpolymerisat, Mitteldruckpolymerisat und B<sub>4</sub>-Kraftstoff mit ET 110 im Verhältnis 1:1 verschieben sich sämtliche Kurven nach oben, das Gesamtbild bleibt aber das gleiche wie ohne Zumischungen von ET 110. Mischt man dagegen anstelle von ET 110 Diäthylbenzol zu, so liegt die Kurve der Hochdruckpolymerisatmischung 2-3 at und die Kurve der Mitteldruckpolymerisatmischung bis zu 1 at über der Kurve der B<sub>4</sub>-Mischung.

Bei Zusatz von 20% Benzol zum Hochdruckpolymerisat fällt die Überladekurve noch ungefähr mit der entsprechenden B<sub>4</sub>-Mischung zusammen, bei 40% Benzolzusatz liegt sie bereits (~4 at) über der entsprechenden B<sub>4</sub>-Kurve. Diese Versuche waren orientierender Art. Es ist beabsichtigt, im B.M.W.-Flugmotor die Ergebnisse nachzuprüfen.

Streng vertraulich!

BAG Targget  
Oppau, den 24. Januar 1941/M.  
2171 -30/4. C3

300000098

Berichte, die für eine Besprechung über Gasverarbeitung  
in Leuna am 29. u. 30. I. 41 in Oppau angefertigt wurden:

Alkylierung mit  $H_2SO_4$  als Katalysator. (Dr. Blümel)

Isomerisierung von n-Butan mit  $AlCl_3$ . (Dr. Hantge)

Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von Borfluorid-Flußsäure oder Borfluorid-Wasser (vgl. U.S.A. Anmelde g. 309 405 und 311 471 = O.S. 12495. (Dr. Bertram)

Alkylierung von Isobutan mit Athylen mit Borfluorid/Wasser bzw. Borfluorid/Flußsäure als Katalysator. (Dr. Pip)

Aromatisierung von n-Paraffinen (Dr. Helms)

Polymerbenzin (Dr. Schütze)

Arbeiten zur Dehydrierung von Butan und Propan (Dr. Conrad)

Den Empfang einer vollständigen Sammlung der obigen Berichte bescheinigt:

- |                |                             |                           |
|----------------|-----------------------------|---------------------------|
| Exemplar Nr. 1 | ..... <i>Switze</i> .....   | (Dr. G. Wietzel)          |
| " " 2 und      | ..... <i>Jannek</i> .....   | (Dr. Jannek)              |
| " " 3          | ..... <i>Conrad</i> .....   | (Dr. Conrad)              |
| " " 4          | ..... <i>Andrusow</i> ..... | (Dr. Andrusow/Dr. Helms)  |
| " " 5          | ..... <i>Haubach</i> .....  | (Dr. Haubach/Dr. Schütze) |
| " " 6          | ..... <i>Hofeditz</i> ..... | (Dr. Hofeditz)            |
| " " 7          | .....                       |                           |

Ein weiterer Bericht „Alkylierung von Isobutan mit Isobuten“ wurde den Oppauer Herren kurz vor der Besprechung in Leuna persönlich von Herrn Dr. Blümel übergeben.

LAG 1.1.1941  
2171 - 30/4.03 300000099

Alkylierung mit  $H_2SO_4$  als Katalysator.

Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen bzw. Butenen mit Schwefelsäure als Katalysator wurde in einer halbkontinuierlich arbeitenden Laboratoriumsapparatur unter geringen Überdrücken in flüssiger Phase durchgeführt. Die hierzu verwendete Schwefelsäure war 90 - 100 %ig; bei Anwendung einer Konzentration von 96 - 98 % waren die besten Ergebnisse zu erzielen.

Alkylierung von Isobutan mit Propylen: Bei der Alkylierung von Isobutan mit Propylen konnte die theoretische Ausbeute von 238 % bei + 27° C und einem Mischverhältnis von 10 : 1 innerhalb der Fehlergrenze (244 %) erreicht werden. Die Einhaltung dieser Temperatur ist sehr wichtig, da Versuche zeigten, daß bei 25 bzw. 30° C die Ausbeuten bereits auf 80 - 90 % der Theorie sinken. Der Säureverbrauch ist jedoch auch bei dieser Temperatur sehr hoch und konnte nicht unter 0,8 kg/1 kg Alkylat gebracht werden. Bei tieferen oder höheren Temperaturen steigt der Säureverbrauch noch an. Sehr wichtig ist die Verwendung von wasserfreien Ausgangsstoffen. Ein in nahezu theoretischer Ausbeute erhaltenes Produkt wurde auf einer 10 Bödenkolonne in einige Fraktionen, die so gewählt waren, daß sich ein einzelner Kohlenwasserstoff anreichern kann, zerlegt und zur Feststellung der vorhandenen Stoffe der Ramanspektralanalyse (Dr. Timm und Dr. Thaler) unterworfen. Dabei zeigte es sich, daß

Hexane: 3 % 2,3-Dimethylbutan  
Heptane: 72 % davon 47 % 2,4- und 25 % 2,3-Dimethylpentan  
Oktane: 15 % davon 7 % 2,2,4-, 3 % 2,3,4- und 5 % 2,3,3-Trimethylpentan und 10 % über 185° erhalten wurden.

Außer den beiden angeführten Heptanen konnten keine weiteren Heptane, insbesondere das theoretisch ebenfalls zu erwartende, besonders erwünschte 2,2,3-Trimethylbutan ("Triptan"), nachgewiesen werden. Die Oktanausbeute steht mit dem Butengehalt des angewandten Propylens in Übereinstimmung. Auf Grund der Ramanspektralanalyse war keine besonders hohe Oktanzahl zu erwarten, was auch die festgestellte MOZ = 88 bewies. Die Alkylierung von



Isobutan mit Propylen liefert auch bei anderen Versuchsbedingungen keine Produkte, die eine Oktanzahl über 90 haben.

Alkylierung von Isobutan mit Buten:

Bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Buten konnte ebenfalls die theoretische Ausbeute mit 203 % (Theorie 204 %) fast erreicht werden und zwar bei 0° C und einem Mischverhältnis von 10 : 1. 190 %, d.h. 95 % der Gesamtausbeute, gehen bis 185° C über. Dieses Destillat hatte ein spez. Gewicht von 0,714, Bromzahl 2, Schwefel < 0,01, keine verharzenden Bestandteile (nach BVM) und eine Motoroktanzahl von 96.

Über Ausbeute und Beschaffenheit dieses Alkylates bis 185° gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Kolonnendestillation	%	Motoroktanzahl der Fraktion
53 - 98°	9,2	93,5
98 - 102°	23,4	99,5
102 - 108°	4,2	96,0
108 - 112°	7,5	94,5
112 - 115°	47,2	96,0
115 - 185°	8,5	91,0

Aus den Ramananalysen der einzelnen Fraktionen ergab sich nach der Berechnung folgende Zusammensetzung des Destillates bis 185° C:

Heptane: 5 % 2,2- } Dimethylpentan  
 5 % 2,4- }  
 Oktane: 27 % 2,2,4- }  
 29,5% 2,3,4- } Trimethylpentan  
 29,5% 2,3,3- }  
 höhere Kohlenwasserstoffe 4 %.

Es ist interessant, daß bei der Alkylierung Isobutan-Propylen das 2,3-Dimethylpentan entsteht, während bei der Alkylierung von Isobutan mit propylenhaltigem n-Buten bei tieferer Temperatur das 2,2-Dimethylpentan gebildet wird. Alle 3 Isooktane können nur durch Isomerisierung von mit n-Buten gebildeten Produkten gebildet worden sein. Die Ausbeuten sind bei allen dreien annähernd dieselben. Das zu erwartende 2,2,3-Trimethylpentan wurde dagegen

nicht gefunden. Einen Einfluß auf die alleinige Bildung der dreifach verzweigten Oktanisomeren dürfte das n-Buten-2 haben, welches zu über 90 % in dem angewandten n-Buten vorhanden ist und in cis- und trans-Form auftreten kann.

Der Versuch ist 120<sup>h</sup> mit 600 ccm 97 %iger (Anfang) Säure gelaufen und wurde bei einer Säurekonzentration von 92 % abgebrochen, da der Anteil über 185° (Polymerisation) größer zu werden begann. Der Säureverbrauch war daher 13,5 kg stabilisiertes Alkylat/1 kg Säure.

Bei der Alkylierung Isobutan-Isobuten wurde die beste Ausbeute mit 184 % bei +25° C erzielt. Aber nur 86 % auf die Gesamtausbeute bezogen gingen bis 185° C über (MOZ = 93). Auch in diesem Falle werden die Ramanspektren Einblick in das Gemisch geben.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die Aufklärung, wie weit sich das Isobutan an der Alkylierung beteiligt. Bei den in dieser Richtung durchgeführten Versuchen mit Isobutan und Propylen bzw. n-Buten ergaben sich theoretische Ausbeuten. Die trotzdem auftretenden Verluste an Isobutan von 3-4 % liegen sicherlich außerhalb der Alkylierungsreaktion. Wenn der jeweilige Olefin-gehalt des angewandten Isobutans in Rechnung gestellt wird, erscheinen diese Verluste noch geringer.

Talk  
J. J. J. J.

12

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

25.1.1941. Dr.Ha/Gg.

*Wiederholte Versuche der Isomerisierung*

BAG Target

Isomerisierung von n-Butan mit AlCl<sub>3</sub>

2171 - 30/4.03

Die Versuche wurden in V2A-Schüttelautoklaven von 1/2-Ltr. Inhalt im 100 ccm Maßstab durchgeführt. Als Katalysator dienen 10 % AlCl<sub>3</sub>, die mit 30 % Diatomit-Pulver verdünnt wurden.

(Ohne Diatomit waren die Ergebnisse schlechter, desgl. mit Kieselgel, ebenso bei 5 % und 2,5 % AlCl<sub>3</sub>.) Es wurde mit Veränderung der Zeit und Temperatur in flüssiger Phase bei Eigendruck gefahren.

In 10 Strd. wurde bei 105 % Umsatz zu 60 % i-Butan, 1 % Propan und 7 % höhersiedende K.W. (= 88 % i-Butanausbeute) festgestellt. Zusatz von Chlorwasserstoff als Aktivator verkürzte die Zeit und erhöhte Umsatz und Ausbeute.

Mehr als 1 atü HCl = 1 % der Kohlenwasserstoffe ist zur Erzielung bester Ausbeuten und Umsätze nicht erforderlich. Günstigste Reaktionszeit ist 1 - 2 Stunden.

Zeit Std.	Temp.	atü HCl	% Umsatz			% i-C <sub>4</sub> Ausbeute
			% i-C <sub>4</sub>	% C <sub>3</sub>	% C <sub>5</sub> u. höher	
1	105	1	58	1	2	95
2	105	1	63	1	1	97

Anwendung von Wasserstoff zeigt im ganzen nur wenig Einfluß. Sie wirkt sich in kürzerer Reaktionszeit, guter Ausbeute und gutem Umsatz bei etwas erhöhter Temperatur aus. (Versuche im Rührautoklaven 1 Std., 120°C, 1 atü HCl)

H <sub>2</sub> atü	% Umsatz			% i-C <sub>4</sub> Ausbeute
	i-C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>5</sub>	
-	71	7	7	84
20	63	0	1	98
50	66	1	1	97

Eine Reihe von weiteren Fragen soll in einer kleinen, kontinuierlich laufenden Apparatur geklärt werden.

*Handwritten notes:*  
Hauptmischkante  
maximaler Umsatz  
Körper mit 1 atü  
HCl entspricht  
am besten  
Körper mit 1 atü  
HCl  
J.H.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

2171 -30/4-3  
25. Januar 1941 Dr. Btm/Gb.

Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von Borfluorid-

=====

Flußsäure oder Borfluorid-Wasser. (vgl. U.S.A. Ann. 309405 u. 311471-O.Z. 12495)

=====

Die Versuche wurden in verkupferten Rührautoklaven von 1 Ltr. Inhalt in flüssiger Phase unter Eigendruck der Kohlenwasserstoffe ausgeführt.

Katalysatorherstellung:

- 1.) 39,5%ige Flußsäure wurde unter Kühlung mit Borfluorid gesättigt. Aus der Gewichtszunahme berechnete sich eine Zusammensetzung, z.B. zu 117% HF, 17,9% H<sub>2</sub>O und 70,4% BF<sub>3</sub>.
- 2.) In derselben Weise wurde Wasser mit Borfluorid gesättigt, wobei die Gewichtszunahme 79% betrug.

Die Alkylierungen wurden mit einem Molverhältnis Isobutan : Propylen von 4 : 1 oder 3 : 1 durchgeführt. Das Gewichtsverhältnis von Katalysatorlösung zu den jeweils vorhandenen Kohlenwasserstoffen war etwa 1 : 1 bis 1,5 : 1.

Die Kohlenwasserstoffe wurden flüssig unter Eigendruck abgemessen und das Propylen zuletzt zur Vermeidung eines stärkeren Temperaturanstiegs und um die Bildung von Polymerisaten zurückzudrängen, langsam während 20 - 25 Minuten dem Reaktionsgemisch zugeführt. Der Versuch war beendet, wenn der bei der Propylenzugabe zunächst etwas angestiegene Druck wieder gesunken war und einige Zeit konstant blieb. Die Gesamtversuchsdauer betrug 45 - 55 Minuten.

Die günstigste Versuchstemperatur wurde zu 25 - 30° C ermittelt. Bei 0 und 50° C ausgeführte Versuche lieferten schlechtere Ergebnisse, wobei bei durchschnittlich kleinerer Gesamtausbeute relativ mehr höhersiedende Produkte entstanden.

Die Katalysatorlösung wurde abgetrennt und die Benzinanteile vom Alkylat nach Reinigung bis 190° C abdestilliert.

Die Ausbeuten an Gesamtalkylat streuten bei den einzelnen Versuchen stark. Sie betragen in den günstigsten Fällen bei vollständigem Olefinumsatz bis zu 100% der Theorie (238). Das Gesamtalkylat enthielt bis zu 90% Benzinanteile, meistens allerdings weniger.

Beispiele:

=====

Katalysator:	Borfluorid-Flußsäure	Borfluorid-Wasser
Molverhältnis:	3:1	3:1
Versuchstemperatur:	30°	25°
Versuchsdauer:	40 Min.	50 Min.
Alkylatausbeute bezogen auf Olefine:	236%	204%
Alkylatausbeute bezogen auf Theorie:	99%	86%
Benzinanteil vom Alkylat:	89%	85%

Bei wiederholter Verwendung derselben Katalysatorlösung ohne jedesmalige frische Sättigung stiegen die Ausbeuten bis zum 3. oder 4. Versuch zunächst stark an, fielen dann aber wieder schnell ab. Der Benzinanteil verhielt sich entsprechend und betrug z.B. beim 8. Versuch mit Borfluorid-Flußsäure als Katalysator nur noch 64%, beim 6. Versuch mit Borfluorid-Wasser nur noch 42% des Alkylats. Durch Wiederaufsättigung mit Borfluorid kann die Kontaktlösung wieder auf ihre ursprüngliche Wirksamkeit gebracht werden.

Die Motorcktanzen der erhaltenen Benzine wurden zu 77,5 - 83,5 bestimmt. Nach Zusatz von 1 ccm/Ltr. Bleitetraäthyl stieg die M O Z z.B. von 77,5 auf 94. Die Bleiempfindlichkeit war im Mittel 13,5.

Die Zusammensetzung des Benzins ergab sich nach Feinfraktionierung und Ramanuntersuchung der C<sub>7</sub>-Fraktionen etwa zu:

76 Heptane	}	45%	2-4-Dimethylpentan
		30%	2-3-Dimethylpentan
		1%	2-Methylhexan
		24%	höhersiedende Kohlenwasserstoffe

Andere  $C_7$ -Kohlenwasserstoffe waren nicht nachzuweisen, auch kein Triptan.

Zur genaueren Prüfung der Eignung der verwendeten Kontakte für Alkylierungsreaktionen sollen die Versuche im kontinuierlichen Verfahren fortgesetzt werden.

gez.: Bertram

AMMONIAKLABORATORIUM-OPPAU

25. Januar 1941 Dr. Pp/Gb

BAG Target

2171 -30/4 (3

Alkylierung von Isobutan mit Äthylen mit Borfluorid/Wasser bzw. Bor-  
-----fluorid/Flussäure als Katalysator.  
-----

Die Versuche wurden in verkupferten 1-Ltr. Schüttel- und 2 Ltr. Rühr-  
autoklaven unter dem Eigendruck der Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Vor  
allem wurde Isobutan mit Äthylen alkyliert in Gegenwart von 40%iger HF,  
gesättigt mit Borfluorid und Wasser, gesättigt mit Borfluorid. Hierbei  
zeigte sich im Verlaufe der Alkylierung, daß die Dichte des Katalysators  
von 1,75 nach etwa 12maliger Alkylierung auf 1,35 gesunken war unter Vo-  
lumen- und Gewichtszunahme, da die geringen gebildeten Polymerisations-  
produkte des Äthylens sich bevorzugt in der Katalysatorschicht ansammel-  
ten. Nach dem Verdünnen mit Wasser läßt sich aus dem Katalysator ein Öl  
abscheiden mit nur geringer Verseifungszahl von 1,8, aber mit sehr hoher  
Jodzahl (im Vakuum destilliert) ein Zeichen, daß sich stark ungesättigte  
Produkte gebildet haben. Der Sauerstoffgehalt dieses Öles betrug nur 1,5%.

Durch diese Ansammlung eines Polymerisationsproduktes sinkt die Leistung  
des Katalysators ab, etwa nach 12maliger Alkylierung; die Regenerierung  
kann aber ohne Schwierigkeiten durch erneutes Sättigen des Katalysators  
mit Borfluorid geschehen. Ein Maximum zeigt jeder Katalysator erst bei der  
dritten oder vierten Anwendung. Die Ergebnisse bei 17 bis 20° waren fol-  
gende: Der Katalysator im Schüttelautoklaven betrug dabei 150 Gew.%, be-  
zogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe, im Rührautoklaven 230 Gew.%.  
.

Tabelle I  
=====Schüttelautoklav: Molverhältnis i -  $C_4H_{10} : C_2H_4 = 1:0,5$  je 12 Stunden.

Katalysator	% Umsatz	% Ausbeute Theorie 307	Jodzahl	Vol.% - 185	M.O.Z.
40%ige HF 1.Anwen- dung	97	130	< 2	92	85
+ BF <sub>3</sub> (= 69%) 4.Anwen- dung	97,5	292	< 2	90	90,5
12.Anwen- dung	47	155	6	78	86
" + Ni (4%)	95	230			86
" + Al (4%)					
40%ige HCl + BF <sub>3</sub> (=67%)		210	< 2	84	83,5
Wasser + BF <sub>3</sub> (=77%)					85,6
Borfluoridmono- hydrat (= 84%)		220	1	84	85
Wasserfreie HF+BF <sub>3</sub> (= 3%)		80			
(= 26%)		240			
(= 43%)		307	4		80



Rührautoklav	Zeit in Stunden	KW -	Molverhältnis	% Ausbeute	Vol.%	- 185 M.O.Z.
40%ige HF+BF <sub>3</sub>	3	1-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 1 : 0,7		260	85	90
75%ige HF+BF <sub>3</sub>	2	" "	1 : 0,6	233	80	90
Wasser + BF <sub>3</sub>	8	" "	1 : 0,6	197	85	90
65%ige H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + BF <sub>3</sub>	3	" "	1 : 0,6		80	92,5

Für die Alkylierung ist hohe Rührgeschwindigkeit sehr wichtig, da sonst leicht höhere Jodzahlen auftreten, wenn über der flüssigen Phase freies Borfluorid sich befindet, welches stark polymerisierend auf das Äthylen einwirkt.

Wasser oder 40%ige HF mit Borfluorid gesättigt, mit oder ohne Nickelzusatz, geben Alkylate mit gleichen Oktanzahlen, nur bei Wasser/Borfluorid mit geringerer Ausbeute.

Die Zusammensetzung des Alkylats ist folgende:

40 - 57°	4 Vol.%	
57 - 75°	36 "	% M.O.Z.: 99,5. Ramanspektrum: { 2/3: 2,3-Dimethylbutan 1/3: 2-Methylpentan
75 - 122°	33 "	% " " " : 80
122 - 185°	20 "	%

Wurde der Katalysator siebenmal verwendet, betrug die Alkylatfraktion 57 - 60° 50 Vol.% und enthielt 90% 2,3-Dimethylbutan und nur 10% 2-Methylpentan.

Bei der Alkylierung mit wasserfreier HF/Borfluorid ergab das Alkylat:

30 Vol. %	n-Pentan (!)
20 "	2,3-Dimethylbutan
50 "	höhere Kohlenwasserstoffe

Die Versuche werden in einer größeren halbkontinuierlichen Apparatur fortgesetzt.

Cip  
K

300000109

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

25. Januar 1941

Dr.Hlm/Gb

BAG Target

2171 -30/4.03

Seit der Besprechung vom 24.7.1940 wurden die Fragen der Aromatisierung von n-Paraffinen insbesondere nach folgenden Richtungen weiter verfolgt:

- 1.) Kontakte,
- 2.) Änderung des Druckes zwischen 1 - 10 atü .

Als beste Kontakte haben sich  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Gele erwiesen, bei denen entweder schon vorgeformtes, reaktionsfähiges  $Al_2O_3$  als Träger für das nachträglich aufgebraute  $Cr_2O_3$  benutzt wurde, oder aber solche Oxyd-Mischungen, die durch gleichzeitiges Ausfällen aus saurer oder alkalischer Al-Cr-Salz-Lösung (ev. unter Beachtung eines bestimmten pH-Wertes) erhalten wurden. Die Art der Trocknung solcher Gele ist nicht unwichtig für die mechanische Festigkeit, die katalytische Wirksamkeit, die Regenerationsdauer und für die Regenerationsfähigkeit. Die Zugabe von kleineren Mengen Ni-, Co- usw. Salzen machte sich fast immer in einer erhöhten Krackleistung der Kontakte bemerkbar.

Abgesehen von vielen zur Orientierung über die Kontakte unternommenen Versuche in Quarzröhren mit  $100\text{ cm}^3$  Füllung, wurde insbesondere ein mit  $500\text{ cm}^3$  Kontakt gefülltes Eisenrohr benutzt. Die Produkte wurden dem Reaktionsraum mit einer Bospumpe zugeführt.

Zur Untersuchung kamen zwei Benzine von verschiedenem Ursprung, nämlich Kogasin I ( $90^\circ - 200^\circ$ ) und Benzin aus badischem Erdöl ( $90^\circ - 200^\circ$ ). Ihre Zusammensetzung erwies sich als vorwiegend paraffinisch mit etwa 60 - 70% geradkettigem Anteil.

Der Vergleich der Druckversuche (1 - 10 atü) mit den drucklosen bei gleichem Durchsatz zeigte keinen wesentlichen Unterschied. Die Verrußung und das Abklingen der Aktivität war bei ersteren Versuchen höchstens größer.

Als Durchschnitt aus den vielen vorhandenen Daten mögen folgende Versuchsergebnisse angeführt werden:

300000110

BAG Target

2171 - 30/4. C3

Versuchsbedingung:	Kogasin I :	Benzin aus bad. Öl :
Siedebereich	90° - 200°	90 - 200°
Dichte	0.715	0.735 - 0.755
Oktanzahl	26.0	12.0
Durchsatz/100 cm <sup>3</sup> Kont.	40 cm <sup>3</sup> /St.	40 cm <sup>3</sup> /St.
Umsatz	Flüssigk: 80% Gas: 8% Koks: 12%	Flüssigk: 84% Gas: 6% Koks: 10%
Kontakt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in versch. Verhältnissen (z.B. 10:1)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in versch. Verhältnissen (z.B. 10:1)
Dauer der Versuche	14 Tage	40 Tage
Zeitdauer bis zur Regeneration	6 - 8 Stunden	8 Stunden
Regenerationsdauer	2 - 3 Stunden	2 - 3 Stunden
Dichte d. Reaktions- produktes	~ 0.78	~ 0.80
Gaszusammensetzung	H <sub>2</sub> : 70 - 75% Ges. K.W. : 25-20% Ung. K.W. : 5%	H <sub>2</sub> : 80% Ges. K.W. : 15% Unges. K.W. : 5%
Oktanzahl d. Reak- tionsprod.	~ 70.0	~ 74.0
Aromatengehalt d. Reaktionspred.	~ 60%	~ 60%

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

BAG (1941. Dr. Schütz/sg.  
Tägert2171 -30/4 C3  
BAG TägertPolymerbenzin

2171 -30/4. C3

Hoch- und Mitteldruckanlagen in Schwarzheide laufen, wie seinerzeit angegeben wurde.

Bei der Anlage Rauxel, die 15 - 25 tato Gasol verarbeiten soll, beginnt im Februar die Montage. Der Anfahrtstermin ist Juli ds. Js.

Es sind Unterhandlungen mit den Mineralölwerken Stettin-Pölitz im Gange wegen einer Anlage, in der etwa 4000 tato Benzin produziert werden sollen. Hier würde ein Paraffin-Spaltgas zur Verarbeitung kommen mit 54 % C<sub>3</sub> - C<sub>7</sub> - Olefinen und 15 % Äthylen.

Laboratoriumsversuche zeigten, daß, wie schon früher vermutet wurde, das Äthylen zu etwa 50 % umgesetzt wird. Die Oktanzahl des Benzins wird dadurch nicht beeinflusst, doch fällt der bis 200° siedende Anteil des Rohpolymerisats von etwa 93 % auf etwa 87 %.

Ferner interessieren sich die Apollowerke in Preßburg für eine Anlage zur Verarbeitung von Krackgasen aus Rohöl. Das hier umzusetzende Flüssiggas würde etwa 25 - 30 % Olefine enthalten. Etwa 1500 tato Benzin würden zunächst in Frage kommen.

Die Laboratoriumsversuche zur Herstellung besserer Polymerisationskontakte sind soweit gediehen, daß jetzt mit der Herstellung des Kontaktes in größerem Maßstabe begonnen werden kann. Es besteht die Absicht, im Frühjahr mit einem Magnesiumkontakt einen Großversuch in der Hochdruckanlage in Schwarzheide durchzuführen.

Die Versuche mit den Magnesiumphosphat-Kontakten ließen erkennen, daß die Reaktionstemperatur wahrscheinlich bei 180 - 190° gehalten werden muß, um eine lange Lebensdauer zu erreichen. Die Umwandlung des Orthophosphats in das inaktive Metaphosphat verläuft bei 220°, der Reaktionstemperatur des bisher verwendeten Holzkohlekontaktes anscheinend zu rasch.

Eine 1-Probe eines Magnesiumphosphat-Kontaktes wurde am 30. Juli des vergangenen Jahres nach Leuna geschickt, wo er, wie in der letzten Besprechung verabredet wurde, auf seine Verwendbarkeit für die Isobutylene-Polymerisation geprüft werden sollte. Bisher ist uns aber das Ergebnis noch nicht bekannt.

gez. Schütze

*Dr. Schütz  
Hauptamt*

Notiz für die Besprechung über Gasverarbeitung  
am 28/29.1.41 in Iwona.

