

700000192

AMMONIACKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1723  
28.10.43

Herrn Dr. Schübe  
Verbleib

BAG Target  
2463 - 0/4.12

Dr. Blümel

Alkylierung von Isobutan mit Isobutan-  
bezw. N. Butan-Dehydriergemischen in einer Versuchsanlage.

700000193

BAG Target

2402

/4 (3)

Inhaltsverzeichnis

Übersicht

Beschreibung der Versuchsanlage

Alkylierung von Isobutan mit einem  
Isobutan-Dehydriergemisch

Alkylierung von Isobutan mit einem  
N-Butan-Dehydriergemisch

Gewinnung von olefinfreiem N-Butan  
aus Roh-N-Butan

Zusammenfassung.

700000194

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

28.10.43  
Dr.B1/S.

gez. G. Wietzel

Alkylierung von Isobutan mit Isobutan-  
bezw. N-Butan-Dehydriergemischen in einer Versuchsanlage.

Übersicht

Die Versuche zur Alkylierung von Isobutan mit den Butenen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator lieferten sowohl bei den Laborversuchen als auch in einer halbtechnischen Versuchsanlage in Op. 195 sehr gute Ergebnisse.

Die in Oppau (Dr. Conrad-Dr. Häuber) in halbtechnischem Maßstab durchgeführten Versuche zur Dehydrierung von Isobutan und n-Butan lieferten größere Mengen an Gasgemischen, welche in Op. 195 teilweise der Polymerisation (Dr. Schütze), teilweise der Alkylierung zugeführt wurden.

In der vollkommen kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage wurde die für die Alkylierung günstigste Temperatur von  $0_{-2}^{\circ}$  durch Verdampfen eines Isobutanüberschusses in der Reaktionszone erreicht. Mit 20 Liter Schwefelsäure-Katalysator konnte eine Dauerleistung bis 0,35 t<sub>st</sub> Rohalkylat erzielt werden.

Beschreibung der Versuchsanlage in Op. 195.

(siehe Schema und Lichtbild)

Die Anlage ist für eine vollkommen kontinuierliche Arbeitsweise geeignet. Das von der Dehydrieranlage kommende Gemisch aus Paraffin und Olefin ist ebenso wie das Isobutan aus dem Tanklager in flüssigem Zustande. Da die Mengemessung mit Hilfe von Meßscheiben, Meßscheibe Nr. 2 für Dehydriergas, Meßscheibe Nr. 3 für Isobutan, erfolgte, so wurde vor jede Meßstelle ein Druckkühler gesetzt, damit auch bei höheren Außentemperaturen die Ausgangsstoffe flüssig sein können. Nach den Meßscheiben wurden die beiden Ströme vereint und gut gemischt (Plattenmischer). Die folgenden, auswechselbaren Chlorcalciumtürme sollen vorhandenes Wasser aus dem Gemisch entfernen. Hierauf tritt das Kohlenwasserstoffgemisch von unten nach oben in das Reaktionsgefäß (250x1600 mm) ein, wobei es mit der Kontakt-Schwefelsäure in Berührung kommt. Ein Hörschrührer mit ca. 650 Umdrehungen pro Minute sorgt für eine gute Emulsionsbildung. Die Meßstellen für die Temperaturen sind in einem Abstand von 250, 650 und 1250 mm von unten nach oben angebracht.

Der Druck im Reaktionsgefäß wird durch die Einstellung des Entspannungsventiles so niedrig gehalten, daß ein Teil des flüssigen Isobutans schon in der Reaktionszone verdampft, so daß die gewünschte Temperatur mit dem Druck eingestellt werden kann (z.B. 0° bei einem Druck von ca. 0,4 atü). Mit Hilfe einer Pumpe kann jederzeit frische konzentrierte Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß gebracht werden, nachdem die verbrauchte Säure vorher entfernt wurde. Die zur Entfernung der Reaktionswärme notwendige Menge Isobutan ist nach der Entspannung gasförmig, wird mit Hilfe eines Kompressors wieder verflüssigt und kann nach dem Druckbehälter 2 oder 3 geleitet werden. Im Nebenschluß zu dieser Leitung ist ein ca. 20 cbm fassender Gasometer als Puffer eingesetzt, da mit dem Kompressor wegen seiner zu großen Leistung nur periodisch gefahren werden konnte.

Aus dem Reaktionsgefäß tritt nun ein Gemisch von Rohalkylat und nicht umgesetzten Bestandteilen (n-Butan und überschüssiges Isobutan) mit etwas mitgerissener Schwefelsäure in den ersten Abscheider (200x3300). Von hier aus in den zweiten Abscheider (250x1600 mm), an dem ein Hampsometer angebracht ist, das die Höhe der Flüssigkeit im Abscheider anzeigt. Im zweiten Abscheider ist unter normalen Verhältnissen keine Schwefelsäure abzulassen. Damit aber auch keine Spuren freier Schwefelsäure in die Druck-

