

*Herren Dr. Gansel, J. Blümel*

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Interner Bericht Nr. 18  
20.1.1942

700000013

BAG Target  
2463 - U/4. C3

Dr. Blümel

Über die Herstellung von hochklopfestem Benzin  
durch Alkylierung von Isobutan mit Buten-1 in  
einer halbtechnischen Versuchsanlage.

~~Zurück an  
Stückzahl 1/10/1942~~

700000214

BAG

Target

2463

U7 U3

Inhalt.

Übersicht

Ausgangsstoffe

Mengenverhältnis Isobutan zu n-Buten

Katalysator

Emulsionsbildung

Druck

Temperatur

Durchsatz

Beschreibung der Versuchsanlage

Versuchsergebnisse

Eigenschaften der Alkylate

Zusammenfassung

20.1.1942.  
Dr. Bl/Gg.

Über die Herstellung von hochkloppfestem Benzin  
durch Alkylierung von Isobutan mit Buten-1 in  
einer halbtechnischen Versuchsanlage.

Ü b e r s i c h t

Die in einer halbkontinuierlich arbeitenden Laboratoriumsapparatur durchgeführten Versuche zur Alkylierung von Isobutan mit den Butenen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator lieferten sehr gute Ergebnisse, so daß eine halbtechnische, kontinuierlich arbeitende Versuchsanlage in Op. 195 (Dr. Kuhn) aufgestellt und in Betrieb genommen wurde. Wie in der Laboratoriumsapparatur wurde unter einem geringen Überdruck gearbeitet, der ausreichte, die an der Reaktion beteiligten Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustand zu halten. Während aber bei der Laboratoriumsapparatur die gewünschte Temperatur durch eine in das Reaktionsgefäß eingebaute Kühlschlange aufrecht erhalten wurde, erfolgte bei der halbtechnischen Versuchsanlage die Kühlung unmittelbar durch Verdampfung eines Isobutanüberschusses.

In der Versuchsanlage konnte mit 30 Ltr. Schwefelsäure-Katalysator ~~(das 50-fache der Laboratoriumsapparatur)~~ eine Dauerleistung von 0,35 - 0,4 tato Alkylat erzielt werden.

gez. G. Wietzel

Die Alkylierung von Isobutan mit Olefinen zur Herstellung von hochklopfesten Motortreibstoffen wurde bisher in einer halbkontinuierlichen Laboratoriumsapparatur in flüssiger Phase durchgeführt. Das Reaktionsgefäß hatte einen Inhalt von ca. 1600 cm<sup>3</sup> und wurde mit 600 cm<sup>3</sup> 96 - 100 %iger Schwefelsäure als Katalysator beschickt. Dieses Reaktionsgefäß ist mit einer Rührvorrichtung und, zur Einhaltung der gewünschten Temperatur, im Innern mit einer Kühlschlange versehen. In dieser Apparatur konnten bis 4100 cm<sup>3</sup> flüssiges Gemisch je Stunde durchgesetzt werden. Die 4100 cm<sup>3</sup> Gemisch bestehen aus 240 cm<sup>3</sup> n-Buten + 3860 cm<sup>3</sup> Isobutan; das Volumenverhältnis ist also 1:16, das Gewichtsverhältnis (entsprechend den Dichteunterschieden) 1:15. Auf Grund der mit dieser Apparatur erhaltenen guten Ergebnisse (wofür noch ein Bericht folgt) wurde in Op. 195 bei Dr. Kuhn eine größere Apparatur aufgebaut.

#### Ausgangsstoffe.

Die bei diesen Versuchen verwendeten Ausgangsstoffe waren Isobutan und n-Buten. Das Isobutan wurde in Kesselwagen aus Leuna bezogen, das n-Buten in Oppau durch Dehydratisierung aus n-Butanol (Dr. Kuhn) gewonnen. Das Isobutan hatte folgende Zusammensetzung (Analyt. Labor.):

i	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,6 %	} 97,9 %	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Spuren	} 2,1 %
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	88,8 %		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2 %	
n	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,1	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,1 %		
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2,4				

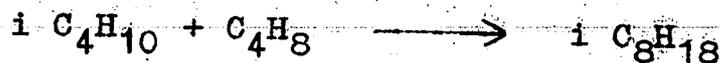
Das angewandte n-Buten hatte folgende Zusammensetzung (Analyt. Labor.):

n	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,4 %	} 98,2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,1 %	} 1,8 %
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	97,8 %		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,7 %	

Nach der Ramanspektralanalyse (Dr. Thaler) besteht das n-Buten selbst aus ca. 90 % Buten-1 und ca. 10 % Buten-2.

Mengenverhältnis Isobutan zu n-Buten.