Betr. Arbeiten zur Dehydrierung von Butan und Propan.

1. Labor-Versuche.

Der auf der Oppauer Besprechung am 24/25.7.40 beschriebene, aus einer Chrom-Tonerde-Paste in Kugelform hergestellte Kontakt ergab im Dauerversuch mit n-Butan folgende Werte:

Belastung 1:500. Gesamt-Betriebszeit (ohne Regenerierung) 520 Std.  
80 einzelne Betriebsperioden von im Mittel  $6\frac{1}{2}$  Std.

Anfangswert: 40 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über  $7\frac{1}{2}$  Std.

Endwert: 36 % " " 90 % " " "

Der Kontakt war zum Schluß teilweise zer Splittert.

Augenblicklich Versuche zur Herstellung eines nicht splittenden Kontaktes. Zumischung von Magerungsmittel und Abstimmung der Peptisationsäure. Einfluß des Peptisationsmittels zeigt sich an folgenden Zahlen:

<u>Säure</u>	<u>Schüttgewicht</u>	<u>Umsatz an Butan</u> <u>über 8 Stunden</u>	<u>Ausbeute</u>
0,5 % d. Theorie	606 g/Ltr.	44 %	90% weich
3,0 % "	741 "	39 %	90% hart
6,0 % "	869 "	34 %	90% spröde

Versuche mit Propan.

Mit Propan werden mit dem Kontakt in Kugelform folgende Werte erhalten:

1:1000 25 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über 7 Stunden

1:1500 33-34% " " " " " " "

300000113

BAG Target

2171 -30/4.03

23.1.41

## 2. Halbtechnische Anlage.

Ofendimensionen: 3,5 m hohes Rohr, 50 mm  $\varnothing$  lichte Weite. Wirksame (beheizte) Kontaktmenge 3 Ltr.

a) Versuche mit stückigem Kontakt (4-6 mm Körnung) ergaben Schwierigkeiten beim Schleusen und sehr hohen Abrieb (bis 10 %). Bei Belastung 1:500 wurden 37 % Umsatz bei 90 % Ausbeute erreicht.

b) Versuche mit kugelförmigen Kontakt (6 mm  $\varnothing$ ).

Die Förderung ging deutlich besser, wenn auch noch nicht ganz glatt, was an der Thermolementhülse in der Achse des Rohres liegen dürfte. Es wurden die gleichen Umsätze wie beim stückigen Kontakt erzielt. Der Abrieb war bei Benutzung einer Förderschnecke zu groß. Einbau einer Austragvorrichtung nach Leunaer Zeichnung. Der Kontakt bleibt beim Eintritt in die Fördertrommel leicht stecken. Abänderung im Bau.

BAG 300000114  
 2171 Target  
 -30/4.C3

Alkylierung von Isobutan mit Isobuten.

Die Destillation eines Alkylates bis 185°, erhalten bei + 25° Reaktionstemperatur, ergab auf der Zehnböden-Kolonne folgende Werte:

Kolonnen-destillation	%	Kolonnen-destillation	%
22-78	7,5	102-108	4,4
78-83	2,6	108-112	10,0
83-91	4,3	112-115	23,5
91-98	9,2	115-185	14,0
98-102	24,5		

Die Zusammensetzung ergab sich aus der Berechnung der Raman-spektralanalysen der einzelnen Fraktionen:

<u>Hexane</u> :	5 %	2,3-Dimethylbutan
<u>Heptane</u> :	8 %	2,4- )
	2,5 %	2,3- ) Dimethylpentan
<u>Oktane</u> :	36,5 %	2,2,4 )
	12,5 %	2,3,4 ) Trimethylpentan
	20,5 %	2,3,3 )
	8 %	2- und 3- Methylheptan

Höhere Kohlenwasserstoffe : 7 %

Es konnten keine weiteren Oktane, auch nicht das theoretisch mögliche 2,5-Dimethylhexan oder das 2,2,3,3-Tetramethylbutan nachgewiesen werden. Die Oktanzahl dieses Destillates war 91, was durch Auftreten von 15 % Klopffwert - senkenden Stoffen erklärlich ist.

BAG Target

2171 - 30/4 - 03

PROTOKOLL

der

KOHLWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER

GASVERARBEITUNG

im Ammoniakwerk Merseburg

am 29./30. Januar 1941

N 927



300000116

Exemplar Nr. 12

PROTOKOLL

BAG

Target

2171

-30/4.03

der

KOHLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER GASVERARBEITUNG  
im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Januar 1941

Themen:

Katalytische Dehydrierung  
Alkylierung  
Säurepolymerisation  
Isomerisierung  
Polymerbenzin

Hofeditz, Büro Sparte I  
Oppau, Februar 1941.

INHALTSVERZEICHNISSeite

<b>Katalytische Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen</b>		<b>2-16</b>
Isobutan	Laborversuche Leuna	3
"	Halbtechn. Versuche Leuna	5
n-Butan	Laborversuche Leuna	4
"	Halbtechn. Versuche Leuna	7
"	Laborversuche Oppau	8
"	Kleintechn. Versuche Oppau	8
Iso-+ n-Butan	Laborversuche Leuna	4
Propan	Laborversuche Leuna	5
"	Laborversuche Oppau	8
Kontaktregeneration	Halbtechn. Versuche Leuna	6
Zusammenarbeit	Leuna-Oppau auf dem Kontaktgebiet	9
Dehydrierung mittels Chlor		10
Katalytische Dehydrierung in USA		11
<b>Alkylierung mittels Schwefelsäure</b>		<b>17-32</b>
n-Butylen	Versuche Leuna	19
"	Versuche Oppau	22
"	Versuche in USA	27
Isobutylen	Versuche Oppau	30
Propylen	Versuche Oppau	29
Krackbenzin	Versuche in USA	17
Polymerbenzin	Versuche in USA	32
Triisobutylen	Versuche Leuna	31
n-Oktylen	Versuche Leuna	32
Kreislaufapparat	für Benzolalkylierung	27

300000118

B.A.G

Target

INHALTSVERZEICHNIS

2171

-30/4 (3)

Seite

Alkylierung mittels Borfluorid

34-38

Propylen Versuche Oppau

34

Äthylen Versuche Oppau

36

Olefinkonzentrierung

39

Schwefelsäureregeneration

40

Säurepolymerisation in USA

40-45

Cold Acid Prozess

40

Hot Acid Prozess

42

Isomerisierung

46-49

Versuche Oppau

46

Versuche Leuna

47

Versuche in USA

47

Polymerbenzin

50

Dr.Hz/IM  
(Januar 1941)

**KOHLLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER GASVERARBEITUNG**  
im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Januar 1941

---

Anwesend: Von Leuna: U.a. die Herren Herold, Hill, Keinke,  
Kolb, Kühn, Nowotny, Pohl, Strätz

Von Oppau: Die Herren Wietzel, Winkler, Blümel,  
Gonrad (1.Tag), Jannek, Hantge, Häuber,  
Helms, Kuhn, Pip, Schütze

Von Hochdruck-Versu-  
chen, Lu : Die Herren Bähr, Nonnenmacher, Peters

Von Büro Sparte I: Die Herren Ringer, Hofeditz, Schellmann.

---

Von den Verfahren zur Herstellung flüssiger Treib-  
stoffe aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind im Hinblick auf  
den derzeitigen Bedarf sowie auf die auch in Zukunft voraus-  
sichtlich zu erwartende steigende Nachfrage nach hoch-oktan-  
zahligen Treibstoffen diejenigen von besonderem Interesse, mit  
denen es möglich ist, die in Deutschland anfallenden gasförmigen  
Kohlenwasserstoffe möglichst weitgehend in Treibstoffe von  
Isoktancharakter umzuwandeln.

Mit dem bisher für diesen Zweck in Deutschland  
vorgesehenen T 52-Verfahren kann man nur das Isobutan, das sind  
rund die Hälfte der bei der Benzin-Synthese insgesamt erzeug-  
ten Mengen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in Isoktan umwandeln. Durch  
Anwendung des in Amerika bereits grosstechnisch betriebenen  
Alkylierungsverfahrens ist es dagegen möglich, auch das n-Butan  
für die Herstellung isoktanartiger Treibstoffe nutzbar zu  
machen, wodurch die Menge an Isoktan rund

./.

verdoppelt werden kann.

Aus diesem Grunde plant Leuna zunächst in der eigenen Anlage von der T 52-Herstellung abzugehen und anstelle dessen eine Anlage zur Herstellung von Alkylat-Benzin zu errichten. Später sollen dann auch die anderen T 52-Anlagen in Deutschland auf Alkylierung umgestellt werden.

Herr Dr. Ringer hebt hervor, dass es im Interesse der beschleunigten Durchführung des Alkylierungsprojektes notwendig ist, die in Oppau und Leuna auf dem Gebiet der Alkylierung sowie der Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen erzielten Ergebnisse und Erfahrungen zusammenzufassen und die Gebiete in engem Erfahrungsaustausch gemeinsam weiter zu bearbeiten.

Die Besprechung beginnt mit den Berichten der Sachbearbeiter über die

#### KATALYTISCHE DEHYDRIERUNG

Bisher war bei den Arbeiten über katalytische Dehydrierung besonderes Gewicht gelegt worden auf die Dehydrierung des Isobutans zum Isobutylene, dem Ausgangsprodukt für die T 52-Herstellung. Insoweit bleiben die Arbeiten über die Isobutan-Dehydrierung auch weiter von Interesse. Im Hinblick auf die Alkylierung dagegen ist es wichtig, die Dehydrier-Kontakte auch für die Verarbeitung des n-Butans dahin zu entwickeln, dass man bei guten Gesamtausbeuten möglichst hohe Umsätze je Durchgang erhält, da der Wirkungsgrad der Alkylierung mit steigender n-Butylene-Konzentration in der der Alkylierung zugeführten n-Butan - n-Butylene-Fraktion des Dehydrier-Abgases ansteigt.

#### DEHYDRIERUNGSVERSUCHE LEUNA

Herr Dr. Strätz berichtet über den Stand der Dehydrierungs-

300000121

BAG

Target

2171

-30/4 33

arbeiten im Labor- und halbertechnischen Masstab.

A. Laboratoriumsergebnisse

1.) Dehydrierung von  $C_4H_{10}$

Während man früher für die Kontaktherstellung als Kontaktträger ein käufliches Tonerde-Hydrat der Industrie verwendete, wird die Tonerde jetzt durch Umfällung in eine hoch-aktive Form übergeführt. Die Kontaktentwicklung auf Basis dieser hoch-aktiven Tonerde-Hydrate führte zur Züchtung katalytisch hoch-aktiver Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte, die zu formfesten Kugeln verarbeitet werden konnten. Durch Variierung des Chromgehaltes, des Alkaligehaltes und der Glühtemperatur gelang es, einen aktiven Tonerdehydrat-Kontakt in Form fester Kugeln zu erhalten, der im Labor im Kurzversuch folgende Werte für  $C_4H_{10}$  ergab:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-oden-länge h	Reaktionsgas		Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	% C	Abgetrennte $C_4$ -Fraktion	
			% $C_4H_8$	% Gesamt-olefine				$C_4H_{10}$	$C_4H_8$
1000	560	8	27,3	29,1	41	91	4	60	40
1000	580		28,3	30,1	43	91	6		

Über Dehydrierperioden von 1-2 Stunden wurden sogar Umsätze von 50 % erreicht (31-32 %  $C_4H_8$  im Reaktionsgas).

Bei Dauerversuchen im Labormasstab wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-oden-länge h	Lauf-zeit h	% Ge-samt-olefine im Gas	Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	R.Z.A. x)	% C		Abge-trennte $C_4$ -Fraktion	
								a.d. $C_4H_{10}$ Kontakt-Bildg.	für $C_4$ -Fraktion	$C_4H_{10}$	$C_4H_8$
1000	520	8	200	25,4	34	90	0,765	5,0	0,3	66	37
	560	4		27,5	38	91	0,840			62	38

x) kg erzeugtes Butylen/ltr Kontakt n.h

## 2.) Dehydrierung von $nC_4H_{10}$

Die zur Dehydrierung von  $nC_4H_{10}$  benutzten Kontakte waren im wesentlichen die gleichen wie die bei der  $iC_4H_{10}$ -Dehydrierung.

Es wurden mit Kontakt 5530 folgende Ergebnisse erzielt: (Kurzversuch)

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-odenlänge h	% Gesamtolefine im Gas	Umsatz %	Ausbeute Gew.-%	% C	% $C_4H_{10}$ für C-Bildung
1000	550	8	23,1	30	92-93	7,0	0,4
		4	24,8	33			

Über Laufzeiten von einigen 100 Stunden können jedoch diese Werte nicht erhalten werden. In Dauerversuchen über 300 Stunden wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-odenlänge h	% Gesamtolefine im Gas	Umsatz %	Ausbeute Gew.-%	R.Z.A. %	% C	% $iC_4H_{10}$ für C-Bildg.	Abgetrennte $C_4$ -Fraktion für $nC_4H_{10}$ $nC_4H_8$	
1000	520	8	19,4	24,0	90	0,540	5	0,3	76	24
	580	4	20,6	26,0	91	0,590	6		74	26

## 3.) Dehydrierung von Mischbutan

Die Versuche mit Mischbutan ergaben sehr günstige Ergebnisse. Zur Untersuchung kamen dieselben Kontakte wie bei der  $i$ - und  $n$ - $C_4H_{10}$ -Dehydrierung.

Gemische aus gleichen Teilen  $iC_4H_{10}$  und  $nC_4H_{10}$  wurden annähernd im gleichen Verhältnis dehydriert. Die Ausbeuten liegen bei 90 %.

In Dauerversuchen wurden bisher  $iC_4H_{10} : nC_4H_{10}$ -Gemische im Verhältnis 75 : 25 und 50 : 50 studiert. Dabei wurden mit Kontakt 5530 folgende Ergebnisse erzielt:

300000123

BAG

Target

2171

-30/4.53

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri- oden- länge h	Lauf- zeit h	i : n Ein- gang	Um- satz %	Aus- beute Gew.- %	A u s g a n g s g a s			
							$C_4H_{10}$	$nC_4H_{10}$	$C_4H_8$	$nC_4H_8$
1000	510	8	250	73,0/	27	90	56	20,8	17-18	7
	570	4		26,4	30					
1000	520	8	250	50/	25	88-90	39	37	10,5	12
	590	4		50	27					

#### 4.) Dehydrierung von Propan

Die Propan-Dehydrierung wurde nur beiläufig studiert, um das Gesamtbild abzurunden. Kontakt 5530 setzte bei Bel. 1000 bei 575° über 140 Stunden Laufzeit:

in 8 Stundenperioden 22 % um und

in 4 Stundenperioden 33 % um.

Die Ausbeuten liegen um 90 %.

#### B. Halbtechnische Versuche

##### Isobutan

In der Versuchsanlage Me 52 ist seit 1.7.40 ein Röhrenbündelofen mit kontinuierlicher Kontaktförderung in Betrieb. Das Bündel besteht aus 16 Röhren von 52 mm  $\varnothing$  und 6 m Länge mit 170 ltr Kontakthalt. In der Produktionsanlage, die im Frühjahr 1941 in Betrieb genommen werden soll, finden die gleichen Bündel Verwendung.

Die Kontaktaustragung erfolgt durch 16 Schleuskammern, die über einen Zahnkranz laufen. Bei der Inbetriebnahme mussten an der Schleuse erst eine Reihe technischer Kinderkrankheiten beseitigt werden. Dann konnte in einer zweimonatlichen Betriebsperiode die Brauchbarkeit der Schleuse nachgewiesen werden. In dieser Zeit erfolgte das Durchwandern des Kontaktes durch den Ofen und die Ausstragung ohne wesentliche Störungen. Neuerdings traten bei der Aus-



tragung wieder Schwierigkeiten auf, die vermutlich durch das nicht genügend harte Material der Schleuse bedingt sind.

~~Die Cu-Auskleidung der Sieromal-8-Rohre bewährte sich nicht und wurde durch S-Angriff zerstört. Dagegen wurden mit dem darunter liegenden Si-8 gute Erfahrungen gemacht. Dieses Material soll daher bei der Grossanlage Verwendung finden.~~

Als Schleuskontakt wurde der vorläufige Betriebskontakt 1850, sogen. "alter Kontakt" verwendet, der in 6 mm Kugeln hergestellt wird, die sich durch besondere Festigkeit auszeichnen. Die Schleusgeschwindigkeit wurde zwischen 40 und 80 ltr/h variiert, d.h. die Kontaktaufenthaltszeit lag zwischen 4 und 2 Stunden. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bei Bel. 1000 wurden bei 4-5 stündiger Aufenthaltsdauer 22-23 %, bei 2-stündiger Aufenthaltsdauer 25 % des  $iC_4H_{10}$  umgesetzt mit 82 - 84 %iger Ausbeute. Die C-Abscheidung betrug 7-10 %, d.s. 3-5 % zersetztes  $iC_4H_{10}$ .

Der Kontaktabrieb lag in erträglichen Grenzen. Pro Tag wurden nach den bisherigen Ergebnissen  $5\frac{5}{6}$  ltr Kontakt zerrieben bei einem täglichen Kontaktdurchsatz 1 m. Die mechanische Haltbarkeit beträgt demnach 700-800 Stunden, d.h. 1 to Kontakt produziert 350 to Isooktan bis sie zerrieben ist.

#### Regeneration in Me 52

Die Kontaktreaktivierung wurde diskontinuierlich und kontinuierlich studiert.

Diskontinuierlich erfolgte sie in einem keramischen Schachtofen von 600 ltr Inhalt, in Chargen von 360 ltr. In 3-5 Stunden wurde unter Steigerung des  $O_2$  von 1-2 % auf 12, der C von 10-12 % auf 2 % C abgebrannt. Als Verbrennungsgas dienten Rauchgase, die mittels Gebläse im Kreislauf gefahren wurden. Diese Art der Reaktivierung wurde von dem einfacheren kontinuierlichen Verfahren abgelöst. Bei diesem Verfahren wandert ständig der kohlenstoffhaltige Kontakt von oben nach unten durch den ausgemauerten Schacht der

300000125

BAG Target

2171

-30/4. 73

sogen. Vorverbrennungszone, wobei der C durch einen seitlichen  $O_2$ -haltigen Gasstrom abgebrannt wird. Der  $O_2$ -Gehalt des Kreislaufgases beträgt 2-3 %. Dann wandert der Kontakt durch Rohre, in denen von unten Luft entgegengeblasen wird, sodass also in dem Masse, wie der Kontakt an C verarmt, der  $O_2$ -Gehalt im Gas ansteigt. Die Temperatur liegt zwischen 400 und 600°.

Der C braucht nur zu etwa 60-70 % abgebrannt zu werden, ohne dass die Aktivität des Kontaktes leidet. Der kontinuierliche Ofen ist seit 2 Monaten im Betrieb.

Nach den Versuchen benötigt man zur Reaktivierung die 1-1,5fache Kontaktaufenthaltszeit wie bei der Dehydrierung oder bei gleicher Schleusgeschwindigkeit den 1-1,5fachen Reaktionsraum bei der Reaktivierung.

Mit den weiter vorn genannten Kontakten auf Basis hoch-aktiver Tonerde konnten halbtechnische Versuche zur Dehydrierung von n-Butan noch nicht ausgeführt werden, da die Herstellung grösserer Chargen dieser Kontakte noch Schwierigkeiten macht.

Mit dem "alten Kontakt" (1850) wurden im 25 ltr-Ofen mit n-Butan wenig günstige Resultate erzielt:

Bei Bel. 1000, Temperatur 550-580°C wurden 17 % des  $nC_4H_{10}$  mit 76 % Ausbeute umgesetzt.

Es muss daher - so lange die Herstellung eines wirksameren Kontaktes in grossem Masstab noch nicht möglich ist - für den Einsatz der n-Butan-Dehydrierung bei der Alkylierung mit einer  $nC_4$ -Fraktion von 12-15 % n-Butylen-Gehalt zunächst gerechnet werden.

#### DEHYDRIERUNGSVERSUCHE OPPAU

Herr Dr. Conrad berichtet über den Stand der Dehydrierungsarbeiten in Oppau.

/.

1. Labor-Versuchea) Dehydrierung von n-Butan

Der auf der Oppauer Besprechung am 24/25.6.40 beschriebene, aus einer Chrom-Tonerde-Paste in Kugelform hergestellte Kontakt ergab im Dauerversuch mit n-Butan folgende Werte:

Belastung 1 : 500. Gesamt-Betriebszeit (ohne Regenerierung) 520 h  
80 einzelne Betriebsperioden von im Mittel 6 1/2 h.

Anfangswert: 40 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über 7 1/2 h

Endwert: 36 % " " 90 % " " " "

Der Kontakt war zum Schluss teilweise zersplittert.

Es werden zur Zeit Versuche zur Herstellung eines nicht splitternden Kontaktes ausgeführt durch Zumischung von Magerungsmittel und Abstimmung der Peptisationsäure. Den Einfluss des Peptisationsmittels auf Umsatz und Kontakthärte zeigen beispielsweise die folgenden Zahlen:

<u>Säure</u>	<u>Schüttgewicht</u>	<u>Umsatz an Butan über 8 Stunden</u>	<u>Ausbeute</u>	<u>Kontakt</u>
0,5 % d.Theorie	606 g/ltr	44 %	90	weich
3,0 % "	741 "	39 %	90	hart
6,0 % "	869 "	34 %	90	spröde

b) Dehydrierung von Propan

Mit Propan werden mit dem kugelförmigen Kontakt folgende Werte erhalten:

Belastung 1 : 1000 25 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über 7 h

" 1 : 500 33-34% " " " " " "

2. Halbtechnische AnlageDehydrierung von n-Butan

Ofendimensionen: 3,5 m hohes Rohr, 50 mm Ø lichte Weite.  
Wirksame (beheizte) Kontaktmenge: 5 ltr.

a) Versuche mit stückigem Kontakt (4-6 mm Körnung) ergaben Schwierigkeiten beim Schleusen und sehr hohen Abrieb (bis 10%)

300000127

B.A.G Target

2171

-30/4.03<sup>9</sup>

Bei Belastung 1 : 500 wurden über 6 Stunden 37 % Umsatz bei 90 % Ausbeute erreicht.

b) ~~Versuche mit kugelförmigem Kontakt (6 mm Ø), Pillen~~  
von Hand geformt.

Die Förderung ging deutlich besser, wenn auch noch nicht ganz glatt, was an der Thermoelementhülse in der Achse des Rohres liegen dürfte. Es wurden die gleichen Umsätze wie beim stückigen Kontakt erzielt. Da der Abrieb bei Benutzung einer Förderschnecke zu gross war, ist der Einbau einer Austragvorrichtung nach Leunaer Zeichnung vorgesehen. Der Kontakt bleibt beim Eintritt in die Fördertrommel leicht stecken. Die Abänderung ist im Bau. -

Aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse von Leuna und Oppau ist zu ersehen, dass der "alte" Leuna-Kontakt dem Oppauer Kontakt weit unterlegen, der "neue" Leuna-Kontakt - was Umsatz und Ausbeute anbelangt - dem Oppauer Kontakt etwa vergleichbar ist, doch ist die Herstellung des neuen Leuna-Kontaktes in grösseren Chargen noch nicht möglich, wohingegen bei der Herstellung von Oppauer Kontakt in grossem Masstab keine Schwierigkeiten bestehen.

Eine im Oktober 1940 nach Leuna gesandte Probe von 200 kg Oppauer Kontakt-Paste wurde in Leuna in einem orientierenden Laborversuch geprüft, wobei die Oppauer Ergebnisse bestätigt werden konnten. Oppau ist zur Zeit noch nicht auf eine maschinelle Verformung der Kontakte zu Kugeln eingerichtet.

Herr Dr. Ringer schlägt deshalb im Interesse eines schnelleren Vorankommens mit der Kontaktentwicklung vor, dass die bereits auf der K.W.-Besprechung vom 24/25.6.40 in Aussicht genommene Übersendung von 1 to fertiger Kontakt-Paste resp. Oppauer Tonerde nach Leuna baldigst vorgenommen werden soll. Leuna soll daraus den Kontakt in Kugelform herstellen und diesen in halbtechnischem Massstab für die n-Butan-Dehydrierung ausprüfien. Herr Dr. Conrad soll an diesen Versuchen in Leuna teilnehmen; ausserdem sollen Sachbearbeiter von Leuna die Tonerde-Fällung in Oppau studieren.

Der laufende Kontaktverbrauch für die 3. zunächst vorgesehenen technischen Dehydrierungsanlagen wird auf 30 moto, die erste

Kontaktfüllung auf ca. 350 cbm geschätzt.

Bei dem derzeitigen Stand des katalytischen Dehydrierungsverfahrens für n-Butan muss für den technischen Betrieb gegenwärtig noch mit dem alten Leuna-Kontakt gerechnet werden, mit dem eine n-Butylen-Konzentration von 12-15 % in der C<sub>4</sub>-Fraktion des Reaktionsgases zu erwarten ist.

Man wird dann in absehbarer Zeit zum Oppauer Kontakt übergehen können, der eine n-Butylen-Konzentration von 28-35 % bei 1000-facher Belastung bzw. eine n-Butylen-Konzentration von 35-40 % bei Belastung 500 liefern wird.

#### DEHYDRIERUNG MITTELS CHLOR

Herr Dr. Bähr weist im Zusammenhang mit der Frage der n-Butylen-Konzentration im Endgas auf sein Verfahren zur Dehydrierung von Propan und Butan mittels Chlor hin, nach dem es möglich ist, noch höhere Butylen-Konzentrationen zu erhalten als bei der katalytischen Dehydrierung.

Bei diesem Verfahren werden n-Butan und Chlor bei 350-450°C zur Reaktion gebracht, wobei man es je nach Wahl der Temperatur in der Hand hat, auf Chlorsubstitutionsprodukte oder auf Spaltung dieser zu Butylen und Chlorwasserstoff zu fahren.

Man erhält z.B. bei 450°C und bei Anwendung eines n-Butan : Chlor-Verhältnisses von 1 : 0,6 bis 1 : 0,7 einen Butanumsatz von 70 %, wobei von dem umgesetzten Butan 25 % Monochlorbutan liefern und 75 % zum Butylen weitergespalten werden. Die bei dem Prozess gebildeten erheblichen Mengen HCl werden bis auf 4 % aus dem Reaktionsprodukt mittels 20 %iger Salzsäure ausgewaschen und der Rest durch Waschen mit NaOH entfernt. Nach dem Abtrennen des Monobutylchlorids erhält man eine C<sub>4</sub>-Fraktion mit 50-60 % Butylengehalt (Rest n-Butan). Das gebildete Monobutylchlorid kann seinerseits bei etwa 150°C zu n-Butylen und Salzsäure gespalten werden, sodass man nach dem Verfahren bei einer Gesamt-Butylenausbeute von etwa 87 % ein Gas von etwa 50-60 % Butylengehalt für

300000129

BAG Target

2171 - 30/4 11 3

die Alkylierung zur Verfügung haben würde. Die Nebenprodukte bei dem Verfahren bestehen aus Butadien (ca. 2-3 %), Butylchlorid und höheren Chlorbutanen (ca. 5 %). Die in den Nebenprodukten festgehaltenen und damit aus dem Prozess ausscheidenden Chlormengen, die durch frisches Chlor ersetzt werden müssen, belaufen sich auf etwa 11 %.