kolonnen gelangen können, wird dieses Kohlenwasserstoffgemisch mittels einer Kreiselpumpe auf Druck gebracht und mit ca. 10%iger Natronlauge gewaschen. Durch den großen Wichteunterschied ist eine Trennung der beiden Flüssigkeiten in einem Turm (200x3300 mm) möglich und so wird am oberen Turmende das neutralisierte Kohlenwasserstoffgemisch abgeleitet, während die sich am Boden sammelnde Laugelösung abgezogen und wieder mit Benzin gemischt über einen Mischer umgepumpt wird. Das neutralisierte Kohlenwasserstoffgemisch gelangt nun in eine Stabilkolonne, mit Dephlegmator (150x12000 mm), in der unter Druck die Trennung des Rohalkylates und der Butane vor sich geht. Das aus dem Sumpf austretende Rohalkylat wird entspannt und in einem Meßgefäß aufgefangen. Das über Kopf gehende Gemisch aus Iso- und Normal-Butan tritt in eine zweite Druckkolonne (200x14000 mm) ein, um seinerseits getrennt zu werden. Diese Kolonne besitzt keinen Dephlegmator, sondern ist im Kopf mit einer Einspritzvorrichtung für Isobutan ausgestattet. Durch die Einspritzung einer ca. 5-6fachen Menge an Isobutan ist es möglich fast reines Isobutan zu bekommen. Das Isobutan, welches am Kopf der Kolonne austritt, wird in einem Druckkühler verflüssigt und gelangt über einen kleinen Zwischenbehälter zu einer Pumpe, von der aus ein Teil über die Meßscheibe Nr. 1 zur Einspritzstelle, der andere Teil in den Druckbehälter 2 oder 3 gebracht werden kann. Das N-Butan, welches den Sumpf der Kolonne bildet, wird über das Bodenventil in den Druckbehälter 1 geleitet. Von Druckbehälter 1 kann das N-Butan mit Hilfe einer Pumpe zur Dehydrier- oder zur Isomerisierungsanlage gepreßt werden. Von Druckbehälter 2 und 3 kommt das Isobutan mittels einer Pumpe zur Alkylierungsanlage.

#### Alkylierung von Isobutan mit einem Isobutan-Dehydriergemisch.

Schon bei den Laborversuchen zeigte es sich, daß bei der Alkylierung mit Isobutan in flüssiger Phase gegenüber der Alkylierung mit n-Buten etwas schlechtere Ergebnisse erhalten wurden. Dieser Umstand ist auf die starke Polymerisationsneigung des Isobutens zurückzuführen. Die Polymerisation des Isobutens kann aber durch einen entsprechend großen Überschuss an Isobutan weitgehend zurückgedrängt werden. Die Versuche in größerem Maßstab wurden in der beschriebenen Anlage durchgeführt. Ein von der Dehydrierung von Isobutan (Dr. Conrad) anfallendes Gemisch wurde als Basis für Isobutan verwendet.

## BAG Target

Das angewandte Isobutan hatte folgende Zusammensetzung:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

$C_3H_8$	2,6 %	$C_3H_6$	0,2 %
i- $C_4H_{10}$	87,1 %	$C_4H_8$	0,7 %
n- $C_4H_{10}$	9,2 %		
$C_5H_{12}$	0,2 %		

Das Isobutan-Dehydriergas (Dr. Conrad) hatte folgende Bestandteile:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

$C_3H_6$	0,4 %	$C_3H_8$	1,8 %
$C_4H_8$	31,8 %	i- $C_4H_{10}$	59,5 %
		n- $C_4H_{10}$	6,3 %
		$C_5H_{12}$	0,1 %

Zur Aufrechterhaltung eines großen Isobutanüberschusses wurden stündlich 111 kg Isobutan und 19 kg Dehydriergemisch durch das Reaktionsgefäß, in dem sich 25 Liter 96%iger Schwefelsäure als Katalysator befanden, geschickt. Um die für die Reaktion vorteilhafte Temperatur von  $0^\circ$  halten zu können, mußte der Druck im Reaktionsgefäß durch die Gasentspannung auf 0,5 atü vermindert werden. Das nun verbleibende Gemisch von Isobutan und Rohalkylat wurde durch die Pumpe auf 4 atü gebracht und nach der Wasche im Laugeturm in der Stabilkolonne in Rohalkylat und Isobutan zerlegt. Die Kolonne arbeitete bei 4 atü und hatte im Sumpf  $140-145^\circ C$ , während die Kopftemperatur bei  $34^\circ C$  lag.

Folgendes Ergebnis wurde bei einer 24stündigen Fahrzeit erhalten:

Durch die Anlage gingen:	Isobutan	2580 kg
	Propylen + Isobuten	172 kg
	n-Butan	290 kg
	Propan	78 kg
		<u>3120 kg</u>

Das Isobutan ist also bei Eintritt in das Reaktionsgefäß in einem 15fachen Überschuß gegenüber den Olefinen vorhanden. Durch die Entspannung werden 1160 kg Isobutan, der Olefingehalt dieses Abgases ist nur 0,005% - vergast und nach der Verflüssigung dem Ausgangsisobutan zugeführt, so daß in dem flüssigen Gemisch der Isobutanüberschuß von 17,5 auf 10,2 herabgesunken ist. Zur Bindung der bei der Bildung von Alkylat frei werdenden Reaktionswärme war die 3,3fache Gewichtsmenge Isobutan notwendig, oder es müssen 6,6 Mole

Isobutan für 1 Mol Alkylat verdampft werden, um die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 0° zu halten.

Der Durchsatz an Olefin war 0,49 (Vol. Olefin/Vol. Schwefelsäure/h.)

Nach der Stabilisierung konnten 302 kg Rohalkylat erhalten werden, d.h. 175 % Ausbeute auf eingesetztes Olefin bezogen. Dieses Rohalkylat hatte ein spez. Gewicht von 0,713, der Siedebeginn war 60°C und das Siedende lag bei 265°.

Es gingen über:

10 % bis	85°	60 % bis	155°
20 % "	100°	70 % "	183°
30 % "	113°	80 % "	205°
40 % "	125°	90 % "	250°
50 % "	136°		

Das Molekulargewicht war im Mittel 116.