Zur Herstellung von Octanen aus Isobutan und Buten würde nach der Gleichung



je ein Mol der Ausgangsstoffe anzuwenden sein. Es ist aber bekannt, daß Olefine in Gegenwart von Schwefelsäure mehr oder weniger stark zur Polymerisation neigen und zwar Isobuten stärker als die n-Butene und diese wieder stärker als Propylen oder Äthylen. Die Polymerisationsneigung kann aber z.B. durch einen entsprechend großen Überschuß an Isobutan weitgehend zurückgedrängt bzw. zu Gunsten der Alkylierungsreaktion praktisch vollkommen unterdrückt werden. Bei der in flüssiger Phase durchgeführten Isobutan- n-Buten-Alkylierung genügt bereits ein ca. 7-facher Isobutanüberschuß, um die Polymerisation fast vollständig zu verhindern. Da aber in der technischen Anlage die Kühlung auf die gewünschte Temperatur durch Vergasen von flüssigem Isobutan bewirkt werden soll, so muß ein noch größerer Überschuß an Isobutan angewendet werden. Auf Grund der Verdampfungswärme sind ca. 7,5 Mole Isobutan für die Abführung der bei der Bildung von 1 Mol Octan entstandenen Wärmemenge bei guter wärmetechnischer Ausführung notwendig, um die Reaktionszone von ca. 20° auf 0° zu kühlen. Bei kontinuierlicher Fahrweise in flüssiger Phase ergab sich daher ein Mischungsverhältnis von ca. 14 - 16 Molen Isobutan für 1 Mol n-Buten.

Katalysator.

Als Katalysator kam 98 - 100 %ige Schwefelsäure zur Anwendung. Für jeden Versuch wurden 30 Liter Säure in den Reaktionsraum gebracht. Nach kurzen Versuchen mit 7-10 Stunden war die ausgebaute Säure noch 96 - 97 %ig und von hellbrauner Farbe. Durch Dauerversuche konnte, wie früher bei den Laborversuchen, festgestellt werden, daß die Säurekonzentration bei der Isobutan- n-Buten-Alkylierung nicht unter 92 % sinken darf. Bei geringerer Konzentration wird trotz des vorhandenen großen Isobutanüberschusses eine Polymerisatbildung bemerkbar, es tritt ein Olefingehalt im entspannten Isobutan auf und dadurch geht die Alkylatbildung stark zurück. Bei diesen Ver-

suchen wurde die Säure noch nicht während der Versuchszeit aufkonzentriert, wie es durch Zugaben von Schwefeltrioxyd oder rauchender oder konzentrierter Schwefelsäure geschehen kann. Mit 30 Liter Katalysator (= 55 kg) konnten in 43 1/2 Stunden 890 Liter (= 625 kg) Alkylat hergestellt werden, d.h. für 100 kg Alkylat wurden 8,8 kg Katalysatorsäure verbraucht.

#### Emulsionsbildung.

Die Bildung einer Emulsion aus Schwefelsäure und den verflüssigten Kohlenwasserstoffen ist ein sehr wichtiges Erfordernis für einen günstigen Verlauf der Reaktion, nämlich für die Erzielung einer ungefähr theoretischen Ausbeute eines hohen Benzinanteils im Alkylat (der bis 185°C übergehende Anteil) und einer hohen Octanzahl. Im Reaktionsgefäß war daher ein Hörschrührer mit ca. 700 Umdrehungen/Min. eingebaut. Zur weiteren Verbesserung der Emulsionsbildung wurden geeignete Emulgatoren zugesetzt. Die mit einem schwefelsäurebeständigen Emulgator als Zusatz zur Schwefelsäure (ca. 0,02 Gew.% genügen vollkommen) gefahrenen Versuche bestätigten den schon bei den Kleinversuchen festgestellten günstigen Einfluß solcher Zusätze auf die Versuchsergebnisse, indem insbesondere eine Verlängerung der Wirkungsdauer des Katalysators, nämlich von 43 1/2 auf 55 Stunden erreicht wurde, so daß für 100 kg Alkylat nur 6,5 kg Säure benötigt werden.

#### Druck.

Der Druck im Reaktionsgefäß wird so hoch gehalten, daß die Reaktionsteilnehmer in flüssiger Phase vorliegen. Da das Isobutan mit dem höheren Dampfdruck im Überschuß gegenüber dem n-Buten vorhanden ist, so genügt der Druck, der dem Dampfdruck des Isobutans bei der gewählten Temperatur entspricht. Da aber die Temperatur durch verdampfendes Isobutan in der Reaktionszone erhalten werden soll, wird der Druck etwas niedriger gehalten, so daß eine entsprechende Menge Isobutan vergasen kann, während der für die Reaktion benötigte Anteil flüssig bleibt.