Das als HCl aus dem Prozess kommende Chlor wird durch Elektrolyse der 35-38 %igen Waschsäure, die hierbei bis auf 20 % HCl-Gehalt zerlegt wird, wiedergewonnen und geht in die Chlorierung zurück, während die 20 %ige Salzsäure zur Auswaschung neuer HCl-Mengen verwendet wird.

Die Versuche wurden durchgeführt in einer Anlage zum Durchsatz von 5 kg Butan pro Stunde. Die in dieser Anlage erzielten Endausbeuten betragen 87 % n-Butylen, 3 % Butadien; die n-Butylen-Konzentration im Spaltgas betrug 50 %.

Es soll die von Herrn Dr. Bähr für das Verfahren aufgestellte Kalkulation, die bei der entsprechenden Propan-Verarbeitung zu einem Gestehpreis von 11 Pfennig pro kg Propylen führt, von AWP eingehend geprüft und gegen die Kalkulation des katalytischen Dehydrierungsverfahrens abgewogen werden. Wenn sich hierbei herausstellt, dass das Verfahren auch von der wirtschaftlichen Seite Anreiz bietet, so soll eine Nachprüfung in grösserem Masstab in Erwägung gezogen werden.

#### KATALYTISCHE DEHYDRIERUNG IN USA

Herr Dr. Hofeditz gibt einen zusammenfassenden Überblick über den Stand der Dehydrierungsversuche in USA, soweit hierüber Angaben aus verschiedenen Quellen bekannt sind.

Die Entwicklung des Dehydrierungsverfahrens verfolgte in USA fast ausschliesslich den Weg der Dehydrierung und Kontakt-Regeneration im gleichen Reaktionsrohr; infolge dessen steht und fällt die technische Durchführbarkeit des Verfahrens mit der Mög-

lichkeit, ein geeignetes Rohrmaterial aufzufinden, das den wechselnden Beanspruchungen zwischen reduzierender und oxydierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen auf die Dauer gewachsen ist. Abgesehen von einer ausreichenden mechanischen Festigkeit des Rohrmaterials, muss dieses 2 wesentlichen Anforderungen genügen:

- 1.) Das Material darf nicht selbst katalytisch, d.h. krackend wirken.
- 2.) Das Material darf keine Stoffe an den Kontakt abgeben - z.B. Eisenoxyd - die dessen Aktivität schädigen bzw. dort Krackung hervorrufen.

In der ersten Zeit der Entwicklung des Verfahrens konnten mit gutem Erfolg gewöhnliche Eisen- bzw. Stahlrohre benutzt werden, deren Oberfläche durch gelegentliche Schwefelwasserstoffbehandlung (10 Min. langes Stehenlassen in  $H_2S$  Atmosphäre bei  $600^\circ C$ ) oder durch einen dauernden Zusatz von  $H_2S$  zum Reaktionsgas ausreichend passiviert wurde, um keinen der vorgenannten Effekte zu geben. Diese Arbeitsweise war jedoch nur möglich, solange mit reinem Aluminiumoxyd als Dehydrierkontakt gearbeitet wurde. Eine Schädigung des Aluminiumoxyds durch Schwefelwasserstoff wurde nicht nachgewiesen; in einigen Fällen trat hierdurch sogar eine leichte Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit ein.

Auf die Wiedergabe der mit reinen Aluminiumoxyd-Kontakten erzielten Ergebnisse kann hier verzichtet werden, da diese durch die Entwicklung der Misch-Kontakte überholt sind. Mit der Einführung der chromoxydhaltigen Aluminiumoxyd-Katalysatoren musste man auf die Schwefelwasserstoffbehandlung des Rohrmaterials und damit auf die Verwendung von Eisen oder Stahl als Rohrmaterial verzichten, da diese Kontakte - selbst wenn sie in Rohre eingebaut wurden, die vorher mit  $H_2S$  in Berührung gewesen waren - in ihrer Aktivität geschädigt wurden.

Zahlreiche andere Rohrmaterialien wurden geprüft, von denen sich noch am besten bewährt haben:

Titanhaltige Chrom-Nickelstahlrohre (KA 2 ST-Rohre),

B.A.G Target

2171 -30/4.03

13

300000131

Edelstahlrohre mit innerer Verchromung sowie mit Ambraloy (95 % Cu, 5 % Al) ausgekleidete Stahlrohre. Das letztere Material wurde auch für den Bau von großtechnischen Dehydrierungsanlagen als Material für die Reaktionsrohre angeboten (Angebot für I.C.I., Durham, Januar 1939).

Die Meinungen in USA, ob das Dehydrierungsverfahren schon als technisch betriebsreif angesehen werden kann, gehen, insbesondere im Hinblick auf die Rohrmaterialfrage, noch im Frühjahr 1939 stark auseinander. Da bis zu diesem Zeitpunkt eine befriedigende Lösung dieser Frage noch nicht gefunden war, hat man Versuche in die Wege geleitet, das Problem der katalytischen Dehydrierung technisch in anderer Weise zu lösen. Interessant hierbei ist, dass bei diesen Versuchen das Prinzip des Durchschleusens der Kontakte - wie es erstmals von Oppau und dann halbtechnisch von Leuna ausgearbeitet wurde - in USA offenbar nicht verfolgt wurde. Dagegen hat man dort versucht, die Dehydrierung mittels staubförmiger Kontakte durchzuführen, wobei auch hier, ähnlich wie beim Durchschleusen des groben Kontaktes, die getrennte Vornahme von Dehydrierung und Kontakt-Regeneration zum Ziel gesetzt ist.

Zu den Versuchen mit staubförmigen Kontakten, über die an sich noch wenig Resultate bekannt sind, ist es vielleicht von Interesse, dass es experimentell möglich gewesen ist, bis zu etwa 400 gr Kontaktstaub pro ltr Gas durch wagrechte Rohre und Umbiegungen zu leiten, ohne dass Sedimentierung und Verstopfung eintrat. Die lineare Gasgeschwindigkeit betrug dabei 2,75 m pro Sek.

Um sich ein Bild über die Apparatur-Abmessungen, die für das Arbeiten mit staubförmigem Kontakt benötigt werden, zu machen, hat man aufgrund erster Versuchsunterlagen errechnet, dass man für die Dehydrierung von 50 000 jato Butan beim Arbeiten unter sonst vergleichbaren Bedingungen an Reaktionsrohren benötigt:

1.) Beim fest angeordneten Kontakt: Ca. 420 Rohre



von 8,2 cm lichter Weite und 1,35 m Kontaktschichtlänge.

2.) Beim staubförmigen Kontakt: (Kontakt-Konzentration 24 gr pro ltr Gas) 85 m Reaktionsrohr von 55 cm lichter Weite.

Charakteristisch für die amerikanische Arbeitsweise ist der allmähliche Übergang zu immer kürzeren Dehydrierperioden. Diese betragen im allgemeinen nur noch 40-45 Min. gefolgt von etwa 20-40 Min. Regenerationszeit. Der Hauptgrund hierfür dürfte in der dadurch bedingten Verkürzung der Regenerationszeiten liegen. Die Kontakt-Regeneration beansprucht nach langen Dehydrierperioden unverhältnismässig längere Zeiten, da man zwecks Vermeidung schädlicher Überhitzungen des Kontakts beim Abbrennen grösserer Kohlenstoffmengen vorsichtiger, d.h. langsamer regenerieren muss, als wenn es sich um das Abbrennen kleinerer Kohlenstoffmengen, wie sie sich nach kürzeren Dehydrierperioden auf dem Kontakt ansammeln, handelt. Naturgemäss arbeitet man beim Dehydrieren und Regenerieren im gleichen Kontaktrohr um so wirtschaftlicher, je kleiner das Verhältnis von Regenerationszeit zur Dehydrierperiode ist.

Bezüglich der in USA entwickelten Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte ist festzustellen, dass diese eine gute Lebensdauer besitzen, vorausgesetzt, dass sie nicht durch den Einfluss des Rohrmaterials geschädigt werden. Beispielsweise sinkt beim Dehydrieren von 86 %igem n-Butan (12 % iso-) mittels 11 % Cr enthaltendem Kontakt der Umsatz zu Gesamtolefinen von anfänglich 32,6 % auf 31,2 % beim 445. Run und weiter auf 27,7 % beim 533. Run. Das Verhältnis von Butylenen : Gesamtolefinen beträgt dabei durchweg 0,93. Ein Run besteht aus 40 Min. Dehydrierung und 20 Min. Regeneration.

Aufgrund von Labor- und halbtechnischen Versuchen wird für die Verarbeitung von 20 % iso- 80 % n-Butan mit 10-12 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enthaltendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt ein Umsatz zu Butylenen von 28-32 % bei einer Ausbeute von 75-80 % für technisch erreichbar gehalten. Temperaturen zwischen 575 und 625°C, Kontaktbelastung 1100-4200 v/v/h, Dehydrierperiode 45 Min., Regenerationsdauer 15 Min.

An anderer Stelle nimmt man für die Dehydrierung

300000133

BAG Tars t

2171

-30/4 153

von 33 % iso- 67 % n-Butan-Gemisch ähnliche Werte an, wobei man jedoch für Gase von höherem Isobutylengehalt eine Steigerungsfähigkeit des Gesamtumsatzes auf 35 - 40 % erwartet. Die besten Labor-Ergebnisse für die Dehydrierung von n-Butan liegen beim Arbeiten mit 16 und 20 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enthaltenden Tonerde-Kontakten zwischen 37 und 42 % Gesamtumsatz bei 90-98 %iger Ausbeute.

Für grosstechnische Anlagen rechnet man mit einem Kontaktverbrauch von 1 kg auf 740 kg umzusetzendes Butan.

Bei der Kontaktherstellung wurden in USA folgende Erfahrungen gemacht:

Einen besonders guten Kontaktträger stellt eine im Handel befindliche Aktivtonerde dar, die durch Kalzinieren eines Aluminiumtrihydrats erhalten wurde, das sich in kristalliner Form an den Wänden der Bottiche der Aluminiumgefällung abscheidet. (Von Merseburg konnte diese Beobachtung nicht bestätigt werden, was vielleicht auf einen Unterschied im Fe-Gehalt des Aluminiumtrihydrats zurückzuführen ist).

Die Aktivität von Kontakten, die durch Tränkung des Trägers mit wässriger Chromsäure erhalten wurden, war etwas besser, als bei Kontakten, die durch trockene Mischung der Komponenten hergestellt wurden.

Zusatz von Gleitmitteln bei der Verformung von Kontakten (Al-Palmitat, Al-Stearat und andere) erhöht deren mechanische Festigkeit.

Durch Einbau von 2-wertigen Ionen ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) in das Kristallgitter der katalytisch aktiven  $\alpha$ -Modifikation des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird diese gegen die bei höheren Temperaturen schnell verlaufende Umwandlung in die inaktive  $\gamma$ -Form stabilisiert. Solche Kontakte sind <sup>un-</sup>empfindlich gegen Überhitzungen während der Regeneration.

Mit Alkalichromaten hergestellte Kontakte sind zwar aktiver, besitzen jedoch eine kürzere Gesamtlebensdauer.

Durch Variation des Chromgehaltes kann man den Kontakt dem jeweils zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff in gewissem Mass anpassen. Thermisch stabile Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, soll man zweckmässig mit niedrig-chromhaltigen Kontakten (2-4 % Cr) bei höherer Temperatur (650-700°C), thermisch weniger stabile Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Butan, besser mit hoch-chromhaltigen Kontakten (10-15 % Cr) bei niedrigeren Temperaturen (550-600°C) dehydrieren.

Iso-Butan dehydriert sich besser als n-Butan; für die Dehydrierung von Gemischen sind hoch-chromhaltige Kontakte vorzuziehen, da hiermit die Gesamtausbeuten an C<sub>4</sub>-Olefinen besser sind als bei niedrig-chromhaltigen Kontakten.

300000135

BAG

Target

2171

-30/4 # 173

## ALKYLIERUNG

Wie eingangs erwähnt, ist beabsichtigt, in Leuna - gestützt auf die bisher in Labor- und kleintechnischen Versuchen von Leuna und Oppau erhaltenen Ergebnisse - eine grosstechnische Alkylierungsanlage für die Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan zu errichten.

Herr Dr. Ringer weist auf die Vorteile hin, die sich durch Einsetzung des Alkylierungsverfahrens, insbesondere durch die Nutzbarmachung der bisher für die Isooktan-Herstellung nicht verwendbaren n-Butan-Mengen ergeben.

In USA sind bereits Alkylierungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 600 000 jato Alkylat mit gutem Erfolg in Betrieb. Da unsere im kleinen Masstab erhaltenen Ergebnisse im wesentlichen mit den amerikanischen Ergebnissen - soweit uns Angaben darüber bekannt sind - übereinstimmen, ist zu erwarten, dass wir bei dem Bau und der Inbetriebnahme einer Grossanlage keine unverhältnismässig grossen Schwierigkeiten haben werden, wenn man auch nicht annehmen kann, dass aus der Erstanlage sofort optimale Leistungen herausgeholt werden können.

Zur Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan in amerikanischen Anlagen wird im Zusammenhang mit den nachfolgenden Berichten der Sachbearbeiter von Leuna und Oppau noch einiges zu sagen sein. Vorweg seien jedoch noch einige Hinweise auf Arbeitsrichtungen gegeben, die auf dem Gebiet der Alkylierung in USA noch ausserdem beschritten worden sind.

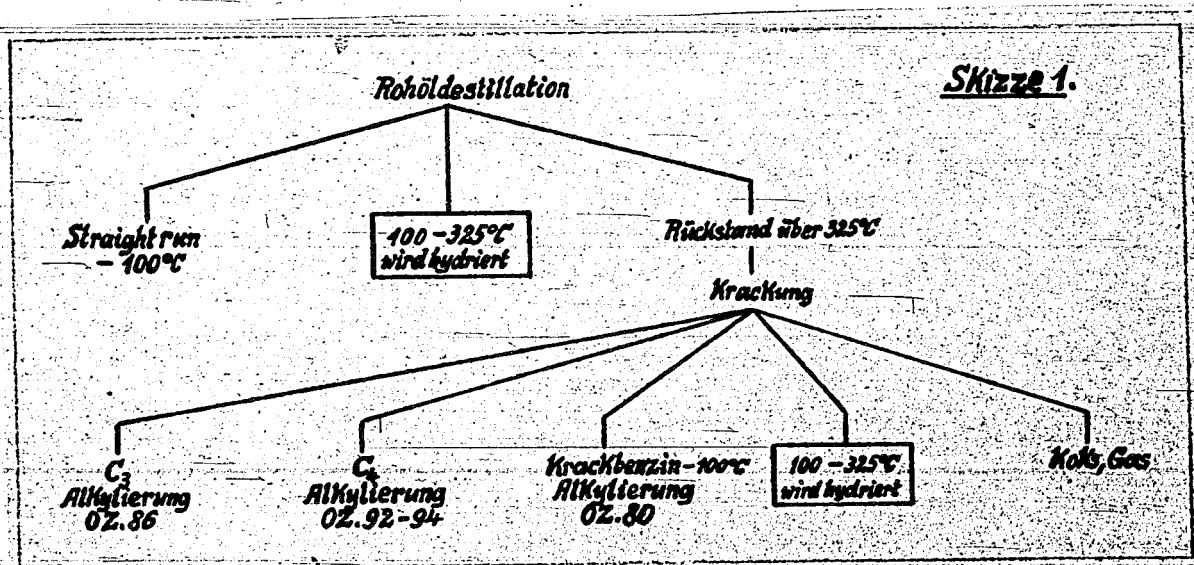
### Alkylierung von Krackbenzin in USA

Durch Alkylierung der bis 100°C siedenden leichten Krackbenzin-Anteile mit Isobutan bei 5-15°C wurde mit 125-135 % auf Olefine bezogener Ausbeute ein für die Herstellung von Fliegerbenzin geeignetes gesättigtes Grundbenzin von der O.Z. 80 erhalten.

Alkylierung von Propylen in USA

Bei der Alkylierung von Propylen mit Isobutan wurde , allerdings mit mässiger Ausbeute, ein Produkt von der O.Z. 86 erhalten.

Beide Verfahren können bei der Aufarbeitung von Rohöl auf maximale Mengen Fliegerbenzin in folgender Weise eingesetzt werden: (Vergl. Schema 1).



Bei obigem Verarbeitungsgang erhält man aus 100 Teilen Rohöl 45 Teile Fliegerbenzin, das sich wie folgt zusammensetzt:

64 % Hydrierbenzin	} mit Blei O.Z. 94-96
6-8 % Straight run-Benzin, bis 100°C siedend	
29 % verschiedene Alkylate	

Obiges Schema stellt nur ein Beispiel dar, in welcher Weise die Alkylierung zweckmässig in ein Gesamtverarbeitungsschema eingesetzt werden kann.

Alkylierung von n-Butan mit Isobutan

Versuche Leuna

Herr Dr. Pohl berichtet über den Stand der Arbeiten auf dem Gebiet der Schwefelsäure-Alkylierung in Leuna.

Nachdem die Hauptreaktionsbedingungen sowie der Säureverbrauch bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Butylen und i-Butylen ermittelt und durch Versuche im kleintechnischen Masstabe erhärtet waren, wurde in Leuna vor allem über die Alkylierung von n-Butylen in Gegenwart bestimmter Alkylat-, Isobutan- und n-Butan-Konzentrationen im Reaktionsraum, sowie über die Entwicklung für die Alkylierung besonders geeigneter und leicht ins grosstechnische zu übertragender Reaktionsräume gearbeitet.

Die Höhe des im Reaktionsraum zulässigen Alkylat- und n-Butan-Spiegels ist bestimmend für die Grösse der Stabilisation sowie der n-Butan-Isobutandestillation. Da deren Kosten die Alkylierung stark belasten, ist es erwünscht, mit möglichst hoher Alkylat-Konzentration und vor allem hoher n-Butan-Konzentration arbeiten zu können, soweit dies ohne zu grosse Einbusse an Produktmenge und Produktqualität geschehen kann. In der Tabelle sind Werte aufgezeigt, die den Einfluss des n-Butan-Spiegels bei verschiedenen Säure-Konzentrationen auf die Produktbeschaffenheit zeigen.

Fahrbedingungen Temp. °C	Scheinb. Säurekonzentrat.	Analyse des KW im Reaktionsraum				Siedeanalyse des Alkylates				O. Z. Säure-Motorverbr. thode	
		C <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>4</sub>	Alkylat	-98°	98°	120°	170°		
0	97,9	1,2	4,6	80,3	13,9	1,8	90,9	3,7x	4,1	97,0	
0	97,0	2,0	18,4	65,2	14,4	4,5	86,6	4,5x	4,4	97,0	
0	96,8	3,3	38,0	40,5	18,2	6,1	80,2	7,6	6,1	96,0	
0	92,8	0,9	42,7	40,4	16,0	10,9	71,8	9,2	8,1	94,5) 10%	
0	91,4	0,9	35,7	47,1	16,3	13,2	69,7	9,0	8,1	94,0)	
0	89,0	0,7	37,0	44,0	17,5	13,8	64,4	11,1	10,7	-	
0	86,3	1,6	39,0	43,8	15,6	14,2	58,2	12,0	15,6	92,5	
x	Siedende	130-140°									/

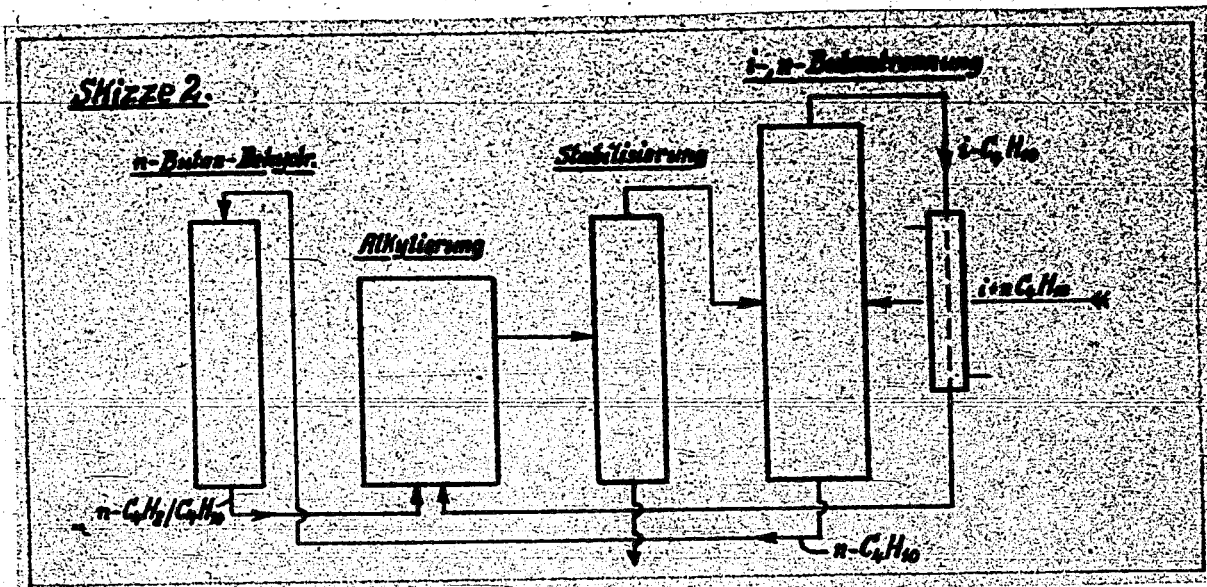
Man erkennt deutlich, dass mit steigendem n-Butan-Spiegel und fallender Säure-Konzentration die Produkte hinsichtlich ihres Siedeverhaltens und ihrer Oktanzahl ungünstig beeinflusst werden. Gleichzeitig kann man erhöhten Säureverbrauch feststellen.

Die Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , betragen bei einer Fahrweise mit durchschnittlich 15 % Alkylat- und 40 % n-Butan-Spiegel im Mittel 218 %.

Die Weiterentwicklung der Alkylierung wird vor allem dahingehen, das n-Butylen vom n-Butan vor der Alkylierung z.B. durch Silbernitratwäsche zu trennen.

Als Ergebnis dieser Arbeiten ist festzustellen, dass die Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan mit zunehmendem Gehalt an n-Butan hinsichtlich Siedeverhaltens und O.Z. des Produktes schlechter wird. Ein Gehalt von 20 % n-Butan im Reaktionsgemisch wird für gerade noch erträglich gehalten. Es muss dafür gesorgt werden, dass stets ein grosser Isobutan-Überschuss über n-Butylen erhalten bleibt. Ferner muss für gute Emulgierung gesorgt werden. Die Temperatur soll bei der Reaktion möglichst  $0^\circ\text{C}$  sein, andernfalls der Säureverbrauch zu hoch wird. Säure-Konzentration zweckmässig zwischen 91 und 98 %, am besten zwischen 94 - 96 %. Sorgfältige Wärmeabfuhr durch iso- n-Butan-Verdampfung ist notwendig.

Die Zusammenhänge zwischen n-Butan-Spiegel im Reaktionsraum und Abmessung der Alkylat-Stabilisation sowie der Trennkolonne für iso- und n-Butan wurde an folgender Skizze erläutert:



Die Rechnung ergibt, dass man zwecks Aufrechterhaltung eines n-Butan-Spiegels von 40 % im Alkylierbehälter aus der Trennkolonne ein 85 %iges Isobutan in den Reaktionsraum zurückführen muss.

Herr Dr. Keinke gibt als Beispiel für den Einfluss des Dehydrierungsgrades von n-Butan auf die Abmessung von Stabilisier- und Trennkolonne folgende Zahlen an:

n-Butylengehalt in der Eingangs- nC <sub>4</sub> -Fraktion	Bei der Stabi- lisation sind abzudestillieren	In der Trennko- lonne für iso- und n-Butan sind zu verdampfen
11 % (alter Kontakt)	52 to Butan	180 to Butan
22 % (guter Kontakt)	28 " "	80-90 " "

Die Ergebnisse bezüglich Gesamtausbeute, Siedeverhalten und O.Z. des Alkylats in Abhängigkeit von der n-Butan-Konzentration zeigt folgende Gegenüberstellung:



$nC_4H_{10}$	$iC_4H_{10}$	Alkylat- Spiegel	Oktan- fraktion 98-120°C	O.Z.	Siedeend- punkt°C	Ausbeute bezogen a.Olefine
5,8	80,3	13,9	90,9	97	130-140	260 %
43,6	40,4	16,0	71,8	94,5	200	218 %

Die obigen Gegenüberstellungen zeigen sinnfällig die Vorteile, die sich beim Arbeiten mit hoher n-Butylen-Konzentration im Dehydrierungsprodukt ergeben. Es ist wesentlich, mit der n-Butylen-Konzentration in der  $C_4$ -Fraktion der Dehydrierungsprodukte über 30 % zu kommen.

#### Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan

##### Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet über die Alkylierungsversuche in Oppau und über das Ergebnis der genaueren Untersuchung der gebildeten Produkte mittels Ramananalyse.

Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen bzw. Butenen mit Schwefelsäure als Katalysator wurde in einer halbkontinuierlich arbeitenden Laboratoriumsapparatur unter geringen Überdrucken in flüssiger Phase durchgeführt. Die hierzu verwendete Schwefelsäure war 90-100 %ig; bei Anwendung einer Konzentration von 96-98 % waren die besten Ergebnisse zu erzielen.

Bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Buten konnte die theoretische Ausbeute mit 203 % (Theorie 204 %) fast erreicht werden, und zwar bei 0°C und einem Mischverhältnis von 10 : 1. 190 %, d.h. 95 % der Gesamtausbeute, gehen bis 185°C über. Dieses Destillat hatte ein spez. Gewicht von 0,714, Bromzahl 2, Schwefel 0,01, keine verharzenden Bestandteile (nach BVM) und eine Motoroktanzahl von 96.