Der bis 185°C siedende Anteil - Benzinfraktion - hatte ein Molekulargewicht von 114. Der Schwefelgehalt war < 0,01, der Olefinanteil zwischen 3-6,5 %, die Motoroctanzahl lag bei 91-92 Punkten. Der Dampfdruck nach Reid war 0,15-0,16 atü. Das Siedeverhalten des Rohalkylates nach der ASTM-Methode und die Siedekurve des Benzins nach einer 10-Bödenkolonne ist auf Blatt 1 zu sehen.

Im Technischen Prüfstand wurden die Octanzahlen, die Bleiempfindlichkeiten und die Überladekurven einiger Fraktionen bestimmt.

Motoroctanzahl

Fraktion bis °C	Schwefel in %	Mol. Gew.	% Olefin	Motoroctanzahl		Bleiempfindlichkeit
				unverbleit	+ 0,12 Vol % BTA	
120	< 0,01	101	1	91,5	110,9	16,5
135		101	2,1	91,5	110,7	16,5
150		104	1,7	91,2	110,4	16,3
165		108	1	91,0	109,7	15,9
185		114	0,6	90,7	108,9	15,2

Die Überladekurven sind aus dem Blatt 3 zu ersehen.

Das bei der Stabilisierung anfallende Isobutan war ebenfalls praktisch olefinfrei (0,007 %).

Als Katalysator kamen 25 Liter 96%iger Schwefelsäure zur Anwendung. Die Säurekonzentration darf, was schon bei den Laborversuchen gezeigt werden

konnte, nicht unter 90 % sinken, da sonst ein immer größer werdender Anteil an Isobuten nicht an Isobutan gebunden wird und die Polymerisation daher immer stärker auftreten kann.

Alkylierung von Isobutan mit einem N-Butan-Dehydriergemisch.

Die bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Butan ohne N-Butan-Zusatz erhaltenen Ergebnisse waren sowohl bei den Versuchen im Labor als auch in der halbtechnischen Anlage günstig. Das in größerer Menge anfallende Gas von der Dehydrierung von N-Butan sollte mit Isobutan alkyliert werden, wobei gleichzeitig ein N-Butan hergestellt werden sollte, welches die für die Isomerisierung notwendige Olefinfreiheit besitzt. Die Fahrweise der Anlage war wie bei der Isobutan-Isobuten-Alkylierung, nur mußte an die Stabilkolonne eine zweite Druckkolonne zur Trennung des Isobutan-N-Butan-Gemisches angeschlossen werden.

Das Dehydriergemisch hatte folgende Zusammensetzung:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

Äthan	0,2 %	Äthylen	0,1 %	
Propan	1,3 %	Propylen	0,7 %	
N-Butan	55,0 %	N-Buten	25,1 %	} 28,6 %
J-Butan	12,5 %	J-Buten	3,5 %	
Pentane	0,2 %	Amylene	0,2 %	
Butadien		1,2 %		

Nach Betriebsanalysen von Dr. Conrad ist aber der Butadiengehalt etwa 1,5-2,0 %. In 12000 kg Isobutan aus Leuna waren folgende Bestandteile :

(Gasanalytisches Labor Oppau)

Propan	0,8 %	Propylen	Spuren
J-Butan	87,1 %	Butene	2,0 %
N-Butan	8,3 %		
Rückstand	1,8 % (Mol. Gew. 74,2)		

Die für die Reaktion günstigste Temperatur von 0°C konnte durch die Minderung des Druckes im Reaktionsgefäß auf 0,4 atü und die dadurch bedingte Vergasung eines Teiles des flüssigen Gemisches in der Reaktionszone auf 0°+1° gehalten werden.



Der Olefindurchsatz wurde bei verschiedenen Versuchen von 0,43 bis auf 0,25 (Vol Olefin/Vol Schwefelsäure/h) herabgesetzt. Die Verminderung des Olefindurchsatzes hatte auch bei Erhöhung des Isobutanüberschusses keinen Einfluß auf die Klopfestigkeit des Benzin, doch war ein Ansteigen des Benzinanteiles im Rohalkylat unter gleichzeitiger Verkleinerung des ungesättigten Anteiles zu bemerken.

In einem Dauerversuch von 304 Stunden gingen folgende Mengen durch die Anlage, wobei 600 Liter = 1100 kg 96%ige Schwefelsäure als Katalysator verbraucht wurden:

	kg	%		kg	%
Äthan	9	-	Äthylen	4	-
Propan	279	0,89	Propylen	1568	4,97
Isobutan	24343	77,5	Butene		
N-Butan	4745	15,1	Amylene	54	0,17
Pentane	499	1,59	Butadien		
	29875	95,08		1626	5,14

Im Gesamten also: 31501 kg oder 103,5 kg/h = ca. 173 Liter Flüssigkeit/h. (spez. Gew. 0,6).

Der Olefindurchsatz war 5,15 kg/h d.h. bei einem spez. Gewicht von 0,6 = 8,6 Liter/h. Auf die 20 Liter Schwefelsäure-Katalysator bezogen 0,43.

Das Isobutan-Olefinverhältnis war kurz vor Eintritt in das Reaktionsgefäß 15,5:1.