Über Ausbeute und Beschaffenheit dieses Alkylates bis 185°C gibt folgende Tabelle Aufschlüsse:

BAG Target

300000141

2171

-30/4 (23)

Kolonnendestillation % Motoroktanzahl der Fraktion

53 - 98°	9,2	93,5
98 - 102°	23,4	99,5
102 - 108°	4,2	96,0
108 - 112°	7,5	94,5
112 - 115°	47,2	96,0
115 - 185°	8,5	91,0

Aus den Ramananalysen der einzelnen Fraktionen ergab sich nach der Berechnung folgende Zusammensetzung des Destillates bis 185°C:

Heptane:	5 % 2,2 -	} Dimethylpentan
	5 % 2,4 -	
Oktane:	27 % 2,2,4 -	} Trimethylpentan 86 % (kein 2,2,3-Trimethylpentan)
	29,5 % 2,3,4 -	
	29,5 % 2,3,3 -	

Höhere Kohlenwasserstoffe : 4 %

Es wurde kein Dimethylhexan und kein Monomethylheptan gebildet.

Interessant ist, dass bei der Alkylierung Isobutan-Propylen (worauf später noch zurückgekommen wird) das 2,3-Dimethylpentan entsteht, während bei der Alkylierung von Isobutan mit propylenhaltigem n-Buten bei tieferer Temperatur das 2,2-Dimethylpentan gebildet wird. Alle 3 Isooktane können nur durch Isomerisierung von mit n-Buten gebildeten Produkten gebildet worden sein. Die Ausbeuten sind bei allen dreien annähernd dieselben. Das zu erwartende 2,2,3-Trimethylpentan wurde dagegen nicht gefunden. Einen Einfluss auf die alleinige Bildung der dreifach verzweigten Oktanisomeren dürfte das n-Buten-2 haben, welches zu über 90 % in dem angewandten n-Buten vorhanden ist und in cis- und trans-Form auftreten kann.

Der Versuch ist 120 h mit 600 ccm 97 %iger (Anfang) Säure gelaufen und wurde bei einer Säure-Konzentration von 92 % abgebrochen, da der Anteil über 185° (Polymerisation) grösser zu werden begann. Der Säureverbrauch war daher 13,5 kg stabilisiertes Alkylat / 1 kg Säure.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die Aufklärung, wie weit sich das Isobutan an der Alkylierung beteiligt. Bei den in dieser Richtung durchgeführten Versuchen mit Isobutan und Propylen bzw. n-Buten ergaben sich theoretische Ausbeuten. Die trotzdem auftretenden Verluste an Isobutan von 3-4 % liegen sicherlich ausserhalb der Alkylierungsreaktion. Wenn der jeweilige Olefingehalt des angewandten Isobutans in Rechnung gestellt wird, erscheinen diese Verluste noch geringer.

Über die Frage der übertheoretischen Ausbeuten, die in Leuna sowohl im Labor- als auch im kleintechnischen Masstab gefunden wurden, und die von Oppau nicht bestätigt werden konnten, erhebt sich eine lebhafte Diskussion.

Bei den Untersuchungen in Oppau wurde besonderer Wert gelegt auf die quantitative Erfassung aller den Prozess verlassenden Ausgangsprodukte einschliesslich Isobutan, welches ausgefroren und immer wieder erneut in den Prozess zurückgegeben wurde. Es war festgestellt worden, dass das verwendete frische Isobutan stets olefinhaltig ist, im untersuchten Fall z.B. 3,6 % Butylene enthielt. Diese Menge würde an sich für die Erklärung übertheoretischer Ausbeuten genügt haben. In Leuna wurden auch in grösserem Versuchsmasstab, bei dem das Isobutan dauernd wieder in den Prozess zurückgeführt wurde, stets übertheoretische Ausbeuten erhalten. Leuna kommt zu der Ansicht, dass die Versuche in grösserem Masstab beweiskräftiger sind, da die hierbei entstehenden Verluste gegenüber Untersuchungen im Labormasstab praktisch nicht ins Gewicht fallen.

Herr Dr. Ringer bestätigt, dass auch in amerikanischen

300000143

technischen Anlagen normalerweise übertheoretische Ausbeuten erhalten werden; man hat sich allerdings dort wahrscheinlich keine grössere Mühe gemacht, der Ursache dieser Erscheinung näher auf den Grund zu gehen.

Eine plausible chemische Erklärung für das Auftreten der übertheoretischen Ausbeuten kann bis jetzt nicht gegeben werden. Auch die Versuche von Leuna, Isobutan allein mit Schwefelsäure zu behandeln, wobei festgestellt wurde, dass der Olefingehalt des Isobutans nach Verlassen der Schwefelsäure grösser sein soll als vorher, und bei denen sich unter Schwärzung der Säure auf dieser eine Ölschicht abgeschieden hat, was auf einen Dehydrierungsprozess des Isobutans hindeuten könnte, ergeben keine klaren Hinweise, da eine gleichzeitige Wasserstoffentwicklung nicht festgestellt werden konnte.

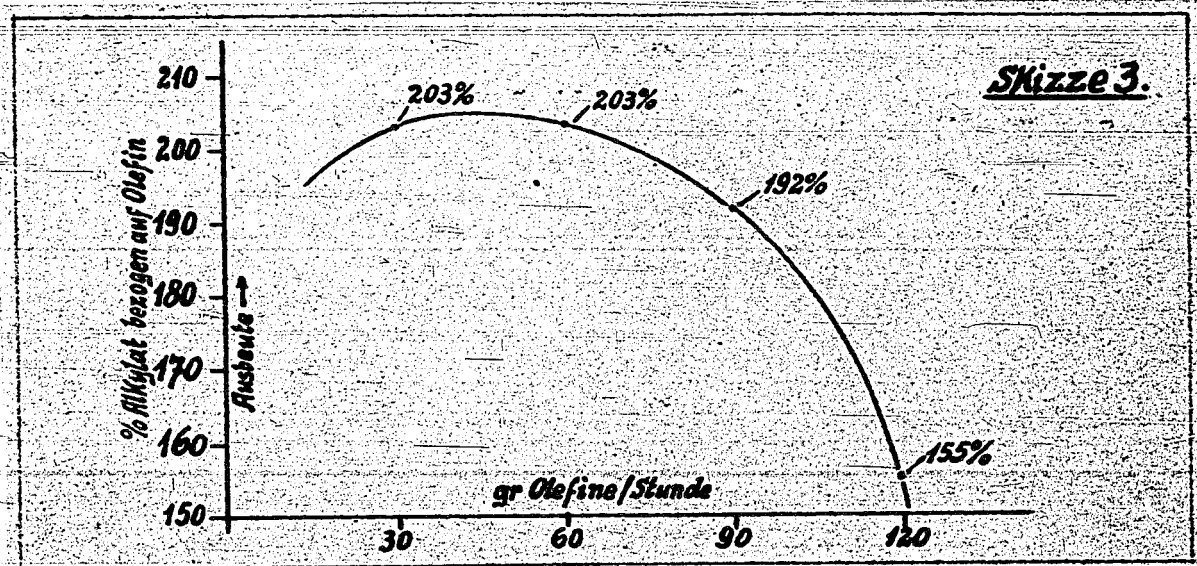
Es erscheint wünschenswert, dass dieser Frage noch weiter nachgegangen wird, da sie insbesondere beim Arbeiten mit niedrig-olefinhaltigem Spaltgas wegen des Minderverbrauchs an Olefinen einen wichtigen Faktor darstellt. Arbeitet man mit höherem Olefingehalt im Dehydrierungsprodukt, so kann es vielleicht sogar vorteilhaft werden, nur theoretische Ausbeuten zu bekommen, um so eine maximale Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Isobutan-Mengen zu erhalten.

In diesem Zusammenhang sollen gegebenenfalls die Analysenmethoden von Oppau und Leuna unter Einbeziehung amerikanischen Materials mit einander verglichen werden.

Herr Dr. Herold schlägt vor, vor allem die Messmethoden von Leuna und Oppau einer Kontrolle zu unterziehen, und hält es für zweckmässig, wenn ein Herr von Oppau an einem Grossversuch in Leuna (Bilanzversuch) teilnimmt.

Herr Dr. Blümel berichtet weiter über Ausbeuten bei der n-Butylen-Isobutan-Alkylierung.

Der Reaktionsraum der in Oppau verwendeten Apparatur betrug 1500 ccm, hiervon waren 600 ccm mit  $H_2SO_4$  erfüllt. Die Gesamtflüssigkeitsmenge (Emulsion) dürfte 1000 ccm betragen haben. Die optimale Belastbarkeit der Apparatur wurde so ermittelt, dass man bei steigender Belastung die Ausbeuten bestimmte, wobei sich für die Oppauer Apparatur folgende Kurve ergab:



Aus der Kurve ist zu ersehen, dass die optimale Belastung bei der Anwendung eines Isobutan: n-Butylen-Verhältnisses von 10 : 1 und bei  $0^\circ$  Reaktionstemperatur zwischen 30 & 60 gr Olefindurchsatz pro Stunde liegt.

Die O.Z. des Produktes ändert sich mit der Reaktionstemperatur wie folgt:

Temperatur $^\circ C$ :	-5	$\pm 0$	+5
O.Z.:	95	96	95

Bezüglich der optimalen Ausbeute liegt der gün-

./.

300000145

BAG

Target

2171

2027

stigste Temperaturbereich zwischen  $-2$  bis  $+2^{\circ}\text{C}$ . Bei  $-10^{\circ}\text{C}$  sinkt die Ausbeute stark, bei  $+20^{\circ}$  beträgt sie schätzungsweise 160-170 %.

Die Lebensdauer der Schwefelsäure kann durch Emulphor-Zusatz von 100 auf 130 Stunden verlängert werden, d.h. der Schwefelsäureverbrauch auf 100 gr Alkylat fällt von 9,2 gr auf 7 gr, wenn Emulphor zugegeben wird.

Ein wesentlicher Faktor ist die Rührgeschwindigkeit im Reaktionsgefäss. Bei einer Erhöhung der Umdrehungszahl des Rührers von 340 auf 680 Touren pro Min. stieg die Ausbeute um 20 %.

Herr Dr. Ringer gibt für die in USA erhaltenen Ausbeuten bei der n-Butylen-Alkylierung folgende Zahlen an:

Aus 1 to  $\text{C}_4$ -Olefine + 1,22 to Isobutan wird bei 220 % Alkylat-Ausbeute (Reaktionstemperatur  $5^{\circ}\text{C}$ ) folgendes Produkt erhalten:

1,98 to bis  $150^{\circ}\text{C}$  Siedende

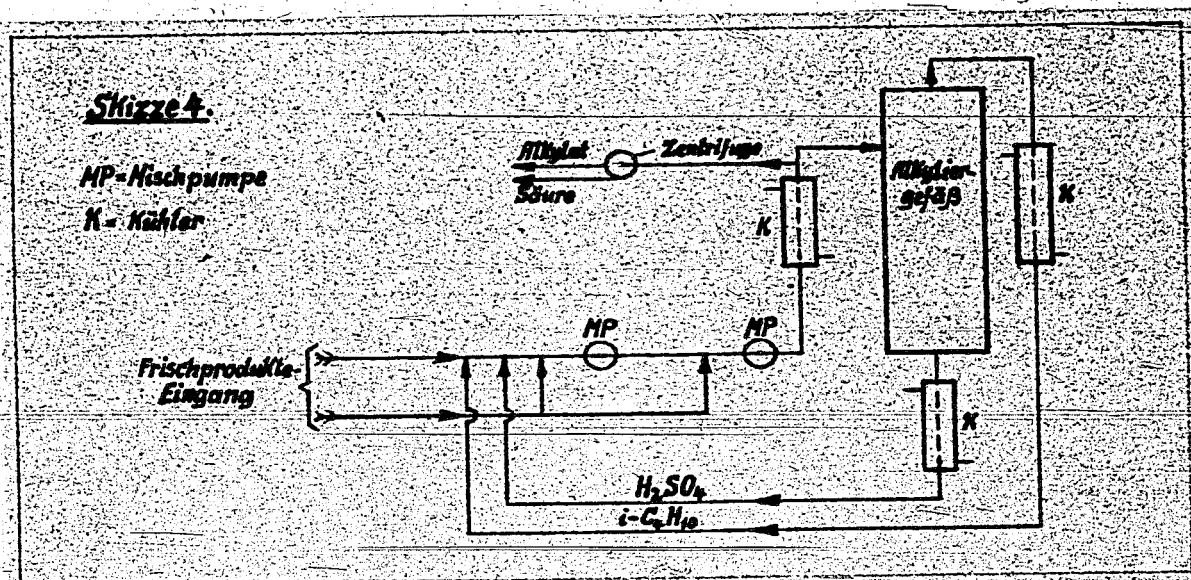
0,21 to Rückstand

0,03 to Aufarbeitungsverlust.

In Oppau soll demnächst eine grössere Alkylierungsapparatur in Betrieb genommen werden. Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in der Säure erfolgt durch Filterplatte und Rührung des Reaktionsgemischs mit 680 Touren pro Min.

Herr Dr. Bähr beschreibt die in den Hochdruckversuchen verwendete Apparatur für die Alkylierung von Benzol mit Propylen (Produktion 3-4 ltr Alkylat pro Stunde). In dieser Apparatur wird Säure-Kohlenwasserstoffe-Emulsion im Kreislauf gepumpt wie folgende Skizze zeigt:

./.



Bei der versuchsweisen Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan wurden in obiger Anlage Ausbeuten von 200-210 % maximal erhalten. Von dem Produkt sieden bis 145° 90 %, von 120-145° 7-8 %.

Eine grössere Anlage für eine Produktion von 500 ltr Propylbenzol pro Tag kommt dieser Tage zum Anfahren. -

Herr Dr. Hofeditz weist darauf hin, dass das Umpumpen von Emulsion, wie aus amerikanischen Arbeiten über Hot Acid-Polymerisation bekannt wurde, zu Korrosionen, besonders an den Stellen turbulenter Strömung und zu Schwierigkeiten bei der Abdichtung der Pumpen Anlass gegeben hat. Diese Schwierigkeiten traten nicht auf bei Betriebsanordnungen, in denen nur reine Säure oder Kohlenwasserstoffe gefördert wurden.

B.A.G. Targ t

2171 - 30, + (29

300000147

Alkylierung von Propylen mit Isobutan

Versuche Öppau

Herr Dr. Blümel berichtet hierüber folgendes:

Bei der Alkylierung von Isobutan mit Propylen konnte die theoretische Ausbeute von 238 % bei +27°C und einem Mischverhältnis von 10 : 1 innerhalb der Fehlergrenze (244 %) erreicht werden. Die Einhaltung dieser Temperatur ist sehr wichtig, da Versuche zeigten, dass bei 25 bzw. 30°C die Ausbeuten bereits auf 80-90 % der Theorie sinken. Der Säureverbrauch ist jedoch auch bei dieser Temperatur sehr hoch und konnte nicht unter 0,8 kg / l kg Alkylat gebracht werden. Bei tieferen oder höheren Temperaturen steigt der Säureverbrauch noch an. Sehr wichtig ist die Verwendung von wasserfreien Ausgangsstoffen. Zusätze zur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie z.B. Silbersulfat, verschlechtern die Reaktionsbedingungen noch mehr, wahrscheinlich infolge Erhöhung der Löslichkeit des Propylens in der Säure. Ein in nahezu theoretischer Ausbeute erhaltenes Produkt wurde auf einer 10 Bödenkolonne in einige Fraktionen, die so gewählt waren, dass sich ein einzelner Kohlenwasserstoff anreichern kann, zerlegt und zur Feststellung der vorhandenen Stoffe der Ramanspektralanalyse (Dr. Timm und Dr. Thaler) unterworfen. Dabei zeigte es sich, dass

Hexane: 3 % 2,3-Dimethylbutan

Heptane: 72 % davon 47 % 2,4- und 25 % 2,3-Dimethylpentan

Oktane: 15 % davon 7 % 2,2,4-, 3 % 2,3,4- und 5 % 2,3,3-Trimethylpentan und 10 % über 185° erhalten wurden.

Ausser den beiden angeführten Heptanen konnten keine weiteren Heptane, insbesondere das theoretisch ebenfalls zu erwartende, besonders erwünschte 2,2,3-Trimethylbutan ("Triptan"), nachgewiesen werden. Die Oktanausbeute steht mit dem Butangehalt des angewandten Propylens in Übereinstimmung. Aufgrund der Ramanspektralanalyse war keine besonders hohe Oktanzahl zu erwarten,



was auch die festgestellte MOZ = 88 bewies. Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen liefert auch bei anderen Versuchsbedingungen keine Produkte, die eine Oktanzahl über 90 haben.

### Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan

#### Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet über die Zusammensetzung der bei der Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan erhaltenen Produkte. Bekanntlich ist die Ausbeute bei diesem Prozess unbefriedigend. Bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und einem Paraffin:Olefinverhältnis von 10:1 wurde mit einer Ausbeute von 184,5 % ein Alkylat erhalten, von dem die bis 185° siedende Fraktion, deren Ausbeute 160 %, bezogen auf Isobutylen, beträgt, bei der Feinfraktionierung auf der Zehnböden-Kolonnen folgende Werte ergab:

<u>Kolonnen-</u> <u>destillation</u>	<u>%</u>	<u>Kolonnen-</u> <u>destillation</u>	<u>%</u>
22-78	7,5	102-108	4,4
78-83	2,6	108-112	10,0
83-91	4,3	112-115	23,5
91-98	9,2	115-185	14,0
98-102	24,5		-----
			100,0

Die Zusammensetzung ergab sich aus der Berechnung der Ramanspektralanalysen der einzelnen Fraktionen:

<u>Hexane:</u>	5 %	2,3-Dimethylbutan	
<u>Heptane:</u>	8 %	2,4- )	} Dimethylpentan
	2,5 %	2,3- )	
<u>Oktane:</u>	36,5 %	2,2,4 )	} Trimethylpentan
	12,5 %	2,3,4 )	
	20,5 %	2,2,3 )	
	8 %	2- und 3-Methylheptan	} niedriger Klopffwert !
<u>Höhere K.W.:</u>	7 %		

B.A.G Target

2171 - 30/4 ( 2 31

300000149

Die Oktanzahl der bis 185° siedenden Fraktion war 91, was durch Auftreten von 15 % Klopffwert - senkenden Stoffen erklärlich ist. Das theoretisch noch zu erwartende 2,2,3,3-Tetramethylbutan konnte nicht und das gleichfalls mögliche 2,5 Dimethylhexan nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

### Alkylierung von Polymeren

In die Richtung der weiter vorn erwähnten Alkylierung von Krackbenzinen fallen auch die Versuche, Olefinpolymere der Alkylierung zu unterwerfen. Wenn es möglich ist, hierbei gute Ausbeuten zu erhalten, so würde sich durch diese Arbeitsweise ein Weg eröffnen, in verdünntem Zustand anfallende Olefine durch vorhergehende Polymerisation anzureichern und das Polymerisat anstelle der gasförmigen Olefine zu alkylieren.

Herr Dr. Pohl berichtet über die Versuchsergebnisse Leuna bei der Polymeren-Alkylierung:

### Triisobutylene + Isobutan

Ausbeute:	175 %
Vom Produkt	
sieden:	Bis 98° 11,9 %
	98-120° 55,7 %
	120-170° 8,2 %
	Rückstand 20,7 %

Diisobutylene lässt sich wesentlich besser als Triisobutylene, ähnlich wie Isobutylene alkylieren.

300000150

Polymerisat von n-Butylen + Isobutan

Ausbeute:	Nur 108 %	
Vom Produkt sieden:	Bis 98°	4,7 %
	98-120°	31 %
	120-170°	13,2 %
	Rückstand	51,5 %

Man sieht hieraus, dass die Alkylierung von n-Butylen-Polymerisat sehr unbefriedigende Ergebnisse zeigt.

Herr Dr. Ringer bestätigt die mit Triisobutylen erhaltenen Ergebnisse von Leuna durch den Vergleich mit amerikanischen Ergebnissen. Bei amerikanischen Versuchen wurden mit 100 %iger Schwefelsäure bei + 10°C und 20 Min. Berührungszeit 177 % Ausbeute erhalten. Vom Produkt siedeten bis 150°C 75-80 %. Diese haben eine O.Z. von 92-93.

In USA wurden auch Versuche zur Alkylierung von C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Polymerisaten durchgeführt. Von dem verwendeten Polymerisat siedeten 92 % bis 200°C, Siedeendpunkt 300°C. Die Ausbeute bei der Alkylierung betrug 151 %; vom Alkylat siedeten bis 150°C 75 %, bis 190°C 91 %. O.Z. 80-82. Der Säureverbrauch bei der Alkylierung von Polymeren ist grösser; es müssen höhere Temperaturen angewendet werden.

Die Alkylierung von Polymeren, auch von C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Mischpolymeren (Polymerbenzin), sollte bei uns genauer weiter untersucht werden. In zweiter Linie kommt auch der Untersuchung der Alkylierung von Krackbenzinen Interesse zu.

Praktisch bedeutet die Alkylierung von Olefinpolymeren wahrscheinlich in jedem Fall einen Nachteil gegenüber der Alkylierung der monomeren Olefine; man wird sie nur da in Er-

wägung-ziehen, wo konzentrierte Olefine nicht zugänglich sind.

Herr Dr. Peters weist darauf hin, dass die Eignung von Polymerbenzin für die Alkylierung auch von der Polymerisationsweise (Kontakt) abhängig sein kann und regt an, in diesem Zusammenhang auch über  $Al_2O_3$  polymerisierte Produkte zu untersuchen.

Alkylierung mit Borfluorid als Katalysator

Versuche Oppau

3074.03

Herr Dr. Jannek berichtet über die Versuche von Herrn Dr. Bertram über die:

Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von Borfluorid-  
.....

Flußsäure oder Borfluorid-Wasser. (vgl. U.S.A. Ann. 309405 u. 311471-C. 2. 12495  
.....

Die Versuche wurden in verkupferten Rührreaktoren von 1 Ltr. Inhalt in flüssiger Phase unter Eigendruck der Kohlenwasserstoffe ausgeführt.

Katalysatorherstellung:

- 1.) 39,5%ige Flußsäure wurde unter Kühlung mit Borfluorid gesättigt. Aus der Gewichtszunahme berechnete sich eine Zusammensetzung, z.B. zu 11,7% BF<sub>3</sub>, 17,9% H<sub>2</sub>O und 70,4% BF<sub>3</sub>.
- 2.) In derselben Weise wurde Wasser mit Borfluorid gesättigt, wobei die Gewichtszunahme 79% betrug.

Die Alkylierungen wurden mit einem Molverhältnis Isobutan - Propylen von 4 : 1 oder 3 : 1 durchgeführt. Das Gewichtsverhältnis von Katalysatorlösung zu den jeweils vorhandenen Kohlenwasserstoffen war etwa 1 : 1 bis 1,5 : 1.

Die Kohlenwasserstoffe wurden flüssig unter Eigendruck abgemessen und das Propylen zuletzt zur Vermeidung eines stärkeren Temperaturanstiegs und um die Bildung von Polymerisaten zurückzudrängen, langsam während 20 - 25 Minuten dem Reaktionsgemisch zugeführt. Der Versuch war beendet, wenn der bei der Propylensugabe zunächst etwas angestiegene Druck wieder gesunken war und einige Zeit konstant blieb. Die Gesamtversuchsdauer betrug 45 - 55 Minuten.

Die günstigste Versuchstemperatur wurde zu 25 - 30° C ermittelt. Bei 0 und 50° C ausgeführte Versuche lieferten schlechtere Ergebnisse, wobei bei durchschnittlich kleinerer Gesamtausbeute relativ mehr höher siedende Produkte entstanden.

Die Katalysatorlösung wurde abgetrennt und die Benzinsanteile vom Alkylat nach Reinigung bis  $190^{\circ}$  C destilliert.

Die Ausbeuten an Gesamtalkylat streuten bei den einzelnen Versuchen stark. Sie betragen in den günstigsten Fällen bei vollständigem Olefinumsatz bis zu 100% der Theorie (238). Das Gesamtalkylat enthielt bis zu 90% Benzinsanteile, meistens allerdings weniger.

-185-

Beispiele:

Katalysator:	Borfluorid-Flußsäure	Borfluorid-Wasser
Molverhältnis:	3:1	3:1
Versuchstemperatur:	$30^{\circ}$	$25^{\circ}$
Versuchsdauer:	40 Min.	50 Min.
Alkylatausbeute bezogen auf Olefine:	236%	204%
Alkylatausbeute bezogen auf Theorie:	99%	96%
Benzinanteil vom Alkylat:	89%	85%

Bei wiederholter Verwendung derselben Katalysatorlösung ohne jedesmalige frische Sättigung stiegen die Ausbeuten bis zum 3. oder 4. Versuch zunächst stark an, fielen dann aber wieder schnell ab. Der Benzinsanteil verhielt sich entsprechend und betrug z.B. beim 8. Versuch mit Borfluorid-Flußsäure als Katalysator nur noch 64%, beim 6. Versuch mit Borfluorid-Wasser nur noch 42% des Alkylats. Durch Wiederaufsättigung mit Borfluorid kann die Kontaktlösung wieder auf ihre ursprüngliche Wirksamkeit gebracht werden.

Die Motoroktanzahlen der erhaltenen Benzine wurden zu 77,5 - 83,5 bestimmt. Nach Zusatz von 1 ccm/Ltr. Eieitetraäthyl stieg die M.O.Z. z.B. von 77,5 auf 94. Die Eieieempfindlichkeit war im Mittel 13,5.

Die Zusammensetzung des Benzins ergab sich nach Feinfraktionierung und Ramanuntersuchung der C<sub>7</sub>-Fraktionen etwa zu:

300000154

B.A.G

Target

2171

-30/4.03

	45%	2-4-Dimethylpentan
76 Heptane	30%	2-3-Dimethylpentan
vom Benzol-	1%	2-Methylhexan
<u>anteil</u>	24%	höhersiedende Kohlenwasserstoffe

Andero  $C_7$ -Kohlenwasserstoffe waren nicht nachzuweisen, auch kein Triptan.

Zur genaueren Prüfung der Eignung der verwendeten Kontakte für Alkylierungsreaktionen sollen die Versuche im kontinuierlichen Verfahren fortgesetzt werden.

Herr Dr. Pip berichtet über die Versuche zur

Alkylierung von Isobutan mit Äthylen mit Borfluorid/Wasser bzw. Bor-

fluorid/Flussäure als Katalysator.

Die Versuche wurden in verkupferten 1 Ltr. Schüttel- und 2 Ltr. Rührautoklaven unter dem Eigendruck der Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Vor allem wurde Isobutan mit Äthylen alkyliert in Gegenwart von 40%iger HF, gesättigt mit Borfluorid und Wasser, gesättigt mit Borfluorid. Hierbei zeigte sich im Verlaufe der Alkylierung, daß die Dichte des Katalysators von 1,75 nach etwa 12maliger Alkylierung auf 1,35 gesunken war unter Volumen- und Gewichtszunahme, da die geringen gebildeten Polymerisationsprodukte des Äthylens sich bevorzugt in der Katalysatorschicht ansammelten. Nach dem Verdünnen mit Wasser läßt sich aus dem Katalysator ein Öl abscheiden mit nur geringer Verseifungszahl von 1,8, aber mit sehr hoher Jodzahl (in Vakuum destilliert) ein Zeichen, daß sich stark ungesättigte Produkte gebildet haben. Der Sauerstoffgehalt dieses Öles betrug nur 1,5%.