Bei der zur Erhaltung der Temperatur von 0°C im Reaktionsgefäß notwendigen Entspannung fielen 9800 kg = 4050 cbm Gas an, welche wieder verflüssigt wurden. Dieses Entspannungsgas hatte folgende Zusammensetzung:

Propan:	10 % = 980 kg	Der Olefingehalt dieses
Isobutan:	78 % = 7650 kg	Gases betrug 0,02-0,03 %
N-Butan:	12 % = 1170 kg	

Berechnet man nun die für die Entfernung der Reaktionswärme notwendige Menge an Isobutan und Propan, so zeigt sich, daß für 1 kg Rohalkylat 2,96 kg Isobutan und 0,33 kg Propan verdampft wurden. Oder in Molen ausgedrückt, daß für 1 Mol Rohalkylat 5,15 Mole Isobutan und 1 Mol Propan allein zur Kühlung aufgebracht werden müssen. Werden diese Zahlen in den Isobutanüberschuß einbezogen, so ist das Verhältnis Isobutan zu Olefin im Reaktionsgefäß 10,6:1. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß auf 10 Teile Isobutan 2 Teile N-Butan kommen, wodurch

eine geringe Verschlechterung der Eigenschaften des Alkylates eintritt.

Nach der Druckwäsche mit Lauge gelangte das Gemisch aus Rohalkylat, Isobutan und N-Butan (stündlich 71,4 kg = 116 Liter bei einem spez. Gewicht von 0,615) in die Stabilkolonne, welche unter einem Druck von 3,0-3,3 atü stand. Die Sumpftemperatur war bei 135-145°C, während die Kopftemperatur durch den Dephlegmator auf 30-32°C gehalten werden konnte. Aus dem Sumpf wurden 2990 kg stabilisiertes Rohalkylat abgezogen. Die auf eingesetztes Olefin berechnete Ausbeute war 191 %. Die Stundenleistung der Anlage war daher 9,85 kg oder 13,9 Liter Rohalkylat. Das schwach gelbe Rohalkylat hatte folgende Kennzeichen: Spez. Gewicht 0,710, Molekulargewicht 115, Schwefel < 0,01 %, 1,25 % olefinische Bestandteile und eine Motoroctanzahl von 90,5. Der Siedebeginn war 68°C, das Siedeende 260°.

Es gingen über	10 % bis 90°	60 % bis 120°
	20 % " 100°	70 % " 128°
	30 % " 111°	80 % " 150°
	40 % " 114°	90 % " 220°
	50 % " 115°	

Die Untersuchung des Alkylatbenzins - bis 185° übergehend - zeigte folgende Ergebnisse:

Spez. Gewicht 0,703-0,705, Molekulargewicht im Mittel 110, Schwefelgehalt < 0,01 (0,0043 %), Hydrierzahl  $\emptyset$ , Rückstand nach B.V.M. < 3,0 mg. Die Motoroctanzahl war zwischen 92,5-93,5, der Dampfdruck nach Reid 0,13-0,15 atü.

Die Siedekurve des Rohalkylates nach der ASTM-Methode und das Siedeverhalten des Benzins nach einer 10-Bödenkolonne ist auf Blatt 2 zu sehen.

Auf dem Techn. Prüfstand wurden Octanzahlen unverbleiter und verbleiter Fraktionen, sowie die Überladekurve (siehe Blatt Nr. 4) einiger Fraktionen bestimmt.

Fraktion bis °C	Schwefel in %	Mol. Gew.	% Olefin	Rückstand n.B.V.M.	Motoroctanzahl:		Bleiempfind- lichkeit
					unver- bleit	+0,12 Vol % BTÄ	
120	<0,01	105	<1	< 1 mg	94,1	111,0	15,0
135		112			92,9	109,6	14,6
150		117			92,8	109,5	14,6
160		110			92,2	109,4	14,95
185		123			93	109,8	14,75

~~Das über 185° siedende Produkt hatte eine MOZ von 86. Durch eine Fraktionierung bei 5 mm Hg wurden 2 Produkte erhalten, welche folgende Eigenschaften hatten:~~

23-60°	ca 70 %	MOZ 87	Hydrierzahl $\phi$	Flammpunkt 63°
60-110°	ca 30 %	Cetanzahl 26 (= ca MOZ 70)	" 7,8	" 87°

Das nun aus der Stabilkolonne über Kopf gehende Gemisch aus Isobutan und N-Butan (stündlich 61,5 kg = 102 Liter flüssig bei einem spez. Gew. von 0,60) kam in eine weitere Druckkolonne, welche unter einem etwa 0,2 Atmosphären geringeren Druck als die Stabilkolonne stand. Die Sumpftemperatur war bei 39-41°, die Kopftemperatur bei 27-29°. Es konnte ein 84-86%iges N-Butan (Rest Isobutan) erhalten werden, welches aber noch 0,10-0,2 % Olefin enthielt. Das über Kopf gehende Isobutan war 95-97%ig (Rest Propan und etwas N-Butan) und enthielt nur Spuren (<0,01 %) Olefine.