Durch diese Ansammlung eines Polymerisationsproduktes sinkt die Leistung des Katalysators ab, etwa nach 12maliger Alkylierung; die Regenerierung kann aber ohne Schwierigkeiten durch erneutes Sättigen des Katalysators mit Borfluorid geschehen. Ein Maximum zeigt jeder Katalysator erst bei der dritten oder vierten Anwendung. Die Ergebnisse bei 17 bis 20° waren folgende: Der Katalysator im Schüttelautoklaven betrug dabei 150 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe, im Rührautoklaven 230 Gew.%

Tabelle I

Schüttelautoklav: Molverhältnis 1 -  $C_4H_{10}$  :  $C_2H_4$  = 1:0,5 je 12 Stunden.

Katalysator	Umsatz %	Ausbeute Theorie % 307	Jodzahl	- 185	
				Vol. %	K.O.Z.
40%ige HF 1. Anwendung	97	130	< 2	92	85
+ $BF_3$ (= 69%)	4. Anwendung 97,5	292	< 2	90	90,5
	12. Anwendung 47	155	6	78	86
" + Ni (4%)	95	230			86
" + Al (4%)					
40%ige HCl + $BF_3$ (= 67%)		210	< 2	84	83,5
Wasser + $BF_3$ (= 77%)					85,6
Borfluoridmono- hydrat (= 84%)		220	1	84	85
Wasserfreie HF + $BF_3$ (= 3%)		80			
(= 26%)		240			
(= 43%)		307	4		80



2171

-30/4.03

Rührautoklav	Zeit in Stunden	KW	Molverhältnis	% Ausbeute	Vol.%	- 185 M.O.Z.
40%ige HF+BF <sub>3</sub>	3	1-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1 : 0,7	260	85	90
75%ige HF+BF <sub>3</sub>	2	"	1 : 0,6	233	80	90
Wasser + BF <sub>3</sub>	2	"	1 : 2,6	197	85	90
65%ige H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + BF <sub>3</sub>	3	"	1 : 0,6		80	92,5

Für die Alkylierung ist hohe Rührgeschwindigkeit sehr wichtig, da sonst leicht höhere Jodzahlen auftreten, wenn über der flüssigen Phase freies Borfluorid sich befindet, welches stark polymerisierend auf das Äthylen einwirkt.

Wasser oder 40%ige HF mit Borfluorid gesättigt, mit oder ohne Nickelzusatz, geben Alkylate mit gleichen Oktanzahlen, nur bei Wasser/Borfluorid mit geringerer Ausbeute.

Die Zusammensetzung des Alkylats ist folgende:

40 - 57°	4 Vol.-%	
57 - 75°	36 "	8 M.O.Z.: 99,5. Ramanspektrum: { 2/3: 2,3-Dimethylbutan 1/3: 2-Methylpentan
75 - 122°	33 "	" " " " : 80
122 - 185°	20 "	"

Wurde der Katalysator siebenmal verwendet, betrug die Alkylatfraktion 57-60° 50 Vol.-% und enthielt 90% 2,3-Dimethylbutan und nur 10% 2-Methylpentan.

Bei der Alkylierung mit wasserfreier HF/Borfluorid ergab das Alkylat:  
 30 Vol.-% n-Pentan (!)  
 20 " 2,3-Dimethylbutan  
 50 " höhere Kohlenwasserstoffe

Die Versuche werden in einer größeren halbkontinuierlichen Apparatur fortgesetzt.

Olefin-Konzentrierung

Im Anschluss an die Kohlenwasserstoffbesprechung in Oppau am 24./25.6.1940, auf der bereits zum Ausdruck gekommen war, dass es für die Alkylierung von n-Butylen notwendig ist, ein möglichst hochprozentiges Olefin einzusetzen, fand eine interne Besprechung der Oppauer Sachbearbeiter statt, auf der Herr Dr. Conrad über die verschiedenen Wege zur Konzentrierung von n-Butylen berichtete, von denen die Absorption mittels Silbernitratlösung am aussichtsreichsten erschien. Hindernd stehen der Anwendung dieses Verfahrens, abgesehen von der einmaligen Investierung für Silbernitrat, vor allem die erheblichen Betriebskosten entgegen, die sich aus dem hohen Energieverbrauch für die Austreibung des absorbierten n-Butylens aus der Silbernitratlösung durch Erwärmung ergeben. Im Verlauf einer Diskussion über die Möglichkeit, die Energiekosten durch geeignete betriebliche Massnahmen herabzusetzen, wurde der Vorschlag gemacht (Dr. Hofeditz), das Verfahren der Butylen-Konzentrierung mit der Alkylierung derart zu kuppeln, dass man das bei der Alkylierung in grossen Mengen zwecks Temperatur-Abführung verdampfte Isobutan, das wieder kondensiert und in die Alkylierung zurückgegeben wird, zuvor durch die mit n-Butylen beladene Absorptionsflüssigkeit leitet, und durch Ausspülung des n-Butylens mit dem Isobutan die Austreibung des Olefins aus der Waschlösung zu erleichtern und damit die hierfür benötigten Energiekosten herabzusetzen. Das mit n-Butylen beladene Isobutan wäre nach seiner Verflüssigung in der üblichen Weise in das Alkylierungsgefäss zurückzuleiten.

Es wurden in Oppau Versuche über die Anwendbarkeit dieser Kombination aufgenommen, die jedoch noch nicht abgeschlossen sind. Da Herr Dr. Conrad aus der Besprechung dringend abberufen worden war, konnte über den Stand der Versuche in der

./.

300000158

B.A.G

Target

2171

-30/4.03

40

Besprechung nicht berichtet werden. Leuna hat im Anschluss an eine Besprechung mit Herrn Dr. Conrad gleichfalls Versuche in dieser Richtung aufgenommen, die jedoch auch noch nicht abgeschlossen sind.

Herr Dr. Häuber wird Versuche zur n-Butylen-Konzentrierung mittels Äthanolaminhaltiger Kupferlauge vornehmen.

#### Schwefelsäure-Regeneration

Über die Frage der Schwefelsäure-Regeneration, der im Zusammenhang mit der Alkylierung besondere Bedeutung zukommt, soll zu gegebener Zeit eine Besprechung stattfinden, auf der Herr Dr. Schellmann auch über amerikanische Erfahrungen - soweit uns solche bekannt sind - berichten soll.

#### Säurepolymerisation in USA

Herr Dr. Hofeditz gibt einen kurzen Überblick über die Entwicklung des Cold Acid- und des Hot Acid-Verfahrens in USA. Die beiden Polymerisationsverfahren haben sich nacheinander aus der Butylalkohol-Herstellung auf Basis Isobutylen, n-Butylen, wie sie in Krackgasen vorkommen, entwickelt.

Für die Herstellung des Tert.-Butanols wurde das zu 10-20 % neben 20-40 % n-Butylen im C<sub>4</sub>-Cut von Krackgasen enthaltene Isobutylen mittels 60-65 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 30-35°C selektiv extrahiert und die dabei erhaltene "fette" Säure durch Hydrolyse zum Alkohol gespalten.

Für die Gewinnung von Diisobutylen aus der "fetten" Säure wird die Säure durch kupferne Rohrschlangen, die sich in einem kochenden Wasserbad befinden, geleitet. Hierdurch wird das Isobutylen polymerisiert und von der Säure als Diisobutylen abgetrennt. Die verschiedenen Anlagen zur Herstellung von Diisobutylen

./.

auf diesem Wege unterscheiden sich hinsichtlich des Polymerisationsvorgangs grundsätzlich nicht von einander. Dagegen bestehen verschiedene Arbeitsweisen für die selektive Absorption des Isobutylens aus dem C<sub>4</sub>-Cut. Für die Absorption des Isobutylens wird der C<sub>4</sub>-Cut durch Düsen mit der Säure gemischt und das Gemisch durch einen Wasser gekühlten Reaktor geleitet. Nach dem Verlassen des Reaktors wird die mit Isobutylen beladene Säure von den Rest-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen in einem Abscheider getrennt und die Säure nach der Polymerisation des darin enthaltenen Isobutylens der Absorptionsstufe wieder zugeführt. Die verschiedenen hierbei angewendeten Arbeitsweisen unterscheiden sich vor allem dadurch, dass in der Absorptionsstufe bei einem Teil der Anlagen nur Schwefelsäure im Kreislauf geführt wird, während bei einem andern Teil der Anlagen sich Schwefelsäure-Kohlenwasserstoff-Emulsion im Umlauf befindet. Die letztgenannte Arbeitsweise hat sich zwar bei der Diisobutylen-Herstellung nach dem Cold Acid-Verfahren gleichfalls gut bewährt, führte aber bei Umstellung auf das Hot Acid-Verfahren zu erhöhten Korrosionsschwierigkeiten. Die Leistungen verschiedener Anlagen zur Herstellung von Diisobutylen nach dem Cold Acid-Prozess zeigt folgende Tabelle:

	Isobutylen im Eingang	davon in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ab- sorbiert	vom absor- bierten iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> poly- merisiert	Diisobu- tylen im Polymerisat	Ausbeute Di- isobutylen bezogen auf eingesetztes Isobutylen
I	12 %	78 %	75 %	72 %	42 %
II	13 %	82 %	87,5 %	75 %	54 %
III	20 %	86 %	89 %	69,5 %	53,2 %

./.

Ein typisches Cold Acid-Rohpolymerisat enthält 8 % C<sub>4</sub>, 75 % Diisobutylene, 17 % Trimeres + Höhere. Die O.Z. des hydrierten Diisobutylens beträgt etwa 99,5. Der Säureverbrauch (auf 93 %ige gerechnet) beträgt pro cbm fertiges Isooktan ca. 32 kg.

### Hot Acid-Prozess

Der Hot Acid-Prozess unterscheidet sich vom Cold Acid-Prozess dadurch, dass man bei der Absorption höhere Temperaturen (77-85°C) anwendet. Hierdurch wird

- 1.) der Polymerisationsprozess in die Absorptionsstufe verlegt und
- 2.) wird ausser Isobutylene auch das n-Butylene von der Schwefelsäure absorbiert und beide Olefine zu Misch-Oktylenen polymerisiert.

Die Umstellung der Anlagen auf den Hot Acid-Prozess war demgemäss nicht schwierig, doch traten im Gefolge dieser Umstellung einige besondere Komplikationen auf:

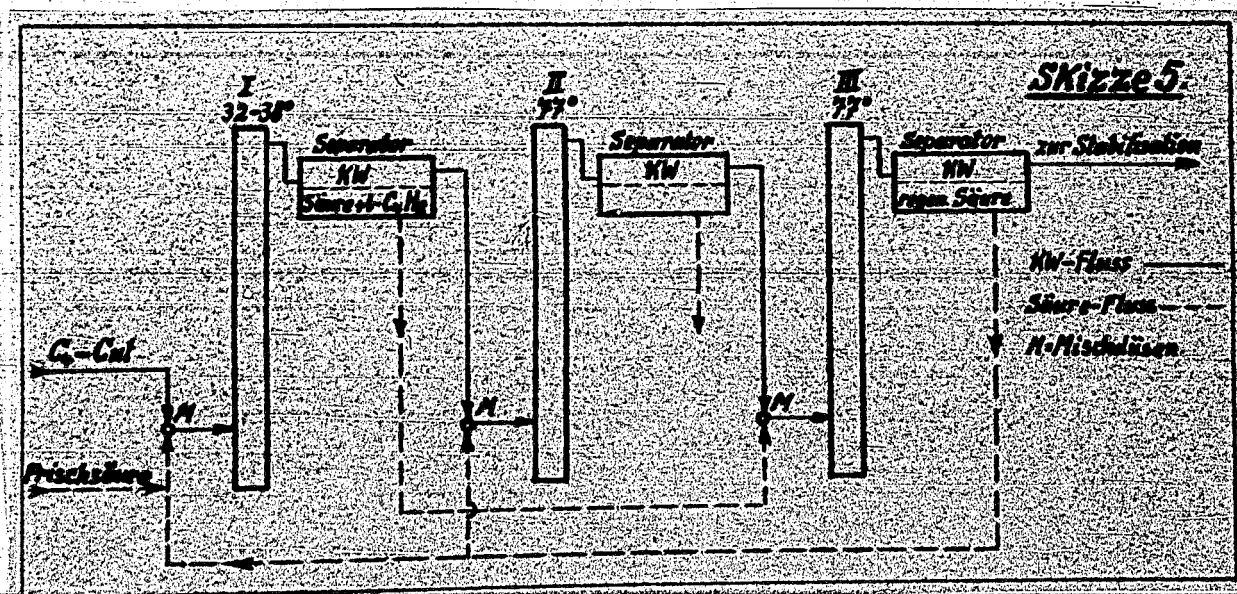
- 1.) Es stieg der Gehalt an Schwefelsäureverbindungen im Polymerisationsprodukt.
- 2.) Man begegnete grösseren Korrosionsschwierigkeiten.
- 3.) Es musste durch besondere Massnahmen dafür gesorgt werden, dass möglichst viel Isobutylene in Reaktion mit n-Butylene trat, um eine max. Ausnutzung des Isobutylens für die Herstellung des hoch-oktanzahligen Misch-Polymerisats zu gewährleisten.

Zu 1): Die Entfernung der mit Natronlauge unter 100°C nicht zerstörbaren Schwefelsäure-Verbindungen aus dem Produkt wurde erreicht durch Behandlung des Polymerisats bei erhöhter Temperatur (140-160°C) mit NaOH unter entsprechendem Druck.

Zu 2): Die erhöhten Korrosionserscheinungen konnten nie ganz beseitigt werden. Es war festgestellt worden, dass sie besonders an Stellen turbulenter Strömung auftraten, also beispielsweise an und hinter den Mischdüsen für Kohlenwasserstoff

und Säure sowie hinter Querschnittsverengungen in den Rohrleitungen, etc. Da ausserdem die Korrosion in den Anlagen, in denen Säure-K.W.-Emulsion im Kreislauf geführt wurde, besonders stark war, ist für das Hot Acid-Verfahren die Arbeitsweise, nach der nur Säure im Kreislauf geführt wird, vorzuziehen. Hierbei haben sich auch geringere Schwierigkeiten bezüglich Abdichtung der Pumpen ergeben, die sich bei Emulsionsförderung als besonders schwierig gezeigt haben. Im übrigen hat man durch Vermeidung von turbulenten Strömungen Korrosionen nach Möglichkeit auf ein Mindestmass beschränkt.

Zu 3): Zwecks Erzeugung max. Mengen Misch-Polymerisat ist es notwendig, n-Butylen nach Möglichkeit in grossem Überschuss über Isobutylen zu haben. Um dies, insbesondere bei solchen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen, in denen das Verhältnis n-Butylen: Isobutylen von Natur aus niedrig ist, zu erreichen, wurde folgende Arbeitsweise mit Erfolg versuchsweise angewendet:



Wie aus obiger Skizze ersichtlich, werden von dem eintretenden  $C_4$ -Gemisch in der ersten Stufe bei 32-38°C etwa 30-40% des Isobutylens selektiv von Schwefelsäure absorbiert. Die Rest- $C_4$ -Kohlenwasserstoffe enthalten jetzt n-Butylen im Überschuss

300000162

über Isobutylen und werden nach Abtrennen von der isobutylenhaltigen Säure in der zweiten Stufe mit regenerierter Säure bei 77°C behandelt, wo praktisch alles Isobutylen und ein entsprechender Anteil n-Butylen in Polymerisat übergeführt wird. Das die zweite Stufe verlassende, praktisch nur noch n-Butylen enthaltende C<sub>4</sub>-Gemisch wird in einer dritten Stufe mit der isobutylenhaltigen Schwefelsäure aus der ersten (Absorptions-) Stufe zusammengebracht, in der gleichfalls bei 77°C das Isobutylen der Säure mit weiteren n-Butylen-Mengen aus dem C<sub>4</sub>-Gemisch polymerisiert wird.

Durch diese Arbeitsweise ist es möglich, bei der Polymerisation stets ein günstigeres n : iso-Verhältnis einzuhalten als bei der normalen Arbeitsweise. Die versuchsweise Verarbeitung eines C<sub>4</sub>-Cuts, der etwa 31-32 % n-Butylen und 13-15 % Isobutylen enthielt, ergab bei normaler Arbeitsweise eine Polymerisatbildung von 170,5 %, bezogen auf polymerisiertes Isobutylen, und mit obiger Fahrweise eine Polymerisatbildung von 185 %, bezogen auf polymerisiertes Isobutylen.

In der folgenden Tabelle sind einige typische Betriebsergebnisse aus technischen Hot Acid-Polymerisationsanlagen zusammengestellt:

Säure : K.W. im Reaktionsraum:	4-5 : 1	3,5 : 1
Säure-Konzentration:	70 %	70,5 %
Temperatur:	76-80°C	79-85°C
Gew.-% i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> im Eingang:	13,7	13,3
Gew.-% n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> im Eingang:	29,4	35,5
Gew.-% i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> polymerisiert:	97,1	94,8
Gew.-% n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> polymerisiert:	35,4	36,6
% Polymer bezogen auf i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> :	196	202
Oktylgehalt im gasfreien Polymer:	81 Vol.-%	77 Vol.-%
1 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (93 %) erzeugt gasfreies Polymer:	28,7 ltr	32,5 ltr
O.Z. nach Hydrierung:	96,5	97,5

In der nachfolgenden Tabelle sind die Betriebsbedingungen für eine andere Anlage, in der ein  $C_4$ -Gemisch von höherem Isobutylene: n-Butylene-Verhältnis (18 % i-, 27 % n-Butylene) verarbeitet wurde, dargestellt. In dieser Anlage wurde Emulsion im Kreislauf geführt (Säure: K.W.-Verhältnis 1 : 1). Bemerkenswert ist, dass bei einer Verweilzeit von 11,3 Min. nur 131,6 % Polymerisat ausbeute, bezogen auf i-Butylene, erhalten wurde, während nach Vergrößerung der Verweilzeit auf 20,9 Min. durch Einführung weiterer Time-Tanks die Polymerisat ausbeute auf 141,6 % verbessert werden konnte:

	<u>Alte Anlage</u>	<u>Erweiterte Anlage</u>	<u>% Steigerung</u>
Inhalt des Polymerisationssystems ltr	2850	5300	87
Vol.K.W. im Polymerisator, ltr	1420	2650	87
B.B.-Eingang ltr/Min.	125,6	126,8	0,9
Verweilzeit Min.	11,3	20,9	85
Kreislaufpumpen- förderung ltr/Min.	1513	2725	80
Rückführungsverhältnis	5,0	9,8	96
Säure:K.W.-Verhältnis	1 : 1	1 : 1	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Verbrauch (100 %) gr/ltr Polymer	22,8	28,8	26
ltr Polymer/kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43,9	34,7	—
ltr Polymer/ltr. Isobutylene	1,316	1,416	7,7

Für die gleichfalls beobachtete starke Steigerung des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verbrauchs konnte eine Erklärung noch nicht gegeben werden.



300000164  
 BAG Target  
 2171 -30/4. C3

46

I S O M E R I S I E R U N G

Herr Dr. Hantge berichtet über die Versuche zur Isomerisierung von n-Butan mit Aluminiumchlorid in Oppau.

Die Versuche wurden sämtlich im V2A-Schüttelautoklaven von 1/2 ltr Inhalt im 100 ccm Masstab durchgeführt. Als Katalysator dienten 10 % Al Cl<sub>3</sub>, die mit 30 % Diatomit-Pulver verdünnt wurden. (Ohne Diatomit waren die Ergebnisse schlechter, desgl. mit Kieselgel, ebenso bei 5 % und 2,5 % Al Cl<sub>3</sub>). Es wurde mit Veränderung der Zeit und Temperatur in flüssiger Phase bei Eigendruck gefahren.

In 10 Stunden wurde bei 105°C ein Umsatz zu 60 % i-Butan, 1 % Propan und 7 % höher-siedenden K.W. (=88 % i-Butanausbeute) erhalten. Zusatz von Chlorwasserstoff als Aktivator verkürzte die Zeit und erhöhte Umsatz und Ausbeute. Mehr als 1 atü HCl (bei den Apparaturabmessungen entsprach 1 atü HCl gerade 1 % HCl bezogen auf Kohlenwasserstoffe) ist zur Erzielung bester Ausbeuten und Umsätze nicht erforderlich. Günstigste Reaktionszeit ist 1-2 Stunden.

Zeit Std.	Temp. °C	atü-% HCl	% Umsatz			% i-C <sub>4</sub> Ausbeute
			% i-C <sub>4</sub>	% C <sub>3</sub>	% C <sub>5</sub> u. höhere	
1	105	1	58	1	2	95
2	105	1	63	1	1	97

Anwendung von Wasserstoff zeigt im ganzen nur wenig Einfluss. Sie wirkt sich in kürzerer Reaktionszeit, guter Ausbeute und gutem Umsatz bei etwas erhöhter Temperatur aus. (Versuche im Rührautoklaven 1 Std., 120°C, 1 atü HCl).

H <sub>2</sub> atü	% Umsatz			% i-C <sub>4</sub> Ausbeute
	i-C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>5</sub>	
-	71	7	7	84
20	63	0	1	96
50	66	1	1	97

Eine Reihe von weiteren Fragen soll in einer kleinen, kontinuierlich laufenden Apparatur geklärt werden.

Herr Dr. Hantge hält es für möglich, dass der Kontakt am Schluss der Versuche noch nicht erschöpft ist.

Herr Dr. Herold teilte über die Versuche in Leuna zur Isomerisierung von n-Butan mittels  $AlCl_3$  mit, dass die auf der letzten K.W.-Besprechung von Leuna vertretene Ansicht, dass die Isomerisierung nicht von Aluminiumchlorid, sondern von dessen Kohlenwasserstoff-Anlagerungsverbindung katalysiert wird, sich bei der weiteren Untersuchung als nicht haltbar erwiesen hat. Der seinerzeit mit 1 % angegebene Kontaktverbrauch hat sich auch bei den weiteren Untersuchungen nicht geändert. Nach den Erfahrungen von Leuna ist es zweckmässig, dem Gas etwa 10-20 % HCl zuzusetzen.

Da es unzweifelhaft einen grossen Vorteil bedeuten würde für die Isomerisierung einen festen Kontakt zur Verfügung zu haben wurden in Leuna entsprechende Versuche gemacht, Aluminiumchlorid auf Träger aufzubringen. So z.B. wurde mit einem Kontakt, bestehend aus 17 % Aluminiumchlorid, das auf einem bei  $450^\circ$  im Vacuum getrockneten  $Al_2O_3$  niedergeschlagen war, gearbeitet. Die Versuche befinden sich noch im Anfangsstadium, sodass Näheres hierüber noch nicht gesagt werden kann.

Herr Dr. Ringer weist darauf hin, dass auch in USA Versuche mit Aluminiumchlorid auf Trägern durchgeführt wurden. Von den verschiedenen Sorten Aluminiumoxyd, die für die Mischung mit Aluminiumchlorid in Frage kamen, soll sich besonders das in dem Abschnitt über katalytische Dehydrierung (S.15) bereits erwähnte Aluminiumoxyd eignen. Die Herstellung dieser Isomerisierungskontakte geschah in einem Fall z.B. durch einfache Mischung der Kontaktbestandteile und nachfolgende

Verformung in Pillen. Der Aluminiumchloridgehalt des Kontakts wurde bei diesen Untersuchungen variiert von 30-70 %; man hat zum Schluss einen 50 %  $\text{Al Cl}_3$ -haltigen Kontakt verwendet. Die Temperatur bei der Isomerisierung soll nicht über  $105^\circ\text{C}$  sein, Druck 14 at, HCl am Anfang nicht über 2 Mol.-%, bezogen auf n-Butan. Nach den in USA gemachten Erfahrungen schädigt ein grösserer HCl-Zusatz den Kontakt und wirkt auf das zu isomerisierende Gas spaltend. Es wurde aber erkannt, dass es zweckmässig ist, den Kontakt von Zeit zu Zeit zwecks Regeneration einer HCl-Behandlung zu unterwerfen.

Eine als besonders vorteilhaft angesehene Arbeitsweise besteht darin, dass man die HCl-Konzentration während des Prozesses steigert in demselben Mass, in dem die Kontakt-Aktivität abzunehmen beginnt. Man ist dabei bis auf 20 Mol.-% HCl gegangen. Ein derartiger fester Aluminiumchlorid-Kontakt war 2000 Stunden in Betrieb, wobei der Umsatz von anfänglich 65 % auf 45 % zurückging. Der Kontakt hat 1800 kg Isobutan pro kg Aluminiumchlorid produziert. In der ersten Zeit wurde der Kontakt jeweils nur über das Wochenende mit HCl regeneriert, späterhin wurden dem Gas allmählich ansteigende HCl-Mengen zugesetzt. Es ist wichtig, mit dem HCl-Zusatz nicht zu früh, andererseits aber auch nicht zu spät zu beginnen.

Nach amerikanischen Versuchen kommen andere Trägermaterialien als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ferner Noritkohle und vorbehandelter Bauxit für die Herstellung von Kontakt nicht in Frage.

Interessant ist es, dass bei den amerikanischen Isomerisierungsversuchen sich des öfteren Schwierigkeiten infolge der zu starken Wärmetönung der Reaktion ergeben haben, wodurch der Umsatz zurückging und die Lebensdauer der Kontakte beeinträchtigt wurde. In Leuna hat man derartige Schwierigkeiten bisher noch nicht beobachtet. Es wird sich jedoch empfehlen, im Einklang mit den amerikanischen Erfahrungen, für die Isomerisierungsreaktion nicht zu grosse Rohrdurchmesser zu wählen (nicht über 50 mm). Die Frage der Herstellung von

Mischkontakten für die Isomerisierung ist auch in USA noch nicht gelöst. Man hat Versuche gemacht mit imprägnierten, getauchten und gemischten Kontakten. Bei der Kontaktherstellung ist darauf zu achten, dass Wasser eine gewisse Rolle spielt. Als sehr zweckmässig hat sich erwiesen, 100 %iges Aluminiumchlorid zur Vorreinigung des Eingangsgases vorzulegen.

Die Isomerisierungsversuche in Leuna und Oppau sollen im Hinblick auf die Entwicklung fester Kontakte weiter fortgesetzt werden, wobei es erwünscht wäre, wenn man einen anderen Träger als Tonerde auffinden würde.

Im Rahmen des Alkylierungsprojektes kommen die Arbeiten über Isomerisierung jedoch erst in zweiter Linie in Frage.

Im Einklang mit amerikanischen Ergebnissen wurde auch bei uns gefunden, dass die Isomerisierung höherer Kohlenwasserstoffe zu sehr viel schlechteren Ergebnissen führt. Nach amerikanischen Versuchen soll sich für die Isomerisierung höherer Kohlenwasserstoffe ein Gemisch von Aluminiumchlorid mit Aluminiumspänen besonders geeignet haben. Die Selektivität der Isomerisierung soll hierbei von 92-93 % zu Anfang auf 98-99 % angestiegen sein.