Bei der Verwendung des Dehydriergases von Dr. Conrad machte sich der hohe Gehalt an Butadien sehr störend bemerkbar. Aus den Versuchen mit reinem N-Butan, die im Labor und in größerem Maßstabe durchgeführt wurden, konnte mit einem maximalen Verbrauch von 10 Gew.% konzentrierter Schwefelsäure je Rohalkylat gerechnet werden. Diese Zahl konnte jedoch durch den Butadiengehalt nicht erreicht werden. Es mußte, um die Säurekonzentration nicht unter 90 % sinken zu lassen, ein öfterer Wechsel der vorgelegten Katalysatormenge vorgenommen werden, so daß ein Säureverbrauch von 1100 kg = 37 Gew.% eintrat. In einigen Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei Absinken der Säurekonzentration unter

700000203

BAG Target

- 10 -

2403 = 0/+ C3

90 % in der Stabilkolonne ein schwarzer Schlamm und sowohl im Rohalkylat als auch im I-N-Butan-Gemisch ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd zu bemerken war. Der schwarze Schlamm war stark sauer und im Alkylat vollkommen gelöst, so daß eine einfache Destillation unmöglich wurde. Das Gemisch, welches aus dem Reaktionsgefäß austrat, wurde mittels einer Sihi-Pumpe von 0,4 auf 3,0-3,3 atü gebracht und unter diesem Druck in einem Mischer mit 10%iger Natronlauge neutralisiert, so daß jede Spur von freier Säure entfernt werden konnte. Durch diese Laugewäsche, die bei ca 20°C arbeitete, konnten aber die Ester, welche sich in einer über 90%iger Säure wieder spalten, jedoch in Säure mit geringerer Konzentration teilweise beständig sind und daher mit dem Kohlenwasserstoffgemisch weiterfließen, nicht neutralisiert werden. Dagegen trat in der Stabilkolonne bei ca 3 atü und 140° sofort eine thermische Spaltung dieser Ester ein, so daß Korrosionen z.B. an Pumpen eintraten.

Um nachzuprüfen, ob bei diesem starken Abklingen der Säurestärke der Butadien-gehalt ausschlaggebend sei, wurde der Zugang an Dehydriergemisch auf die Hälfte gedrosselt. Tatsächlich konnte mit den vorgelegten 20 Liter an Katalysator-Säure die doppelte Zeit gefahren werden. Der Verbrauch an Schwefelsäure bezogen auf erhaltenes Alkylat blieb also derselbe. Es muß daher auf sorgfältige Entfernung von Diolefinen geachtet werden, sonst überschreitet der Schwefelsäureverbrauch die erträglichen Grenzen. Durch die eintretende Verschlämzung der Schwefelsäure wird auch die Reaktionsfähigkeit herabgesetzt, so daß schlechtere Ergebnisse zu erwarten waren.

Während der Laufzeit dieses Dauerversuches - 304 h - wurden keinerlei technische Mängel beobachtet, da besonders scharf auf die Konzentration der Schwefelsäure achtgegeben wurde. Damit z.B. die Gefahr durch Einbringen von Wasser gebannt sei, wurde jeweils nach 48 h der Chlorcalciumturm vor dem Reaktionsgefäß gewechselt und erneuert.

Gewinnung von olefinfreiem N-Butan aus Roh-N-Butan.

Bei den Versuchen, das N-Butan in Isobutan zu verwandeln, war der mehr oder weniger hohe Olefingehalt des N-Butans aus den Hydriergasen sehr störend. Auf Vorschlag von Dr. Jannek wurden Versuche, den Olefingehalt dadurch zu entfernen, daß dieses N-Butan unter alkylierenden Bedingungen behandelt wird, wobei gleichzeitig durch den Isobutangehalt ein Alkylat anfallen soll, im Labormaßstabe durchgeführt. Diese Kleinversuche waren zufriedenstellend. Da wir nun für einen technischen Isomerisierungsversuch (20 Liter flüssig N-Butan/h) eine größere Menge olefinfreies N-Butan benötigten, so wurde ein Versuch unternommen, in der bestehenden Alkylierungsanlage diese Menge N-Butan herzustellen.

Bestandteile des Ausgangs-N-Butan (Gasanalytisches Labor Oppau)

Propan	0,4 %		
Butane	92,1 %	Butene	5,7 %
Pentane	1,5 %	Amylene	0,3 %

In dem Reaktionsgefäß waren 20 Liter konzentrierte Schwefelsäure als Katalysator. Der stündliche Durchsatz des Ausgangs-Butans war 100 kg ~ 170 Liter. Die Temperatur von +3° bis +4° konnte durch Senkung des Druckes im Reaktionsgefäß auf 0,3 atü gehalten werden. Dazu wurden stündlich 16,9 kg ~ 7 m<sup>3</sup> Gas von folgender Zusammensetzung entspannt und wieder verflüssigt. (Durchschnittsanalyse):

Propan	5 %	=	0,8 kg
Isobutan	73 %	=	12,4 kg
N-Butan	22 %	=	3,7 kg.

Der Arbeitsvorgang war genau so wie der bei der Alkylierung von Isobutan mit einem Dehydriergemisch aus N-Butan.

Das so gewonnene Rohalkylat hat entsprechend dem geringen Isobutananteil im Ausgangsgemisch viele höher siedende Bestandteile und auch einen höheren Prozentsatz an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Spez. Gewicht 0,732, Siedebeginn 65°, Siedeende 330°.

10 % gehen über bis	85°	60 % gehen über bis	205°
20 % " " "	109°	70 % " " "	230°
30 % " " "	125°	80 % " " "	270°
40 % " " "	140°	90 % " " "	320°
50 % " " "	167°		

700000,95

BAG Targ t

2463 - 5/4 3

- 12 -

Die Motoroctanzahl des bis  $185^{\circ}$  siedenden Benzines (56 %) ist 84,5.

Das gewonnene N-Butan ca  $10 \text{ m}^3$  hat folgende Bestandteile (Gasanalytisches Labor Oppau):

Iso-Butan	8,5 %	Butene	0,4 %
N-Butan	89,8 %		
Pentane	1,3 %		

Der Olefingehalt ist aber nach Methode Dr. Klein nur 0,12 %.

## Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Herstellung von hochklopffestem Benzin durch katalytische Alkylierung von Isobutan mit Dehydriergasen aus Isobutan oder N-Butan in einer kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage von 0,35 t Tagesleistung wird beschrieben. Die Reaktion wurde unter geringem Überdruck in flüssiger Phase bei 0°C und einem Olefindurchsatz von 0,43 v/v/h bei 20 Liter Katalysator-Schwefelsäure vorgenommen. Die Reaktionswärme wurde durch schon in der Reaktionszone verdampfendes Isobutan entfernt. Verschiedene Ausschnitte aus dem Alkylat ergaben Motoroctanzahlen von 91-93 und zeigen eine hohe Bleiempfindlichkeit von 15-16,5 an. Die Überladekurven wurden mit ET 110 als Vergleichs-Kraftstoff bestimmt.

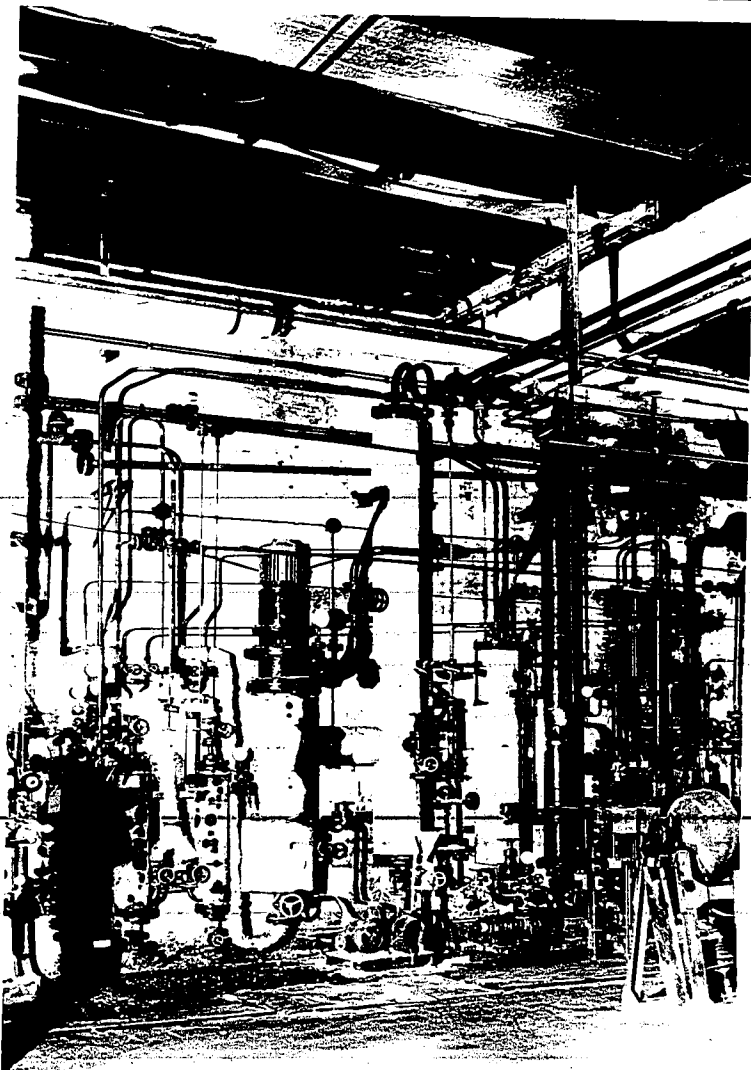


Die diesem Berichte zugrundeliegenden Arbeiten wurden in der Zeit vom November 1942 bis April 1943 durchgeführt.