Herr Dr. Bähr weist darauf hin, dass bei der Alkylierung von Benzol gefunden wurde, dass mit verschiedenen Aluminiumchlorid-Sorten verschiedene Resultate erzielt worden sind. Beispielsweise erhielt man mit dem einen Aluminiumchlorid 5 %, mit einem anderen 3 % Nebenprodukte.

POLYMERBENZIN-HERSTELLUNG

Herr Dr. Schütze berichtet über den Stand des Polymerbenzinverfahrens.

Die beiden Polymerbenzinaanlagen bei der Brabag in Schwarzheide (Hoch- und Mitteldruckanlage) laufen seit Inbetriebnahme ohne Störung. Bei der dritten (Hochdruck-) Anlage für die Verarbeitung von 15-25 tato Gasol für die Gewerkschaft Victor in Rauxel soll in diesem Frühjahr mit der Montage begonnen werden. Die Anlage soll um die Jahresmitte angefahren werden.

Interesse für eine Polymerbenzinaanlage besteht auch seitens der Mineralölwerke Stettin-Pölitz. Die Anlage soll Paraffin-Spaltgas mit etwa 45 %  $C_3 - C_4$ -Olefinen neben etwa 25 % Äthylen verarbeiten. Es wird eine Produktion von etwa 4000 tato Benzin erwartet. Laboratoriumsversuche mit einem diesem Gas entsprechenden höheren Äthylengehalt bestätigten unsere Erwartung, dass das Äthylen, wenn es in grösserer Konzentration angewendet wird, zu einem Teil (im vorliegenden Falle 50 %) mit polymerisiert wird. Die Oktanzahl des Benzins wird hierdurch nicht beeinflusst, doch fällt der bis 200° siedende Anteil des Rohpolymerisats von etwa 93 % auf 87 %.

Weiteres Interesse für eine Polymerbenzinaanlage zur Verarbeitung von Krackgasen aus Rohöl (Olefingehalt 25-30 %) besteht auch seitens der Apollowerke in Pressburg. Es würde zunächst eine Anlage für die Erzeugung von 1500 tato Benzin in Frage kommen.

Die Versuche zur Weiterentwicklung des Polymerisationskontaktes haben jetzt dazu geführt, dass die Herstellung einer grösseren Charge Magnesiumkontakt beginnen kann, mit dem im Frühjahr ein Grossversuch in der Hochdruckanlage in Schwarzheide durchgeführt werden soll. Nach den Ergebnissen der Laborversuche

wird es zur Erreichung einer langen Kontaktlebensdauer vorteilhaft sein, Magnesiumphosphat-Kontakte bei 180-190°C zu fahren. Bei der bisher üblichen Reaktionstemperatur von 220°C verläuft die Umwandlung des Magnesiumorthophosphats in das inaktive Metaphosphat anscheinend zu rasch. Eine Probe von 1 ltr Magnesiumphosphat-Kontakt war am 30.7. des vergangenen Jahres nach Leuna geschickt worden zwecks Untersuchung auf seine Verwendbarkeit für die Isobutylene-Polymerisation.

Herr Dr. Herold teilt dazu mit, dass der Versuch befriedigend verlaufen sei; es hätten sich keine Unterschiede gegenüber dem in Leuna gebräuchlichen Phosphorsäure-Asbest-Kontakt gezeigt. Leuna möchte eine grössere Probe von 300 ltr des Kontaktes für einen Grossversuch haben.-

Gelegentlich eines kurzen Besuchs in der Besprechung wurde Herr Direktor Dr. Bütetisch zusammenfassend über den derzeitigen Stand der Versuchsarbeiten, insbesondere soweit sie für das Alkylierungsprojekt von Leuna von Wichtigkeit sind, unterrichtet. Herr Direktor Dr. Bütetisch hob bei der Gelegenheit noch einmal hervor, dass der Bau der Alkylierungsanlage in Leuna infolge einer Auflage seitens des Reichs jetzt schnellstens vorangetrieben werden müsse, und begrüsst es in diesem Zusammenhang besonders, dass die Frage eines geeigneten Kontakts für die Dehydrierung von n-Butan durch die Versuchsarbeiten von Oppau gelöst und dass Oppau in der Lage ist, diesen Kontakt auch in grossem Masstabe für die Beschickung der Dehydrierungsanlagen zur Verfügung zu stellen.

-----

Die nächste Erfahrungsaustauschsitzung soll in etwa einem halben Jahr stattfinden.

*Herold*

BAG Targt

PR 2171 KOE 30/4 (3)

der

KOHLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER  
GASVERARBEITUNG

im Ammoniakwerk Merseburg  
am 29./30. Januar 1941

NY21

**Streng vertraulich!** (Nur unter Umschlag!)

300000171

Exemplar Nr. 14 des

"Protokoll der Kohlenwasserstoffbesprechung  
über Gasverarbeitung im Ammoniakwerk Merse-  
burg am 29./30. Jan. 1941"

in Umlauf bei den Herren:

- Dr. Conrad . . . *H. W. 5. IV 41*
- " Helms . . . *H. W.*
- " Haubach . . . *H. W.*
- " Schütze . . . *H. W.*
- " Klein . . . *H. W.*
- " Hummel . . . *H. W.*

Weitergegeben **AmG**

Targat

- ..... *5. IV 41*
- ..... *5. IV 41*
- ..... *3. IV 41*
- ..... *H. W. 41*

-30/4.43

am 4. 9. 41 *Wietzel*

(Nach Umlauf zurück an Herrn Dr. Wietzel.)



300000172

Exemplar Nr. 14

BAG Target

2171 -30/4.03

**P R O T O K O L L**

d e r

**KOHLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER GASVERARBEITUNG  
im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Januar 1941**

**Themen:**

**Katalytische Dehydrierung**

**Alkylierung**

**Säurepolymerisation**

**Isomerisierung**

**Polymerbenzin**

**Hofeditz, Büro Sparte I  
Oppau, Februar 1941.**

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
<b>Katalytische Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen</b>	2-16
Isobutan      Laborversuche Leuna	3
"      Halbtechn. Versuche Leuna	5
n-Butan      Laborversuche Leuna	4
"      Halbtechn. Versuche Leuna	7
"      Laborversuche Oppau	8
"      Kleintechn. Versuche Oppau	8
Iso- <del>+</del> n-Butan Laborversuche Leuna	4
Propan      Laborversuche Leuna	5
"      Laborversuche Oppau	8
Kontaktregeneration Halbtechn. Versuche Leuna	6
Zusammenarbeit Leuna-Oppau auf dem Kontaktgebiet	9
Dehydrierung mittels Chlor	10
Katalytische Dehydrierung in USA	11
 <b>Alkylierung mittels Schwefelsäure</b>	 17-32
n-Butylen      Versuche Leuna	19
"      Versuche Oppau	22
"      Versuche in USA	27
Isobutylen      Versuche Oppau	30
Propylen      Versuche Oppau	29
Krackbenzin Versuche in USA	17
Polymerben- zin      Versuche in USA	32
Triisobutylen Versuche Leuna	31
n-Oktylen      Versuche Leuna	32
Kreislaufapparatur für Benzolalkylierung	27

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
<b>Alkylierung mittels Borfluorid</b>	<b>34-38</b>
Propylen Versuche Oppau	34
Äthylen Versuche Oppau	36
<b>Olefinkonzentrierung</b>	<b>39</b>
<b>Schwefelsäureregeneration</b>	<b>40</b>
<b>Säurepolymerisation in USA</b>	<b>40-45</b>
Cold Acid Prozess	40
Hot Acid Prozess	42
<b>Isomerisierung</b>	<b>46-49</b>
Versuche Oppau	46
Versuche Leuna	47
Versuche in USA	47
<b>Polymerbenzin</b>	<b>50</b>

300000175

BAG Target

2171

- 3 ) + ( 3 )

Dr. Hz/LM  
(Januar 1941)

**KOHLLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER GASVERARBEITUNG**  
**im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Januar 1941**

-----

**Anwesend: Von Leuna: U.a. die Herren Herold, Hill, Keinke,  
Kolb, Kühn, Nowotny, Pohl, Strätz**

**Von Oppau: Die Herren Wietzel, Winkler, Blümel,  
Conrad (1. Tag), Jannek, Hantge, Häuber,  
Helms, Kuhn, Pip, Schütze**

**Von Hochdruck-Versuchen, Lu : Die Herren Bähr, Nonnenmacher, Peters**

**Von Büro Sparte I: Die Herren Ringer, Hofeditz, Schellmann.**

-----

Von den Verfahren zur Herstellung flüssiger Treibstoffe aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind im Hinblick auf den derzeitigen Bedarf sowie auf die auch in Zukunft voraussichtlich zu erwartende steigende Nachfrage nach hoch-oktanzahligen Treibstoffen diejenigen von besonderem Interesse, mit denen es möglich ist, die in Deutschland anfallenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe möglichst weitgehend in Treibstoffe von Isooktancharakter umzuwandeln.

Mit dem bisher für diesen Zweck in Deutschland vorgesehenen T 52-Verfahren kann man nur das Isobutan, das sind rund die Hälfte der bei der Benzin-Synthese insgesamt erzeugten Mengen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in Isooktan umwandeln. Durch Anwendung des in Amerika bereits grosstechnisch betriebenen Alkylierungsverfahrens ist es dagegen möglich, auch das n-Butan für die Herstellung isooktanartiger Treibstoffe nutzbar zu machen, wodurch die Menge an Isooktan rund

./.

verdoppelt werden kann.

Aus diesem Grunde plant Leuna zunächst in der eigenen Anlage von der T 52-Herstellung abzugehen und anstelle dessen eine Anlage zur Herstellung von Alkylat-Benzin zu errichten. Später sollen dann auch die anderen T 52-Anlagen in Deutschland auf Alkylierung umgestellt werden.

Herr Dr. Ringer hebt hervor, dass es im Interesse der beschleunigten Durchführung des Alkylierungsprojektes notwendig ist, die in Oppau und Leuna auf dem Gebiet der Alkylierung sowie der Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen erzielten Ergebnisse und Erfahrungen zusammenzufassen und die Gebiete in engem Erfahrungsaustausch gemeinsam weiter zu bearbeiten.

Die Besprechung beginnt mit den Berichten der Sachbearbeiter über die

#### KATALYTISCHE DEHYDRIERUNG

Bisher war bei den Arbeiten über katalytische Dehydrierung besonderes Gewicht gelegt worden auf die Dehydrierung des Isobutans zum Isobutylen, dem Ausgangsprodukt für die T 52-Herstellung. Insoweit bleiben die Arbeiten über die Isobutan-Dehydrierung auch weiter von Interesse. Im Hinblick auf die Alkylierung dagegen ist es wichtig, die Dehydrier-Kontakte auch für die Verarbeitung des n-Butans dahin zu entwickeln, dass man bei guten Gesamtausbeuten möglichst hohe Umsätze je Durchgang erhält, da der Wirkungsgrad der Alkylierung mit steigender n-Butylen-Konzentration in der der Alkylierung zugeführten n-Butan - n-Butylen-Fraktion des Dehydrier-Abgases ansteigt.

#### DEHYDRIERUNGSVERSUCHE LEUNA

Herr Dr. Strätz berichtet über den Stand der Dehydrierungs-

300000177

B.A.G Target

2171

2

3

arbeiten im Labor- und halbertechnischen Masstab.

A. Laboratoriumsergebnisse

1.) Dehydrierung von  $C_4H_{10}$

Während man früher für die Kontaktherstellung als Kontaktträger ein käufliches Tonerde-Hydrat der Industrie verwendete, wird die Tonerde jetzt durch Umfällung in eine hoch-aktive Form übergeführt. Die Kontaktentwicklung auf Basis dieser hoch-aktiven Tonerde-Hydrate führte zur Züchtung katalytisch hoch-aktiver Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte, die zu formfesten Kugeln verarbeitet werden konnten. Durch Variierung des Chromgehaltes, des Alkaligehaltes und der Glühtemperatur gelang es, einen aktiven Tonerdehydrat-Kontakt in Form fester Kugeln zu erhalten, der im Labor im Kurzversuch folgende Werte für  $C_4H_{10}$  ergab:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-oden-länge h	Reaktionsgas		Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	%	Abgetrennte C <sub>4</sub> -Fraktion	
			% $C_4H_8$	% Gesamt-olefine				$C_4H_{10}$	$C_4H_8$
1000	560	8	27,3	29,1	41	91	4	60	40
1000	580		28,3	30,1	43	91	6		

Über Dehydrierperioden von 1-2 Stunden wurden sogar Umsätze von 50 % erreicht (31-32 %  $C_4H_8$  im Reaktionsgas).

Bei Dauerversuchen im Labormasstab wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-oden-länge h	Lauf-zeit h	% Ge-samt-olefine im Gas	Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	R.Z.A. x)	% a. d. $C_4H_{10}$ Kon-takt-Bildg.		Abge-trennte C <sub>4</sub> -Fraktio	
								5,0	0,3	$C_4H_{10}$	$C_4H_8$
1000	520	8	200	25,4	34	90	0,765	5,0	0,3	66	37
	560	4		27,5	38	91	0,840			62	38

x) kg erzeugtes Butylen/ltr Kontakt n.h

300000178

2.) Dehydrierung von  $nC_4H_{10}$

Die zur Dehydrierung von  $nC_4H_{10}$  benutzten Kontakte waren im wesentlichen die gleichen wie die bei der  $iC_4H_{10}$ -Dehydrierung.

Es wurden mit Kontakt 5530 folgende Ergebnisse erzielt: (Kurzversuch)

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-odenlänge h	% Gesamt-olefine im Gas	Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	% C	% $C_4H_{10}$ für C-Bildung
1000	550	8	23,1	30			
		4	24,8	33	92-93	7,0	0,4

Über Laufzeiten von einigen 100 Stunden können jedoch diese Werte nicht erhalten werden. In Dauerversuchen über 300 Stunden wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-odenlänge h	% Gesamt-olefine im Gas	Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	R.Z.A. %	% $iC_4H_{10}$ für C-Bildg.	Abgetrennte $C_4$ -Fraktion für $nC_4H_{10}$ $nC_4H_8$		
1000	520	8	19,4	24,0	90	0,540	5	0,3	76	24
	580	4	20,6	26,0	91	0,590	6		74	26

3.) Dehydrierung von Mischbutan

Die Versuche mit Mischbutan ergaben sehr günstige Ergebnisse. Zur Untersuchung kamen dieselben Kontakte wie bei der  $i$ - und  $n$ - $C_4H_{10}$ -Dehydrierung.

Gemische aus gleichen Teilen  $iC_4H_{10}$  und  $nC_4H_{10}$  wurden annähernd im gleichen Verhältnis dehydriert. Die Ausbeuten liegen bei 90 %.

In Dauerversuchen wurden bisher  $iC_4H_{10} : nC_4H_{10}$ -Gemische im Verhältnis 75 : 25 und 50 : 50 studiert. Dabei wurden mit Kontakt 5530 folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri- oden- länge h	Lauf- zeit h	i : n Ein- gang	Um- satz %	Aus- beute Gew.- %	A u s g a n g s g a s				
							$10_4 H_{10}$	$nC_4 H_{10}$	$10_4 H_{10}$	$10_4 H_8$	$nC_4 H_8$
1000	510	8	250	73,0/	27	90	56	20,8	17-18	7	
	570	4		26,4	30						
1000	520	8	250	50/	25	88-90	39	37	10,5	12	
	590	4		50	27						40

#### 4.) Dehydrierung von Propan

Die Propan-Dehydrierung wurde nur beiläufig studiert, um das Gesamtbild abzurunden. Kontakt 5530 setzte bei Bel. 1000 bei 575° über 140 Stunden Laufzeit:

in 8 Stundenperioden 22 % um und

in 4 Stundenperioden 33 % um.

Die Ausbeuten liegen um 90 %.

#### B. Halbtechnische Versuche

##### Isobutan

In der Versuchsanlage Me 52 ist seit 1.7.40 ein Röhrenbündelofen mit kontinuierlicher Kontaktförderung in Betrieb. Das Bündel besteht aus 16 Röhren von 52 mm  $\varnothing$  und 6 m Länge mit 170 ltr Kontakthalt. In der Produktionsanlage, die im Frühjahr 1941 in Betrieb genommen werden soll, finden die gleichen Bündel Verwendung.

Die Kontaktaustragung erfolgt durch 16 Schleuskammern, die über einen Zahnkranz laufen. Bei der Inbetriebnahme mussten an der Schleuse erst eine Reihe technischer Kinderkrankheiten beseitigt werden. Dann konnte in einer zweimonatlichen Betriebsperiode die Brauchbarkeit der Schleuse nachgewiesen werden. In dieser Zeit erfolgte das Durchwandern des Kontaktes durch den Ofen und die Ausstragung ohne wesentliche Störungen. Neuerdings traten bei der Aus-



300000180

tragung wieder Schwierigkeiten auf, die vermutlich durch das nicht genügend harte Material der Schleuse bedingt sind.

Die Cu-Auskleidung der Sicromal-8-Röhre bewährte sich nicht und wurde durch S-Angriff zerstört. Dagegen wurden mit dem darunter liegenden Si-8 gute Erfahrungen gemacht. Dieses Material soll daher bei der Grossanlage Verwendung finden.

Als Schleuskontakt wurde der vorläufige Betriebskontakt 1850, sogen. "alter Kontakt" verwendet, der in 6 mm Kugeln hergestellt wird, die sich durch besondere Festigkeit auszeichnen. Die Schleusengeschwindigkeit wurde zwischen 40 und 80 ltr/h variiert, d.h. die Kontaktaufenthaltszeit lag zwischen 4 und 2 Stunden. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bei Bel. 1000 wurden bei 4-5 stündiger Aufenthaltsdauer 22-23 %, bei 2-stündiger Aufenthaltsdauer 25 % des  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  umgesetzt mit 82 - 84 %iger Ausbeute. Die C-Abscheidung betrug 7-10 %, d.s. 3-5 % zersetztes  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

Der Kontaktabrieb lag in erträglichen Grenzen. Pro Tag wurden nach den bisherigen Ergebnissen 5 $\frac{3}{6}$  ltr Kontakt zerrieben bei einem täglichen Kontaktdurchsatz 1 m. Die mechanische Haltbarkeit beträgt demnach 700-800 Stunden, d.h. 1 to Kontakt produziert 350 to Isooktan bis sie zerrieben ist.

#### Regeneration in Me 52

Die Kontaktreaktivierung wurde diskontinuierlich und kontinuierlich studiert.

Diskontinuierlich erfolgte sie in einem keramischen Schachtofen von 600 ltr Inhalt, in Chargen von 360 ltr. In 3-5 Stunden wurde unter Steigerung des  $\text{O}_2$  von 1-2 % auf 12, der C von 10-12 % auf 2 % C abgebrannt. Als Verbrennungsgas dienten Rauchgase, die mittels Gebläse im Kreislauf gefahren wurden. Diese Art der Reaktivierung wurde von dem einfacheren kontinuierlichen Verfahren abgelöst. Bei diesem Verfahren wandert ständig der kohlenstoffhaltige Kontakt von oben nach unten durch den ausgemauerten Schacht der

sogen. Vorverbrunnungszone, wobei der C durch einen seitlichen  $O_2$ -haltigen Gasstrom abgebrannt wird. Der  $O_2$ -Gehalt des Kreislaufgases beträgt 2-3 %. Dann wandert der Kontakt durch Rohre, in denen von unten Luft entgegeneblasen wird, sodass also in dem Masse, wie der Kontakt an C verarmt, der  $O_2$ -Gehalt im Gas ansteigt. Die Temperatur liegt zwischen 400 und 600°.

Der C braucht nur zu etwa 60-70 % abgebrannt zu werden, ohne dass die Aktivität des Kontaktes leidet. Der kontinuierliche Ofen ist seit 2 Monaten im Betrieb.

Nach den Versuchen benötigt man zur Reaktivierung die 1-1,5fache Kontaktaufenthaltszeit wie bei der Dehydrierung oder bei gleicher Schleusengeschwindigkeit den 1-1,5fachen Reaktionsraum bei der Reaktivierung.

Mit den weiter vorn genannten Kontakten auf Basis hoch-aktiver Tonerde konnten halbtechnische Versuche zur Dehydrierung von n-Butan noch nicht ausgeführt werden, da die Herstellung grösserer Chargen dieser Kontakte noch Schwierigkeiten macht.

Mit dem "alten Kontakt" (1850) wurden im 25 ltr-Ofen mit n-Butan wenig günstige Resultate erzielt:

Bei Bel.1000, Temperatur 550-580°C wurden 17 % des  $nC_4H_{10}$  mit 76 % Ausbeute umgesetzt.

Es muss daher - so lange die Herstellung eines wirksameren Kontaktes in grossem Masstab noch nicht möglich ist - für den Einsatz der n-Butan-Dehydrierung bei der Alkylierung mit einer  $nC_4$ -Fraktion von 12-15 % n-Butylen-Gehalt zunächst gerechnet werden.

#### DEHYDRIERUNGSVERSUCHE OPPAU

Herr Dr. Conrad berichtet über den Stand der Dehydrierungsarbeiten in Oppau.

./.

1. Labor-Versuchea) Dehydrierung von n-Butan

Der auf der Oppauer Besprechung am 24/25.6.40 beschriebene, aus einer Chrom-Tonerde-Paste in Kugelform hergestellte Kontakt ergab im Dauerversuch mit n-Butan folgende Werte:

Belastung I : 500. Gesamt-Betriebszeit (ohne Regenerierung) 520 h  
80 einzelne Betriebsperioden von im Mittel  $6\frac{1}{2}$  h.

Anfangswert: 40 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über  $7\frac{1}{2}$  h-

Endwert: 36 % " " 90 % " " " "

Der Kontakt war zum Schluss teilweise zersplittert.

Es werden zur Zeit Versuche zur Herstellung eines nicht splitternden Kontaktes ausgeführt durch Zumischung von Magerungsmittel und Abstimmung der Peptisationsäure. Den Einfluss des Peptisationsmittels auf Umsatz und Kontakthärte zeigen beispielsweise die folgenden Zahlen:

<u>Säure</u>	<u>Schüttgewicht</u>	<u>Umsatz an Butan über 8 Stunden</u>	<u>Ausbeute</u>	<u>Kontakt</u>
0,5 % d.Theorie	606 g/ltr	44 %	90	weich
3,0 % "	741 "	39 %	90	hart
6,0 % "	869 "	34 %	90	spröde

b) Dehydrierung von Propan

Mit Propan werden mit dem kugelförmigen Kontakt folgende Werte erhalten:

Belastung I : 1000 25 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über 7 h  
" I : 500 33-34% " " " " " "

2. Halbtechnische AnlageDehydrierung von n-Butan

Ofendimensionen: 3,5 m hohes Rohr, 50 mm  $\varnothing$  lichte Weite.  
Wirksame (beheizte) Kontaktmenge: 5 ltr.

a) Versuche mit stückigem Kontakt (4-6 mm Körnung) ergaben Schwierigkeiten beim Schleusen und sehr hohen Abrieb (bis 10%)

300000183

B.A.G

2171

Tarset

- 3 ) + ( 3 )<sup>9</sup>

Bei Belastung 1 : 500 wurden über 6 Stunden 37 % Umsatz bei 90 % Ausbeute erreicht.

b) Versuche mit kugelförmigem Kontakt (6 mm Ø), Pillen von Hand geformt.

Die Förderung ging deutlich besser, wenn auch noch nicht ganz glatt, was an der Thermoelementhülse in der Achse des Rohres liegen dürfte. Es wurden die gleichen Umsätze wie beim stückigen Kontakt erzielt. Da der Abrieb bei Benutzung einer Förderschnecke zu gross war, ist der Einbau einer Austragvorrichtung nach Leunaer Zeichnung vorgesehen. Der Kontakt bleibt beim Eintritt in die Fördertrommel leicht stecken. Die Abänderung ist im Bau. -

Aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse von Leuna und Oppau ist zu ersehen, dass der "alte" Leuna-Kontakt dem Oppauer Kontakt weit unterlegen, der "neue" Leuna-Kontakt - was Umsatz und Ausbeute anbelangt - dem Oppauer Kontakt etwa vergleichbar ist, doch ist die Herstellung des neuen Leuna-Kontaktes in grösseren Chargen noch nicht möglich, wohingegen bei der Herstellung von Oppauer Kontakt in grossem Masstab keine Schwierigkeiten bestehen.

Eine im Oktober 1940 nach Leuna gesandte Probe von 200 kg Oppauer Kontakt-Paste wurde in Leuna in einem orientierenden Laborversuch geprüft, wobei die Oppauer Ergebnisse bestätigt werden konnten. Oppau ist zur Zeit noch nicht auf eine maschinelle Verformung der Kontakte zu Kugeln eingerichtet.

Herr Dr. Ringer schlägt deshalb im Interesse eines schnelleren Vorankommens mit der Kontaktentwicklung vor, dass die bereits auf der K.W.-Besprechung vom 24/25.6.40 in Aussicht genommene Übersendung von 1 to fertiger Kontakt-Paste resp. Oppauer Tonerde nach Leuna baldigst vorgenommen werden soll. Leuna soll daraus den Kontakt in Kugelform herstellen und diesen in halbtechnischem Masstab für die n-Butan-Dehydrierung ausprüfien. Herr Dr. Conrad soll an diesen Versuchen in Leuna teilnehmen; ausserdem sollen Sachbearbeiter von Leuna die Tonerde-Fällung in Oppau studieren.

Der laufende Kontaktverbrauch für die 3. zunächst vorgesehenen technischen Dehydrierungsanlagen wird auf 30 moto, die erste

Kontaktfüllung auf ca. 350 cbm geschätzt.

Bei dem derzeitigen Stand des katalytischen Dehydrierungsverfahrens für n-Butan muss für den technischen Betrieb gegenwärtig noch mit dem alten Leuna-Kontakt gerechnet werden, mit dem eine n-Butylen-Konzentration von 12-15 % in der C<sub>4</sub>-Fraktion des Reaktionsgases zu erwarten ist.

Man wird dann in absehbarer Zeit zum Oppauer Kontakt übergehen können, der eine n-Butylen-Konzentration von 28-35 % bei 1000-facher Belastung bzw. eine n-Butylen-Konzentration von 35-40 % bei Belastung 500 liefern wird.

#### DEHYDRIERUNG MITTELS CHLOR

Herr Dr. Bähr weist im Zusammenhang mit der Frage der n-Butylen-Konzentration im Endgas auf sein Verfahren zur Dehydrierung von Propan und Butan mittels Chlor hin, nach dem es möglich ist, noch höhere Butylen-Konzentrationen zu erhalten als bei der katalytischen Dehydrierung.

Bei diesem Verfahren werden n-Butan und Chlor bei 350-450°C zur Reaktion gebracht, wobei man es je nach Wahl der Temperatur in der Hand hat, auf Chlorsubstitutionsprodukte oder auf Spaltung dieser zu Butylen und Chlorwasserstoff zu fahren.