700000237

BAG Target

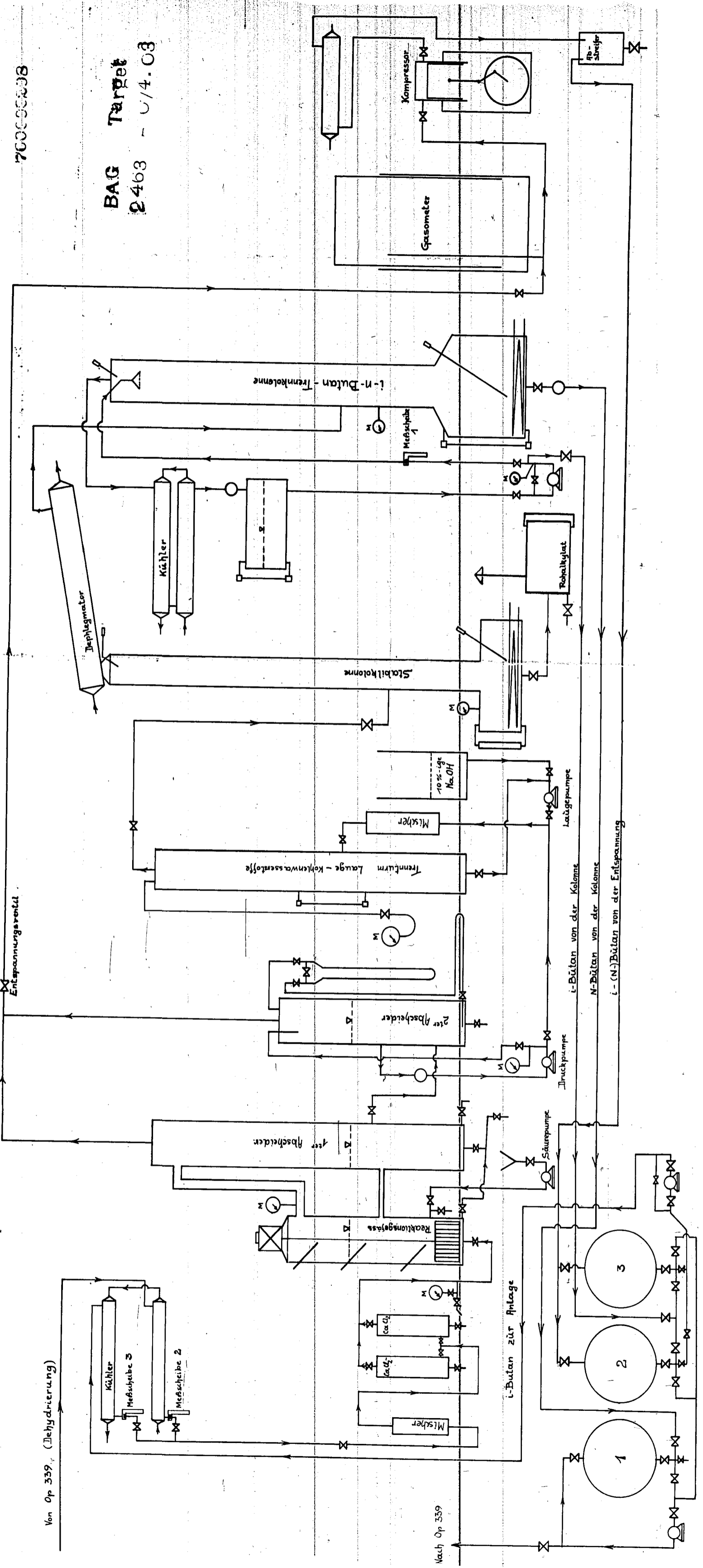
2463 040





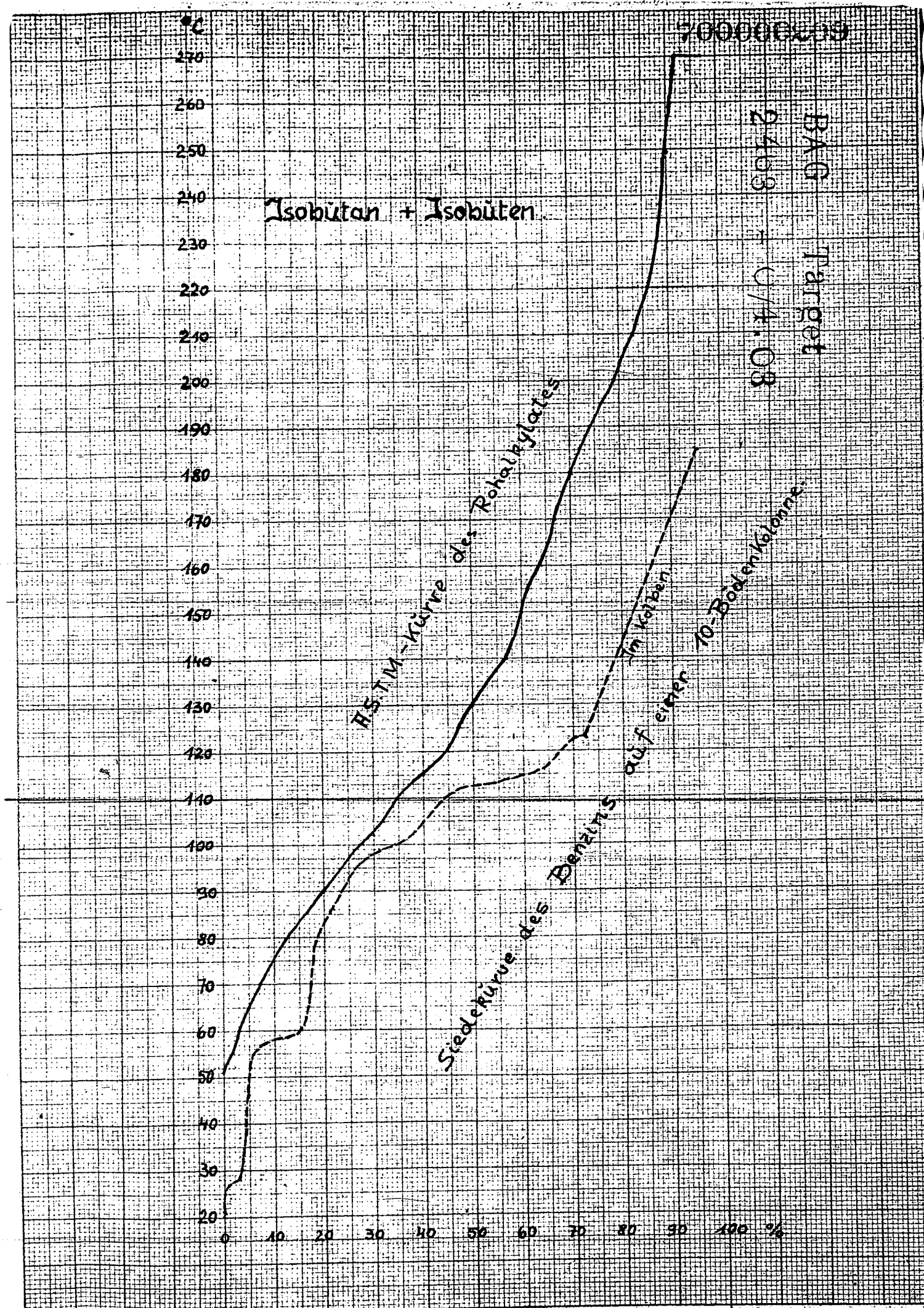
700099038

BAG Target  
2463 - 0/4.03



Von Op 339 (Dehydrierung)