Man erhält z.B. bei 450°C und bei Anwendung eines n-Butan : Chlor-Verhältnisses von 1 : 0,6 bis 1 : 0,7 einen Butanumsatz von 70 %, wobei von dem umgesetzten Butan 25 % Monochlorbutan liefern und 75 % zum Butylen weitergespalten werden. Die bei dem Prozess gebildeten erheblichen Mengen HCl werden bis auf 4 % aus dem Reaktionsprodukt mittels 20 %iger Salzsäure ausgewaschen und der Rest durch Waschen mit NaOH entfernt. Nach dem Abtrennen des Monobutylchlorids erhält man eine C<sub>4</sub>-Fraktion mit 50-60 % Butylengehalt (Rest n-Butan). Das gebildete Monobutylchlorid kann seinerseits bei etwa 150°C zu n-Butylen und Salzsäure gespalten werden, sodass man nach dem Verfahren bei einer Gesamt-Butylenausbeute von etwa 87 % ein Gas von etwa 50-60 % Butylengehalt für

die Alkylierung zur Verfügung haben würde. Die Nebenprodukte bei dem Verfahren bestehen aus Butadien (ca. 2-3 %), Butylchlorid und höheren Chlorbutanen (ca. 5 %). Die in den Nebenprodukten festgehaltenen und damit aus dem Prozess ausscheidenden Chlormengen, die durch frisches Chlor ersetzt werden müssen, belaufen sich auf etwa 11 %.

Das als HCl aus dem Prozess kommende Chlor wird durch Elektrolyse der 35-38 %igen Waschsäure, die hierbei bis auf 20 % HCl-Gehalt zerlegt wird, wiedergewonnen und geht in die Chlorierung zurück, während die 20 %ige Salzsäure zur Auswaschung neuer HCl-Mengen verwendet wird.

Die Versuche wurden durchgeführt in einer Anlage zum Durchsatz von 5 kg Butan pro Stunde. Die in dieser Anlage erzielten Endausbeuten betragen 87 % n-Butylen, 3 % Butadien; die n-Butylen-Konzentration im Spaltgas betrug 50 %.

Es soll die von Herrn Dr. Bähr für das Verfahren aufgestellte Kalkulation, die bei der entsprechenden Propan-Verarbeitung zu einem Gestehpreis von 11 Pfennig pro kg Propylen führt, von AWP eingehend geprüft und gegen die Kalkulation des katalytischen Dehydrierungsverfahrens abgewogen werden. Wenn sich hierbei herausstellt, dass das Verfahren auch von der wirtschaftlichen Seite Anreiz bietet, so soll eine Nachprüfung in grösserem Masstab in Erwägung gezogen werden.

#### KATALYTISCHE DEHYDRIERUNG IN USA

Herr Dr. Hofeditz gibt einen zusammenfassenden Überblick über den Stand der Dehydrierungsversuche in USA, soweit hierüber Angaben aus verschiedenen Quellen bekannt sind.

Die Entwicklung des Dehydrierungsverfahrens verfolgte in USA fast ausschliesslich den Weg der Dehydrierung und Kontakt-Regeneration im gleichen Reaktionsrohr; infolge dessen steht und fällt die technische Durchführbarkeit des Verfahrens mit der Mög-

lichkeit, ein geeignetes Rohrmaterial aufzufinden, das den wechselnden Beanspruchungen zwischen reduzierender und oxydierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen auf die Dauer gewachsen ist. Abgesehen von einer ausreichenden mechanischen Festigkeit des Rohrmaterials, muss dieses 2 wesentlichen Anforderungen genügen:

- 1.) Das Material darf nicht selbst katalytisch, d.h. krackend wirken.
- 2.) Das Material darf keine Stoffe an den Kontakt abgeben - z.B. Eisenoxyd - die dessen Aktivität schädigen bzw. dort Krackung hervorrufen.

In der ersten Zeit der Entwicklung des Verfahrens konnten mit gutem Erfolg gewöhnliche Eisen- bzw. Stahlrohre benutzt werden, deren Oberfläche durch gelegentliche Schwefelwasserstoffbehandlung (10 Min. langes Stehenlassen in  $H_2S$  Atmosphäre bei  $600^\circ C$ ) oder durch einen dauernden Zusatz von  $H_2S$  zum Reaktionsgas ausreichend passiviert wurde, um keinen der vorgenannten Effekte zu geben. Diese Arbeitsweise war jedoch nur möglich, solange mit reinem Aluminiumoxyd als Dehydrierkontakt gearbeitet wurde. Eine Schädigung des Aluminiumoxyds durch Schwefelwasserstoff wurde nicht nachgewiesen; in einigen Fällen trat hierdurch sogar eine leichte Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit ein.

Auf die Wiedergabe der mit reinen Aluminiumoxyd-Kontakten erzielten Ergebnisse kann hier verzichtet werden, da diese durch die Entwicklung der Misch-Kontakte überholt sind. Mit der Einführung der chromoxydhaltigen Aluminiumoxyd-Katalysatoren musste man auf die Schwefelwasserstoffbehandlung des Rohrmaterials und damit auf die Verwendung von Eisen oder Stahl als Rohrmaterial verzichten, da diese Kontakte - selbst wenn sie in Rohre eingebaut wurden, die vorher mit  $H_2S$  in Berührung gewesen waren - in ihrer Aktivität geschädigt wurden.

Zahlreiche andere Rohrmaterialien wurden geprüft, von denen sich noch am besten bewährt haben:

Titanhaltige Chrom-Nickelstahlrohre (KA 2 ST-Rohre),

Edelstahlrohre mit innerer Verchromung sowie mit Ambraloy (95 % Cu, 5 % Al) ausgekleidete Stahlrohre. Das letztere Material wurde auch für den Bau von grosstechnischen Dehydrierungsanlagen als Material für die Reaktionsrohre angeboten (Angebot für I.C.I., Durham, Januar 1939).

Die Meinungen in USA, ob das Dehydrierungsverfahren schon als technisch betriebsreif angesehen werden kann, gehen, insbesondere im Hinblick auf die Rohrmaterialfrage, noch im Frühjahr 1939 stark auseinander. Da bis zu diesem Zeitpunkt eine befriedigende Lösung dieser Frage noch nicht gefunden war, hat man Versuche in die Wege geleitet, das Problem der katalytischen Dehydrierung technisch in anderer Weise zu lösen. Interessant hierbei ist, dass bei diesen Versuchen das Prinzip des Durchschleusens der Kontakte - wie es erstmals von Oppau und dann halbtechnisch von Leuna ausgearbeitet wurde - in USA offenbar nicht verfolgt wurde. Dagegen hat man dort versucht, die Dehydrierung mittels staubförmiger Kontakte durchzuführen, wobei auch hier, ähnlich wie beim Durchschleusen des groben Kontaktes, die getrennte Vornahme von Dehydrierung und Kontakt-Regeneration zum Ziel gesetzt ist.

Zu den Versuchen mit staubförmigen Kontakten, über die an sich noch wenig Resultate bekannt sind, ist es vielleicht von Interesse, dass es experimentell möglich gewesen ist, bis zu etwa 400 gr Kontaktstaub pro ltr Gas durch wagrechte Rohre und Umbiegungen zu leiten, ohne dass Sedimentierung und Verstopfung eintrat. Die lineare Gasgeschwindigkeit betrug dabei 2,75 m pro Sek.

Um sich ein Bild über die Apparatur-Abmessungen, die für das Arbeiten mit staubförmigem Kontakt benötigt werden, zu machen, hat man aufgrund erster Versuchsunterlagen errechnet, dass man für die Dehydrierung von 50 000 jato Butan beim Arbeiten unter sonst vergleichbaren Bedingungen an Reaktionsrohren benötigt:

- 1.) Beim fest angeordneten Kontakt: Ca. 420 Rohre



300000188  
BAG Target

2171 -30/+ 3 14

von 8,2 cm lichter Weite und 1,35 m Kontaktschichtlänge.

2.) Beim staubförmigen Kontakt: (Kontakt-Konzentration 24 gr pro ltr Gas) 85 m Reaktionsrohr von 55 cm lichter Weite.

Charakteristisch für die amerikanische Arbeitsweise ist der allmähliche Übergang zu immer kürzeren Dehydrierperioden. Diese betragen im allgemeinen nur noch 40-45 Min. gefolgt von etwa 20-40 Min. Regenerationszeit. Der Hauptgrund hierfür dürfte in der dadurch bedingten Verkürzung der Regenerationszeiten liegen. Die Kontakt-Regeneration beansprucht nach langen Dehydrierperioden unverhältnismässig längere Zeiten, da man zwecks Vermeidung schädlicher Überhitzungen des Kontakts beim Abbrennen grösserer Kohlenstoffmengen vorsichtiger, d.h. langsamer regenerieren muss, als wenn es sich um das Abbrennen kleinerer Kohlenstoffmengen, wie sie sich nach kürzeren Dehydrierperioden auf dem Kontakt ansammeln, handelt. Naturgemäss arbeitet man beim Dehydrieren und Regenerieren im gleichen Kontaktrohr um so wirtschaftlicher, je kleiner das Verhältnis von Regenerationszeit zur Dehydrierperiode ist.

Bezüglich der in USA entwickelten Chromoxyd- Aluminiumoxyd-Kontakte ist festzustellen, dass diese eine gute Lebensdauer besitzen, vorausgesetzt, dass sie nicht durch den Einfluss des Rohrmaterials geschädigt werden. Beispielsweise sinkt beim Dehydrieren von 86 %igem n-Butan (12 % iso-) mittels 11 % Cr enthaltendem Kontakt der Umsatz zu Gesamtolefinen von anfänglich 32,6 % auf 31,2 % beim 445. Run und weiter auf 27,7 % beim 533. Run. Das Verhältnis von Butylenen : Gesamtolefinen beträgt dabei durchweg 0,93. Ein Run besteht aus 40 Min. Dehydrierung und 20 Min. Regeneration.

Aufgrund von Labor- und halbtechnischen Versuchen wird für die Verarbeitung von 20 % iso- 80 % n-Butan mit 10-12 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enthaltendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt ein Umsatz zu Butylenen von 28-32 % bei einer Ausbeute von 75-80 % für technisch erreichbar gehalten. Temperaturen zwischen 575 und 625°C, Kontaktbelastung 1100-4200 v/v/h, Dehydrierperiode 45 Min., Regenerationsdauer 15 Min.

An anderer Stelle nimmt man für die Dehydrierung

von 33 % iso- 67 % n-Butan-Gemisch ähnliche Werte an, wobei man jedoch für Gase von höherem Isobutylengehalt eine Steigerungsfähigkeit des Gesamtumsatzes auf 35 - 40 % erwartet. Die besten Labor-Ergebnisse für die Dehydrierung von n-Butan liegen beim Arbeiten mit 16 und 20 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enthaltenden Tonerde-Kontakten zwischen 37 und 42 % Gesamtumsatz bei 90-98 %iger Ausbeute.

Für grosstechnische Anlagen rechnet man mit einem Kontaktverbrauch von 1 kg auf 740 kg umzusetzendes Butan.

Bei der Kontaktherstellung wurden in USA folgende Erfahrungen gemacht:

Einen besonders guten Kontaktträger stellt eine im Handel befindliche Aktivtonerde dar, die durch Kalzinieren eines Aluminiumtrihydrats erhalten wurde, das sich in kristalliner Form an den Wänden der Bottiche der Aluminiumgefällung abscheidet. (Von Merseburg konnte diese Beobachtung nicht bestätigt werden, was vielleicht auf einen Unterschied im Fe-Gehalt des Aluminiumtrihydrats zurückzuführen ist).

Die Aktivität von Kontakten, die durch Tränkung des Trägers mit wässriger Chromsäure erhalten wurden, war etwas besser, als bei Kontakten, die durch trockene Mischung der Komponenten hergestellt wurden.

Zusatz von Gleitmitteln bei der Verformung von Kontakten (Al-Palmitat, Al-Stearat und andere) erhöht deren mechanische Festigkeit.

Durch Einbau von 2-wertigen Ionen ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) in das Kristallgitter der katalytisch aktiven  $\alpha$ -Modifikation des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird diese gegen die bei höheren Temperaturen schnell verlaufende Umwandlung in die inaktive  $\gamma$ -Form stabilisiert. Solche Kontakte sind <sup>un-</sup>empfindlich gegen Überhitzungen während der Regeneration.

Mit Alkalichromaten hergestellte Kontakte sind zwar aktiver, besitzen jedoch eine kürzere Gesamtlebensdauer.

300000190

B.A.G

Target

2171

-30/4.63

16

Durch Variation des Chromgehaltes kann man den Kontakt dem jeweils zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff in gewissem Mass anpassen. Thermisch stabile Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, soll man zweckmässig mit niedrig-chromhaltigen Kontakten (2-4 % Cr) bei höherer Temperatur (650-700°C), thermisch weniger stabile Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Butan, besser mit hoch-chromhaltigen Kontakten (10-15 % Cr) bei niedrigeren Temperaturen (550-600°C) dehydrieren.

Iso-Butan dehydriert sich besser als n-Butan; für die Dehydrierung von Gemischen sind hoch-chromhaltige Kontakte vorzuziehen, da hiermit die Gesamtausbeuten an C<sub>4</sub>-Olefinen besser sind als bei niedrig-chromhaltigen Kontakten.

ALKYLIERUNG

Wie eingangs erwähnt, ist beabsichtigt, in Leuna - gestützt auf die bisher in Labor- und kleintechnischen Versuchen von Leuna und Oppau erhaltenen Ergebnisse - eine grosstechnische Alkylierungsanlage für die Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan zu errichten.

Herr Dr. Ringer weist auf die Vorteile hin, die sich durch Einsetzung des Alkylierungsverfahrens, insbesondere durch die Nutzbarmachung der bisher für die Isooktan-Herstellung nicht verwendbaren n-Butan-Mengen ergeben.

In USA sind bereits Alkylierungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 600 000 jato Alkylat mit gutem Erfolg in Betrieb. Da unsere im kleinen Masstab erhaltenen Ergebnisse im wesentlichen mit den amerikanischen Ergebnissen - soweit uns Angaben darüber bekannt sind - übereinstimmen, ist zu erwarten, dass wir bei dem Bau und der Inbetriebnahme einer Grossanlage keine unverhältnismässig grossen Schwierigkeiten haben werden, wenn man auch nicht annehmen kann, dass aus der Erstanlage sofort optimale Leistungen herausgeholt werden können.

Zur Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan in amerikanischen Anlagen wird im Zusammenhang mit den nachfolgenden Berichten der Sachbearbeiter von Leuna und Oppau noch einiges zu sagen sein. Vorweg seien jedoch noch einige Hinweise auf Arbeitsrichtungen gegeben, die auf dem Gebiet der Alkylierung in USA noch ausserdem besprochen worden sind.

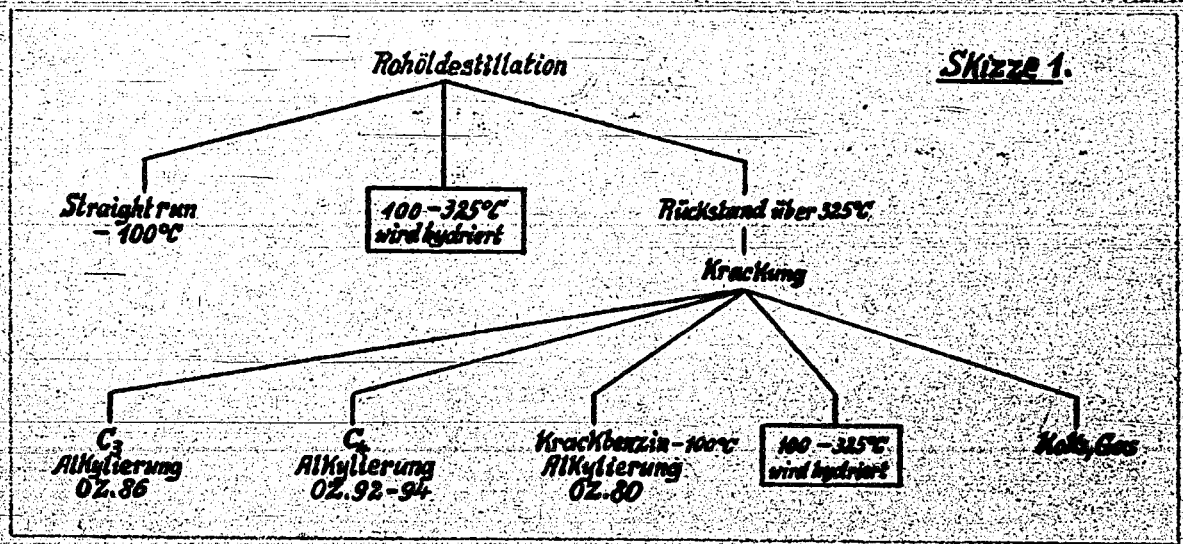
Alkylierung von Krackbenzin in USA

Durch Alkylierung der bis 100°C siedenden leichten Krackbenzin-Anteile mit Isobutan bei 5-15°C wurde mit 125-135 % auf Olefine bezogener Ausbeute ein für die Herstellung von Fliegerbenzin geeignetes gesättigtes Grundbenzin von der O.Z. 80 erhalten.

Alkylierung von Propylen in USA

Bei der Alkylierung von Propylen mit Isobutan wurde ,  
 allerdings mit mässiger Ausbeute, ein Produkt von der O.Z. 86 er-  
 halten.

Beide Verfahren können bei der Aufarbeitung von Rohöl  
 auf maximale Mengen Fliegerbenzin in folgender Weise eingesetzt  
 werden: (Vergl. Schema 1).



Bei obigem Verarbeitungsgang erhält man aus 100 Teilen  
 Rohöl 45 Teile Fliegerbenzin, das sich wie folgt zusammensetzt:

- |   |   |                           |
|---|---|---------------------------|
| 64 % Hydrierbenzin                              | } | mit Blei<br>O.Z.<br>94-96 |
| 6-8 % Straight run-Benzin, bis 100°C<br>siedend |   |                           |
| 29 % verschiedene Alkylate                      |   |                           |

Obiges Schema stellt nur ein Beispiel dar, in welcher Wei-  
 se die Alkylierung zweckmässig in ein Gesamtverarbeitungsschema  
 eingesetzt werden kann.



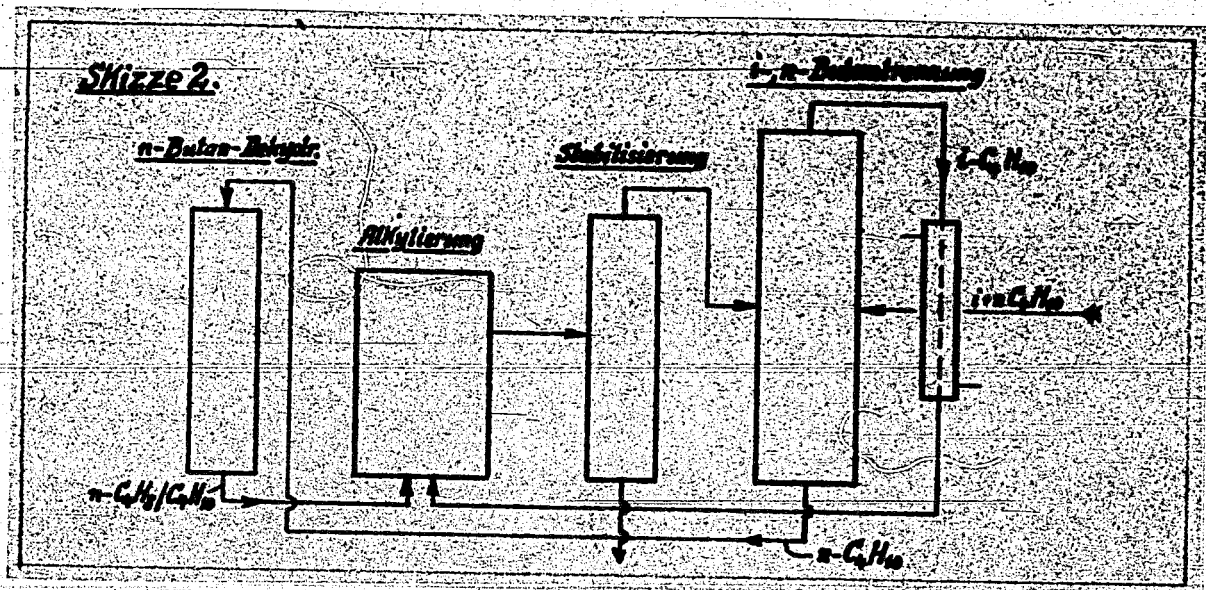
Man erkennt deutlich, dass mit steigendem n-Butan-Spiegel und fallender Säure-Konzentration die Produkte hinsichtlich ihres Siedeverhaltens und ihrer Oktanzahl ungünstig beeinflusst werden. Gleichzeitig kann man erhöhten Säureverbrauch feststellen.

Die Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , betragen bei einer Fahrweise mit durchschnittlich 15 % Alkylat- und 40 % n-Butan-Spiegel im Mittel 218 %.

Die Weiterentwicklung der Alkylierung wird vor allem dahingehen, das n-Butylen vom n-Butan vor der Alkylierung z.B. durch Silbernitratwäsche zu trennen.

Als Ergebnis dieser Arbeiten ist festzustellen, dass die Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan mit zunehmendem Gehalt an n-Butan hinsichtlich Siedeverhaltens und O.Z. des Produktes schlechter wird. Ein Gehalt von 20 % n-Butan im Reaktionsgemisch wird für gerade noch erträglich gehalten. Es muss dafür gesorgt werden, dass stets ein grosser Isobutan-Überschuss über n-Butylen erhalten bleibt. Ferner muss für gute Emulgierung gesorgt werden. Die Temperatur soll bei der Reaktion möglichst  $0^\circ\text{C}$  sein, andernfalls der Säureverbrauch zu hoch wird. Säure-Konzentration zweckmässig zwischen 91 und 98 %, am besten zwischen 94 - 96 %. Sorgfältige Wärmeabfuhr durch iso- n-Butan-Verdampfung ist notwendig.

Die Zusammenhänge zwischen n-Butan-Spiegel im Reaktionsraum und Abmessung der Alkylat-Stabilisation sowie der Trennkolonne für iso- und n-Butan wurde an folgender Skizze erläutert:



Die Rechnung ergibt, dass man zwecks Aufrechterhaltung eines n-Butan-Spiegels von 40 % im Alkylierbehälter aus der Trennkolonne ein 85 %iges Isobutan in den Reaktionsraum zurückführen muss.

Herr Dr. Keinke gibt als Beispiel für den Einfluss des Dehydrierungsgrades von n-Butan auf die Abmessung von Stabilisier- und Trennkolonne folgende Zahlen an:

n-Butylengehalt in der Eingangs- $nC_4$ -Fraktion	Bei der Stabi- lisation sind abzudestillieren	In der Trennko- lonne für iso- und n-Butan sind zu verdampfen
11 % (alter Kontakt)	52 to Butan	180 to Butan
22 % (guter Kontakt)	28 " "	80-90 " "

Die Ergebnisse bezüglich Gesamtausbeute, Siedeverhalten und O.Z. des Alkylats in Abhängigkeit von der n-Butan-Konzentration zeigt folgende Gegenüberstellung:

./.



$nC_4H_{10}$	$iC_4H_{10}$	Alkylat- Spiegel	Oktan- fraktion 98-120°C	O.Z.	Siedeend- punkt°C	Ausbeute bezogen a. Olefine
5,8	80,3	13,9	90,9	97	130-140	260 %
43,6	40,4	16,0	71,8	94,5	200	218 %

Die obigen Gegenüberstellungen zeigen sinnfällig die Vorteile, die sich beim Arbeiten mit hoher n-Butylen-Konzentration im Dehydrierungsprodukt ergeben. Es ist wesentlich, mit der n-Butylen-Konzentration in der  $C_4$ -Fraktion der Dehydrierungsprodukte über 30 % zu kommen.

### Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan

#### Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet über die Alkylierungsversuche in Oppau und über das Ergebnis der genaueren Untersuchung der gebildeten Produkte mittels Ramananalyse.

Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen bzw. Butenen mit Schwefelsäure als Katalysator wurde in einer halbkontinuierlich arbeitenden Laboratoriumsapparatur unter geringen Überdrucken in flüssiger Phase durchgeführt. Die hierzu verwendete Schwefelsäure war 90-100 %ig; bei Anwendung einer Konzentration von 96-98 % waren die besten Ergebnisse zu erzielen.

Bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Buten konnte die theoretische Ausbeute mit 203 % (Theorie 204 %) fast erreicht werden, und zwar bei 0°C und einem Mischverhältnis von 10 : 1. 190 %, d.h. 95 % der Gesamtausbeute, gehen bis 185°C über. Dieses Destillat hatte ein spez. Gewicht von 0,714, Bromzahl 2, Schwefel 0,01, keine verharzenden Bestandteile (nach BVM) und eine Motoroktanzahl von 96.

Über Ausbeute und Beschaffenheit dieses Alkylates bis 185°C gibt folgende Tabelle Aufschluss:

Kolonnendestillation % Motoroktanzahl der Fraktion

53 - 98°	9,2	93,5
98 - 102°	23,4	99,5
102 - 108°	4,2	96,0
108 - 112°	7,5	94,5
112 - 115°	47,2	96,0
115 - 185°	8,5	91,0

, Aus den Ramananalysen der einzelnen Fraktionen ergab sich nach der Berechnung folgende Zusammensetzung des Destillates bis 185°C:

Heptane:	5 % 2,2 -	} Dimethylpentan
	5 % 2,4 -	
Oktane:	27 % 2,2,4-	} Trimethylpentan 86 % (kein 2,2,3 Trimethylpentan)
	29,5% 2,3,4-	
	29,5% 2,3,3-	

Höhere Kohlenwasserstoffe : 4 %

Es wurde kein Dimethylhexan und kein Monomethylheptan gebildet.

Interessant ist, dass bei der Alkylierung Isobutan-Propylen (worauf später noch zurückgekommen wird) das 2,3-Dimethylpentan entsteht, während bei der Alkylierung von Isobutan mit propylenhaltigem n-Buten bei tieferer Temperatur das 2,2-Dimethylpentan gebildet wird. Alle 3 Isooktane können nur durch Isomerisierung von mit n-Buten gebildeten Produkten gebildet worden sein. Die Ausbeuten sind bei allen dreien annähernd dieselben. Das zu erwartende 2,2,3-Trimethylpentan wurde dagegen nicht gefunden. Einen Einfluss auf die alleinige Bildung der dreifach verzweigten Oktanisomeren dürfte das n-Buten-2 haben, welches zu über 90 % in dem angewandten n-Buten vorhanden ist und in cis- und trans-Form auftreten kann.

BAG Target  
2171 -30/4.03

24

300000198

Der Versuch ist 120 h mit 600 ccm 97 %iger (Anfang) Säure gelaufen und wurde bei einer Säure-Konzentration von 92 % abgebrochen, da der Anteil über 185° (Polymerisation) grösser zu werden begann. Der Säureverbrauch war daher 13,5 kg stabilisiertes Alkylat / 1 kg Säure.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die Aufklärung, wie weit sich das Isobutan an der Alkylierung beteiligt. Bei den in dieser Richtung durchgeführten Versuchen mit Isobutan und Propylen bzw. n-Buten ergaben sich theoretische Ausbeuten. Die trotzdem auftretenden Verluste an Isobutan von 3-4 % liegen sicherlich ausserhalb der Alkylierungsreaktion. Wenn der jeweilige Olefingehalt des angewandten Isobutans in Rechnung gestellt wird, erscheinen diese Verluste noch geringer.

Über die Frage der übertheoretischen Ausbeuten, die in Leuna sowohl im Labor- als auch im kleintechnischen Masstab gefunden wurden, und die von Oppau nicht bestätigt werden konnten, erhebt sich eine lebhafte Diskussion.

Bei den Untersuchungen in Oppau wurde besonderer Wert gelegt auf die quantitative Erfassung aller den Prozess verlassenden Ausgangsprodukte einschliesslich Isobutan, welches ausgefroren und immer wieder erneut in den Prozess zurückgegeben wurde. Es war festgestellt worden, dass das verwendete frische Isobutan stets olefinhaltig ist, im untersuchten Fall z.B. 3,6 % Butylene enthielt. Diese Menge würde an sich für die Erklärung übertheoretischer Ausbeuten genügt haben. In Leuna wurden auch in grösserem Versuchsmasstab, bei dem das Isobutan dauernd wieder in den Prozess zurückgeführt wurde, stets übertheoretische Ausbeuten erhalten. Leuna kommt zu der Ansicht, dass die Versuche in grösserem Masstab beweiskräftiger sind, da die hierbei entstehenden Verluste gegenüber Untersuchungen im Labormasstab praktisch nicht ins Gewicht fallen.

Herr Dr. Ringer bestätigt, dass auch in amerikanischen

./.

technischen Anlagen normalerweise übertheoretische Ausbeuten erhalten werden; man hat sich allerdings dort wahrscheinlich keine grössere Mühe gemacht, der Ursache dieser Erscheinung näher auf den Grund zu gehen.

Eine plausible chemische Erklärung für das Auftreten der übertheoretischen Ausbeuten kann bis jetzt nicht gegeben werden. Auch die Versuche von Leuna, Isobutan allein mit Schwefelsäure zu behandeln, wobei festgestellt wurde, dass der Olefingehalt des Isobutans nach Verlassen der Schwefelsäure grösser sein soll als vorher, und bei denen sich unter Schwärzung der Säure auf dieser eine Ölschicht abgeschieden hat, was auf einen Dehydrierungsprozess des Isobutans hindeuten könnte, ergeben keine klaren Hinweise, da eine gleichzeitige Wasserstoffentwicklung nicht festgestellt werden konnte.

Es erscheint wünschenswert, dass dieser Frage noch weiter nachgegangen wird, da sie insbesondere beim Arbeiten mit niedrig-olefinhaltigem Spaltgas wegen des Minderverbrauchs an Olefinen einen wichtigen Faktor darstellt. Arbeitet man mit höherem Olefingehalt im Dehydrierungsprodukt, so kann es vielleicht sogar vorteilhaft werden, nur theoretische Ausbeuten zu bekommen, um so eine maximale Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Isobutan-Mengen zu erhalten.

In diesem Zusammenhang sollen gegebenenfalls die Analysenmethoden von Oppau und Leuna unter Einbeziehung amerikanischen Materials mit einander verglichen werden.

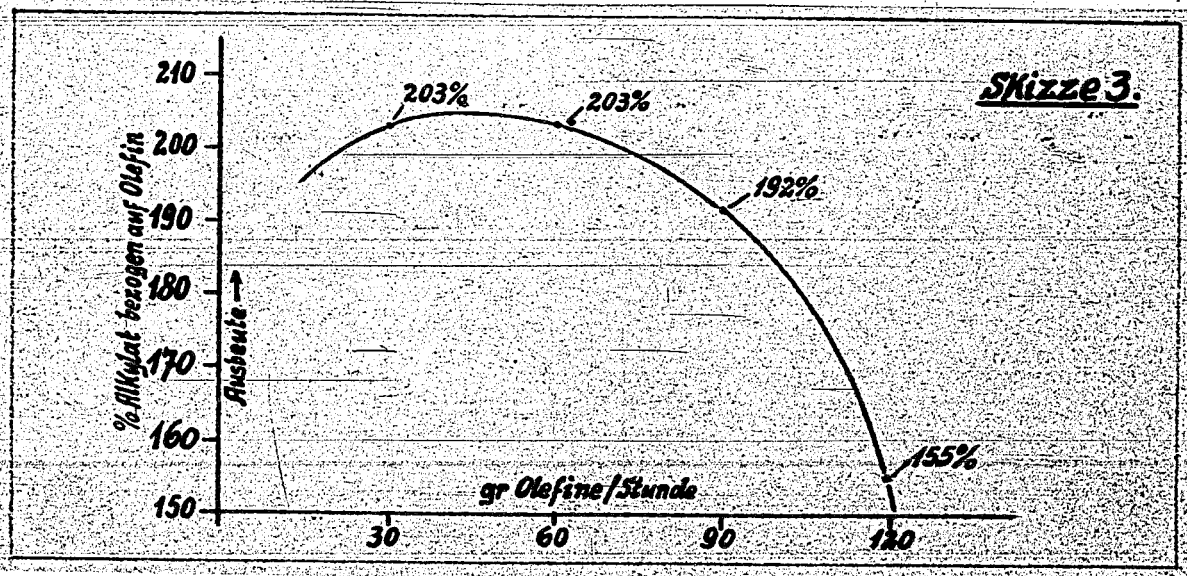
Herr Dr. Herold schlägt vor, vor allem die Messmethoden von Leuna und Oppau einer Kontrolle zu unterziehen, und hält es für zweckmässig, wenn ein Herr von Oppau an einem Grossversuch in Leuna (Bilanzversuch) teilnimmt.

Herr Dr. Blümel berichtet weiter über Ausbeuten bei der n-Butylen-Isobutan-Alkylierung.

B.A.G Target 3-200  
 2171 -30/4.C3

26

Der Reaktionsraum der in Oppau verwendeten Apparatur betrug 1500 ccm, hiervon waren 600 ccm mit  $H_2SO_4$  erfüllt. Die Gesamtflüssigkeitsmenge (Emulsion) dürfte 1000 ccm betragen haben. Die optimale Belastbarkeit der Apparatur wurde so ermittelt, dass man bei steigender Belastung die Ausbeuten bestimmte, wobei sich für die Oppauer Apparatur folgende Kurve ergab:



Aus der Kurve ist zu ersehen, dass die optimale Belastung bei der Anwendung eines Isobutan: n-Butylen-Verhältnisses von 10 : 1 und bei 0° Reaktionstemperatur zwischen 30 & 60 gr Olefindurchsatz pro Stunde liegt.

Die O.Z. des Produktes ändert sich mit der Reaktionstemperatur wie folgt:

Temperatur °C:	-5	±0	+5
O.Z.:	95	96	95

Bezüglich der optimalen Ausbeute liegt der gün-

./.

stigste Temperaturbereich zwischen  $-2$  bis  $+2^{\circ}\text{C}$ . Bei  $-10^{\circ}\text{C}$  sinkt die Ausbeute stark, bei  $+20^{\circ}$  beträgt sie schätzungsweise 160-170 %.

Die Lebensdauer der Schwefelsäure kann durch Emulphor-Zusatz von 100 auf 130 Stunden verlängert werden, d.h. der Schwefelsäureverbrauch auf 100 gr Alkylat fällt von 9,2 gr auf 7 gr, wenn Emulphor zugegeben wird.

Ein wesentlicher Faktor ist die Rührgeschwindigkeit im Reaktionsgefäss. Bei einer Erhöhung der Umdrehungszahl des Rührers von 340 auf 680 Touren pro Min. stieg die Ausbeute um 20 %.

Herr Dr. Ringer gibt für die in USA erhaltenen Ausbeuten bei der n-Butylen-Alkylierung folgende Zahlen an:

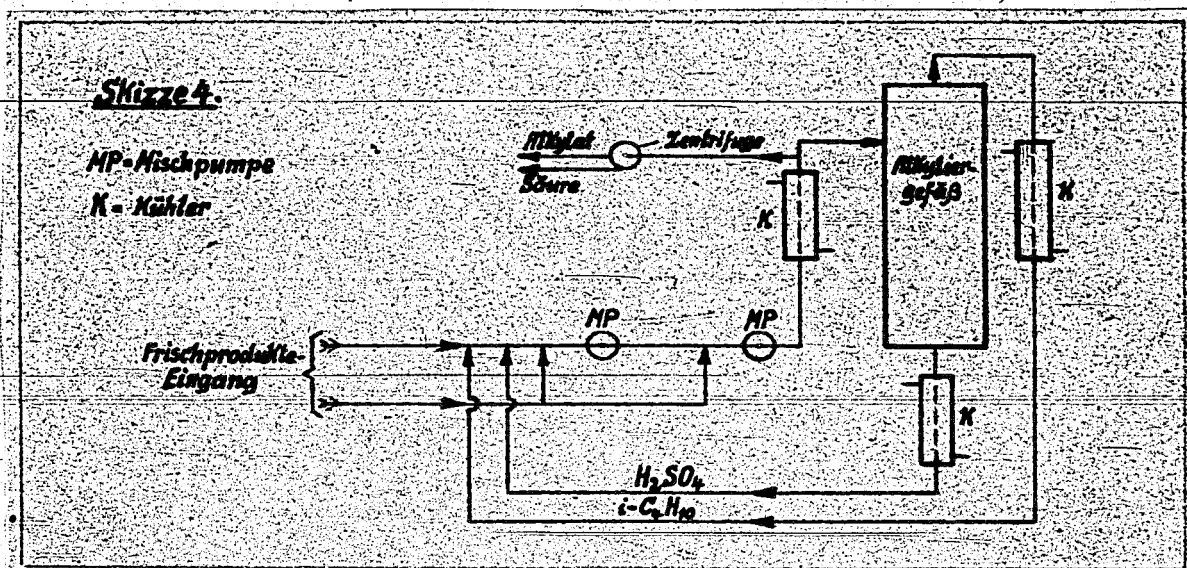
Aus 1 to  $\text{C}_4$ -Olefine + 1,22 to Isobutan wird bei 220 % Alkylat-Ausbeute (Reaktionstemperatur  $5^{\circ}\text{C}$ ) folgendes Produkt erhalten:

1,98 to bis  $150^{\circ}\text{C}$  Siedende  
0,21 to Rückstand  
0,03 to Aufarbeitungsverlust.

In Oppau soll demnächst eine grössere Alkylierungsapparatur in Betrieb genommen werden. Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in der Säure erfolgt durch Filterplatte und Rührung des Reaktionsgemischs mit 680 Touren pro Min.

Herr Dr. Bähr beschreibt die in den Hochdruckversuchen verwendete Apparatur für die Alkylierung von Benzol mit Propylen (Produktion 3-4 ltr Alkylat pro Stunde). In dieser Apparatur wird Säure-Kohlenwasserstoffe-Emulsion im Kreislauf gepumpt wie folgende Skizze zeigt:

./.



Bei der versuchsweisen Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan wurden in obiger Anlage Ausbeuten von 200-210 % maximal erhalten. Von dem Produkt siedeten bis  $145^\circ$  90 %, von  $120-145^\circ$  7-8 %.

Eine grössere Anlage für eine Produktion von 500 ltr Propylbenzol pro Tag kommt dieser Tage zum Anfahren.

Herr Dr. Hofeditz weist darauf hin, dass das Umpumpen von Emulsion, wie aus amerikanischen Arbeiten über Hot Acid-Polymerisation bekannt wurde, zu Korrosionen, besonders an den Stellen turbulenter Strömung und zu Schwierigkeiten bei der Abdichtung der Pumpen Anlass gegeben hat. Diese Schwierigkeiten traten nicht auf bei Betriebsanordnungen, in denen nur reine Säure oder Kohlenwasserstoffe gefördert wurden.

Alkylierung von Propylen mit IsobutanVersuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet hierüber folgendes:

Bei der Alkylierung von Isobutan mit Propylen konnte die theoretische Ausbeute von 238 % bei +27°C und einem Mischverhältnis von 10 : 1 innerhalb der Fehlergrenze (244 %) erreicht werden. Die Einhaltung dieser Temperatur ist sehr wichtig, da Versuche zeigten, dass bei 25 bzw. 30°C die Ausbeuten bereits auf 80-90 % der Theorie sinken. Der Säureverbrauch ist jedoch auch bei dieser Temperatur sehr hoch und konnte nicht unter 0,8 kg / 1 kg Alkylat gebracht werden. Bei tieferen oder höheren Temperaturen steigt der Säureverbrauch noch an. Sehr wichtig ist die Verwendung von wasserfreien Ausgangsstoffen. Zusätze zur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie z.B. Silbersulfat, verschlechtern die Reaktionsbedingungen noch mehr, wahrscheinlich infolge Erhöhung der Löslichkeit des Propylens in der Säure. Ein in nahezu theoretischer Ausbeute erhaltenes Produkt wurde auf einer 10 Bödenkolonne in einige Fraktionen, die so gewählt waren, dass sich ein einzelner Kohlenwasserstoff anreichern kann, zerlegt und zur Feststellung der vorhandenen Stoffe der Ramanspektralanalyse (Dr. Timm und Dr. Thaler) unterworfen. Dabei zeigte es sich, dass

Hexane: 3 % 2,3-Dimethylbutan  
 Heptane: 72 % davon 47 % 2,4- und 25 % 2,3-Dimethylpentan  
 Oktane: 15 % davon 7 % 2,2,4-, 3 % 2,3,4- und 5 % 2,3,3-Trimethylpentan und 10 % über 185° erhalten wurden.

Ausser den beiden angeführten Heptanen konnten keine weiteren Heptane, insbesondere das theoretisch ebenfalls zu erwartende, besonders erwünschte 2,2,3-Trimethylbutan ("Triptan"), nachgewiesen werden. Die Oktanausbeute steht mit dem Butangehalt des angewandten Propylens in Übereinstimmung. Aufgrund der Ramanspektralanalyse war keine besonders hohe Oktanzahl zu erwarten,



was auch die festgestellte MOZ = 88 bewies. Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen liefert auch bei anderen Versuchsbedingungen keine Produkte, die eine Oktanzahl über 90 haben.

### Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan

#### Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet über die Zusammensetzung der bei der Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan erhaltenen Produkte. Bekanntlich ist die Ausbeute bei diesem Prozess unbefriedigend. Bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und einem Paraffin:Olefinverhältnis von 10:1 wurde mit einer Ausbeute von 184,5 % ein Alkylat erhalten, von dem die bis 185° siedende Fraktion, deren Ausbeute 160 %, bezogen auf Isobutylen, beträgt, bei der Feinfraktionierung auf der Zehnböden-Kolonnen folgende Werte ergab:

<u>Kolonnen-</u> <u>destillation</u>	<u>%</u>	<u>Kolonnen-</u> <u>destillation</u>	<u>%</u>
22-78	7,5	102-108	4,4
78-83	2,6	108-112	10,0
83-91	4,3	112-115	23,5
91-98	9,2	115-185	14,0
98-102	24,5	-----	-----
			100,0

Die Zusammensetzung ergab sich aus der Berechnung der Ramanspektralanalysen der einzelnen Fraktionen:

<u>Hexane:</u>	5 %	2,3-Dimethylbutan	
<u>Heptane:</u>	8 %	2,4- )	} Dimethylpentan
	2,5 %	2,3- )	
<u>Oktane:</u>	36,5 %	2,2,4 )	} Trimethylpentan
	12,5 %	2,3,4 )	
	20,5 %	2,2,3 )	
	8 %	2- und 3-Methylheptan	} niedriger Klopffwert !
<u>Höhere K.W.:</u>	7 %		

B.A.G Target  
2171 -30/4.03

31

Die Oktanzahl der bis 185° siedenden Fraktion war 91, was durch Auftreten von 15 % Klopffwert - senkenden Stoffen erklärlich ist. Das theoretisch noch zu erwartende 2,2,3,3-Tetramethylbutan konnte nicht und das gleichfalls mögliche 2,5 Dimethylhexan nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

### Alkylierung von Polymeren

In die Richtung der weiter vorn erwähnten Alkylierung von Krackbenzinen fallen auch die Versuche, Olefinpolymere der Alkylierung zu unterwerfen. Wenn es möglich ist, hierbei gute Ausbeuten zu erhalten, so würde sich durch diese Arbeitsweise ein Weg eröffnen, in verdünntem Zustand anfallende Olefine durch vorhergehende Polymerisation anzureichern und das Polymerisat anstelle der gasförmigen Olefine zu alkylieren.

Herr Dr. Pohl berichtet über die Versuchsergebnisse Leuna bei der Polymeren-Alkylierung:

### Triisobutylen + Isobutan

Ausbeute:	175 %	
Vom Produkt		
sieden:	Bis 98°	11,9 %
	98-120°	55,7 %
	120-170°	8,2 %
	Rückstand	20,7 %

Diisobutylen lässt sich wesentlich besser als Triisobutylen, ähnlich wie Isobutylen alkylieren.

Polymerisat von n-Butylen + Isobutan

Ausbeute:	Nur 108 %	
Vom Produkt sieden:	Bis 98°	4,7 %
	98-120°	31 %
	120-170°	13,2 %
	Rückstand	51,5 %

Man sieht hieraus, dass die Alkylierung von n-Butylen-Polymerisat sehr unbefriedigende Ergebnisse zeigt.

Herr Dr. Ringer bestätigt die mit Triisobutylen erhaltenen Ergebnisse von Leuna durch den Vergleich mit amerikanischen Ergebnissen. Bei amerikanischen Versuchen wurden mit 100 %iger Schwefelsäure bei + 10°C und 20 Min. Berührungszeit 177 % Ausbeute erhalten. Vom Produkt sieden bis 150°C 75-80 %. Diese haben eine O.Z. von 92-93.

In USA wurden auch Versuche zur Alkylierung von C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Polymerisaten durchgeführt. Von dem verwendeten Polymerisat siedeten 92 % bis 200°C, Siedeendpunkt 300°C. Die Ausbeute bei der Alkylierung betrug 151 %; vom Alkylat siedeten bis 150°C 75 %, bis 190°C 91 %. O.Z. 80-82. Der Säureverbrauch bei der Alkylierung von Polymeren ist grösser; es müssen höhere Temperaturen angewendet werden.

Die Alkylierung von Polymeren, auch von C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Mischpolymeren (Polymerbenzin), sollte bei uns genauer weiter untersucht werden. In zweiter Linie kommt auch der Untersuchung der Alkylierung von Krackbenzinen Interesse zu.

Praktisch bedeutet die Alkylierung von Olefinpolymeren wahrscheinlich in jedem Fall einen Nachteil gegenüber der Alkylierung der monomeren Olefine; man wird sie nur da in Er-

BAG Target  
2171 -30/4.03

33

300000207

wägung ziehen, wo konzentrierte Olefine nicht zugänglich sind.

Herr Dr. Peters weist darauf hin, dass die Eignung von Polymerbenzin für die Alkylierung auch von der Polymerisationsweise (Kontakt) abhängig sein kann und regt an, in diesem Zusammenhang auch über  $Al_2O_3$  polymerisierte Produkte zu untersuchen.

300000208

Alkylierung mit Borfluorid als KatalysatorVersuche Oppau

Herr Dr. Jannek berichtet über die Versuche von Herrn Dr. Bertram über die:

Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von Borfluorid-  
 -----

Flußsäure oder Borfluorid-Wasser. (vgl. U.S.A. Ann. 309435 u. 311471-C. 2. 12495  
 -----

Die Versuche wurden in verkupferten Rührautoklaven von 1 Ltr. Inhalt in flüssiger Phase unter Eigendruck der Kohlenwasserstoffe ausgeführt.

Katalysatorherstellung:

- 1.) 39,5%ige Flußsäure wurde unter Kühlung mit Borfluorid gesättigt. Aus der Gewichtszunahme berechnete sich eine Zusammensetzung, z.B. zu 117% HF, 17,9%  $H_2O$  und 70,4%  $BF_3$ .
- 2.) In derselben Weise wurde Wasser mit Borfluorid gesättigt, wobei die Gewichtszunahme 79% betrug.

Die Alkylierungen wurden mit einem Molverhältnis Isobutan . Propylen von 4 : 1 oder 3 : 1 durchgeführt. Das Gewichtsverhältnis von Katalysatorlösung zu den jeweils vorhandenen Kohlenwasserstoffen war etwa 1 : 1 bis 1,5 : 1.

Die Kohlenwasserstoffe wurden flüssig unter Eigendruck abgemessen und das Propylen zuletzt zur Vermeidung eines stärkeren Temperaturanstiegs und um die Bildung von Polymerisaten zurückzudrängen, langsam während 20 - 25 Minuten dem Reaktionsgemisch zugeführt. Der Versuch war beendet, wenn der bei der Propylensugabe zunächst etwas angestiegene Druck wieder gesunken war und einige Zeit konstant blieb. Die Gesamtversuchsdauer betrug 45 - 55 Minuten.

Die günstigste Versuchstemperatur wurde zu 25 - 30° C ermittelt. Bei 0 und 50° C ausgeführte Versuche lieferten schlechtere Ergebnisse, wobei bei durchschnittlich kleinerer Gesamtausbeute relativ mehr höhersiedende Produkte entstanden.

Die Katalysatorlösung wurde <sup>2171</sup> abgetrennt und die Benzolanteile vom Alkylat nach Reinigung bis  $190^{\circ}$  C <sup>30/102</sup> destilliert.

Die Ausbeuten an Gesamtalkylat streuten bei den einzelnen Versuchen stark. Sie betragen in den günstigsten Fällen bei vollständigem Olefinumsatz bis zu 100% der Theorie (236). Das Gesamtalkylat enthielt bis zu 90% Benzolanteile, meistens allerdings weniger.

<sup>185</sup>

Beispiele:

Katalysator:	Borfluorid-Flußsäure	Borfluorid-Wasser
Molverhältnis:	3:1	3:1
Versuchstemperatur:	$30^{\circ}$	$25^{\circ}$
Versuchsdauer:	40 Min.	50 Min.
Alkylatausbeute bezogen auf Olefine:	236%	204%
Alkylatausbeute bezogen auf Theorie:	99%	96%
Benzolanteil vom Alkylat:	89%	85%

Bei wiederholter Verwendung derselben Katalysatorlösung ohne jedesmalige frische Sättigung stiegen die Ausbeuten bis zum 3. oder 4. Versuch zunächst stark an, fielen dann aber wieder schnell ab. Der Benzolanteil verhielt sich entsprechend und betrug z.B. beim 8. Versuch mit Borfluorid-Flußsäure als Katalysator nur noch 64%, beim 6. Versuch mit Borfluorid-Wasser nur noch 42% des Alkylats. Durch Wiederaufsättigung mit Borfluorid kann die Kontaktlösung wieder auf ihre ursprüngliche Wirksamkeit gebracht werden.

Die Motoroktanzahlen der erhaltenen Benzine wurden zu 77,5 - 83,5 bestimmt. Nach Zusatz von 1 ccm/Ltr. Bleitetraäthyl stieg die M O Z z.B. von 77,5 auf 94. Die Bleiemfindlichkeit war im Mittel 13,5.

Die Zusammensetzung des Benzins ergab sich nach Feinfraktionierung und Ramanuntersuchung der C<sub>7</sub>-Fraktionen etwa zu:

300000210

	45%	2-4-Dimethylpentan
76 Heptane	30%	2-3-Dimethylpentan
von Benzol-	1%	2-Methylhexan
<u>anteil</u>	24%	höhersiedende Kohlenwasserstoffe

Anderer  $C_7$ -Kohlenwasserstoffe waren nicht nachzuweisen, auch kein Triptan.

Zur genaueren Prüfung der Eignung der verwendeten Kontakte für Alkylierungsreaktionen sollen die Versuche im kontinuierlichen Verfahren fortgesetzt werden.

Herr Dr. Pip berichtet über die Versuche zur

Alkylierung von Isobutan mit Äthylen mit Borfluorid/Wasser bzw. Bor-

fluorid/Fluorwasserstoff als Katalysator.

Die Versuche wurden in verkupferten 1 Ltr. Schüttel- und 2 Ltr. Rührautoklaven unter dem Eigendruck der Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Vor allem wurde Isobutan mit Äthylen alkyliert in Gegenwart von 40%iger HF, gesättigt mit Borfluorid und Wasser, gesättigt mit Borfluorid. Hierbei zeigte sich im Verlaufe der Alkylierung, daß die Dichte des Katalysators von 1,75 nach etwa 12maliger Alkylierung auf 1,35 gesunken war unter Volumen- und Gewichtszunahme, da die geringen gebildeten Polymerisationsprodukte des Äthylens sich bevorzugt in der Katalysatorschicht ansammelten. Nach dem Verdünnen mit Wasser läßt sich aus dem Katalysator ein Öl abscheiden mit nur geringer Verseifungszahl von 1,8, aber mit sehr hoher Jodzahl (in Vakuum destilliert) ein Zeichen, daß sich stark ungesättigte Produkte gebildet haben. Der Sauerstoffgehalt dieses Öles betrug nur 1,5%.

Durch diese Ansammlung eines Polymerisationsproduktes sinkt die Leistung des Katalysators ab, etwa nach 12maliger Alkylierung, die Regenerierung kann aber ohne Schwierigkeiten durch erneutes Sättigen des Katalysators mit Borfluorid geschehen. Ein Maximum zeigt jeder Katalysator erst bei der dritten oder vierten Anwendung. Die Ergebnisse bei 17 bis 20° waren folgende: Der Katalysator im Schüttelautoklaven betrug dabei 150 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe, im Rührautoklaven 230 Gew.%

Tabelle I

Schüttelautoklav: Molverhältnis  $C_4H_{10} : C_2H_4 = 1:0,5$  je 12 Stunden.

Katalysator	% Umsatz	% Ausbeute Theorie 307	Jodzahl	Vol.%	- 185 K.O.Z.
40%ige HF 1. Anwendung	97	130	< 2	92	85
+ BF <sub>3</sub> (= 69%) 4. Anwendung	97,5	292	< 2	90	90,5
12. Anwendung	47	155	6	78	86
" + Ni (4%)	95	230			86
" + Al (4%)					
40%ige HCl + BF <sub>3</sub> (= 67%)		210	< 2	84	83,5
Wasser + BF <sub>3</sub> (= 77%)					85,6
Borfluoridmono- hydrat (= 84%)		220	1	94	85
Wasserfreie HF + BF <sub>3</sub> (= 3%)		80			
(= 26%)		240			
(= 43%)		307	4		80