Nach Op 339



PC

250  
240  
230  
220  
210  
200  
190  
180  
170  
160  
150  
140  
130  
120  
110  
100  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20

Isobutan + N-Buten

ASTM-Kurve des Rohalkylates

Siedekurve des Benzins auf einer 70-BoDENHOLZKOLLE

5m Kolben

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %

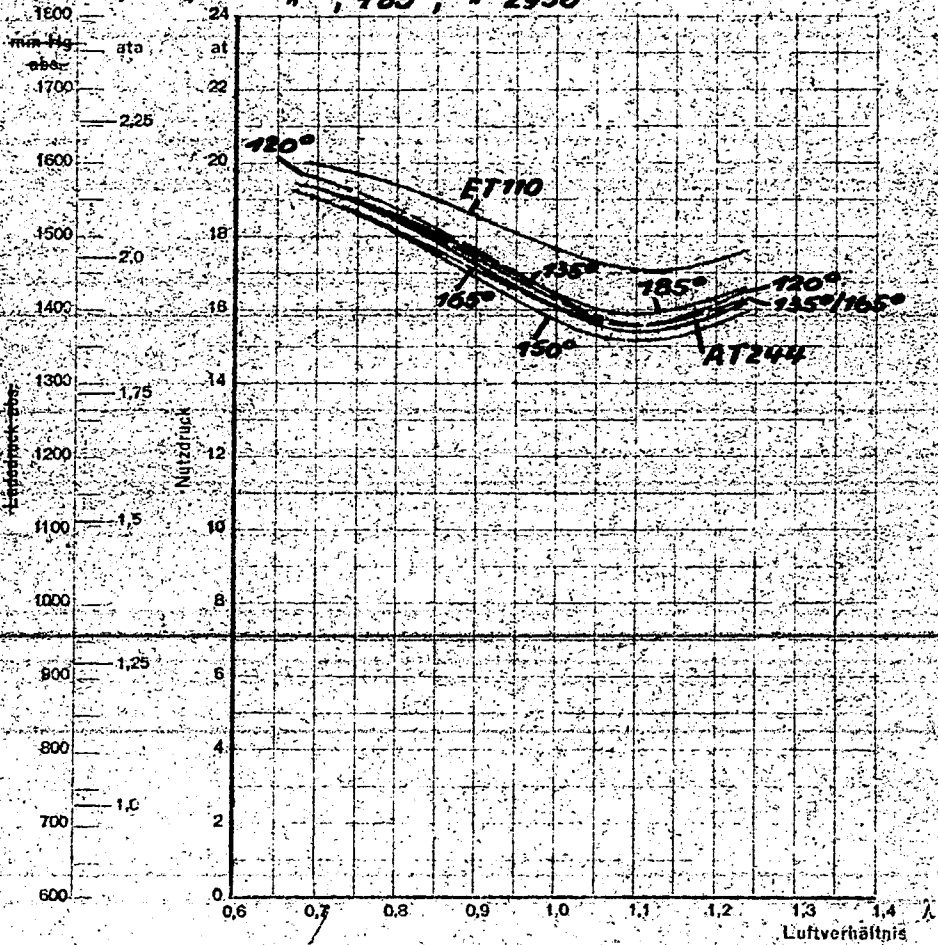
2403  
0/4108

2403  
0/4108

# Klopfgrenzkurven nach dem Überladeverfahren

Motormuster: **BMN 132 N**      Verdichtungsverh.: **6,5**  
 Motornummer: \_\_\_\_\_      Ladelufttemperatur: **130 °C**  
 Versuchstag: **2. 7. 43**      Zündzeitpunkt: **30 v. O. T.**

Vergl.-Kraftstoff: **ET110, Br. 2594**      Versuch Nr. \_\_\_\_\_  
 Prüfkraftstoff: **AT244**      Versuch Nr. \_\_\_\_\_  
 Prüfkraftstoff: **G 18, 120°, Br. 2952**      Versuch Nr. \_\_\_\_\_  
 Prüfkraftstoff: **" , 135°, " 2953**      Versuch Nr. \_\_\_\_\_  
 Prüfkraftstoff: **" , 150°, " 2954**      Versuch Nr. \_\_\_\_\_  
 Prüfkraftstoff: **" , 165°, " 2955**      Versuch Nr. \_\_\_\_\_  
 " " " , 185°, " 2956      " " "



# Klopfgrenzkurven nach dem Überladeverfahren

Motormuster: **BNN 132 N**

Verdichtungsverk.: **6,5**

Motornummer:

Ladelufttemperatur: **130 °C**

Versuchstag: **5. VI. 43**

Zündzeitpunkt: **30 ° v. O. T.**

Vergl.-Kraftstoff: **ET 710, Br. 2832**

Versuch Nr.: **483**

Prüfkraftstoff: **AT 244, " 3059**

Versuch Nr.: **485**

Prüfkraftstoff: **G-Mex. 27 bis 420, Br. 3182**

Versuch Nr.: **482**

Prüfkraftstoff: " " " **135°, " 3183**

Versuch Nr.: **484**

Prüfkraftstoff: " " " **150°, " 3184**

Versuch Nr.: **486**

Prüfkraftstoff: " " " **160°, " 3185**

Versuch Nr.: **487**

Prüfkraftstoff: " " " **185°, " 3186**

" " " **" " 488**