Temperatur.

Die Temperatur hat einen großen Einfluß auf die Mengen der sich bildenden Octanisomeren. Da es aus Laborversuchen bekannt war, daß bei der Alkylierung von Isobutan mit den n-Butenen die besten Ergebnisse bei einer Temperatur um  $0^{\circ}\text{C}$  zu erzielen sind, so wurde die Versuchsanlage bei dieser Temperatur gefahren. Durch die in der Reaktionszone einsetzende Vergasung des Isobutans konnte sehr leicht eine Temperatur von  $0 \pm 2^{\circ}\text{C}$  gehalten werden.

Durchsatz.

In der Versuchsanlage wurden 7,4 - 15,7 Liter flüssiges Olefin oder 130 - 240 Liter flüssiges Gemisch pro Stunde für 30 Liter Katalysator durchgesetzt. Das Isobutan wurde mit einem Ovalradzähler gemessen und das n-Buten aus einem geeichten Druckbehälter zugeführt. Das n-Buten wurde immer vollständig verarbeitet, da auch bei stärkstem Durchsatz kein Olefin im Abgas bei der Prüfung mit Brom und Kalilauge nachzuweisen war. Während nach den Laboratoriumsversuchen der Olefindurchsatz, auf 1 Liter Schwefelsäure bezogen, bestenfalls 0,24 Liter pro Stunde betrug, konnte mit der halotechnischen Versuchsanlage ein stündlicher Olefindurchsatz von 0,42 Liter pro 1 Liter Schwefelsäure erzielt werden, was unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte einem stabilisierten Alkylatgewinn von etwa 0,73 Liter pro Stunde pro Liter Schwefelsäure entspricht. Da die obere Durchsatzgrenze durch die Leistung der beiden Kompressoren, die nicht mehr als 42 cbm gasförmiges Isobutan pro Stunde verflüssigen konnten, bestimmt wurde, konnte nicht festgestellt werden, ob nicht noch eine höhere Belastung der Apparatur möglich wäre.

Beschreibung der Apparatur.

Die Versuche wurden in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur unter geringem Überdruck gefahren, so daß die an der Reaktion beteiligten Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase vorlagen. Isobutan und Buten-1 werden in flüssiger Form Druckbehältern entnommen. Die Messung des flüssigen Isobutans erfolgt durch einen Ovalradzähler, während das Buten-1 mit einem geeichten Druckzylinder

dosiert wird. Nach Mischung der beiden Komponenten wird das flüssige Gemisch in einem Chlorkalziumturm getrocknet, filtriert und steht unter einem Druck von ca. 2,4 - 2,8 atü (je nach der Außentemperatur) bis zu dem Ventil am Boden des Reaktionsgefäßes. Das Reaktionsgefäß ist ein zylindrisches Rohr von ca. 80 Liter Inhalt (Höhe 160 cm, innerer Durchmesser 25 cm), das mit einem Hörschrüher (ca. 700 Umdrehungen/Minute) versehen ist. Die Temperatur wird an 3 Stellen gemessen und zwar

- 1) knapp über dem Boden des Gefäßes
- 2) in der oberen Reaktionszone und
- 3) in der Gaszone.

Der Kühler ist knapp über dem Eingang für das flüssige Gemisch angebracht, damit sofort beim Eintritt der flüssigen Kohlenwasserstoffe in die Schwefelsäure eine gute Durchmischung stattfindet. Dieses Reaktionsgefäß ist mit einem Turm dreimal verbunden. Eine Verbindung von der tiefsten Stelle des Reaktionsgefäßes zur tiefsten Stelle des Turmes, um einen Säurerücklauf herzustellen, die zweite Verbindung in ca. 1 m Höhe, um gebildetes Alkylat überzuführen, und die dritte Verbindung am oberen Ende des Reaktionsgefäßes, um das gasförmige Isobutan, das durch seine Verdampfung die Kühlung bewirkt, in einen genügend großen Dampfaufnahmeraum abzuleiten. Von diesem Turm, der unter demselben Druck wie das Reaktionsgefäß steht (ca. 2,4 atü), wird das gebildete Alkylat mit noch teilweise gelöstem Isobutan durch ein Steigrohr in einen drucklosen Rührbehälter übergeführt, wobei der Flüssigkeitsspiegel im Turm durch ein Schauglas kontrolliert wird. Durch ein Entspannungsventil wird der Druck und mit diesem die Temperatur im Reaktionsgefäß eingestellt und gehalten. Das entspannte Gas (Isobutan) wird nach der Vereinigung mit dem Abgas des Rührbehälters durch einen Kondensationsturm geleitet, um von den aus dem Rührbehälter mitgerissenen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen befreit zu werden. Eine zusätzliche Kühlung des Kondensationsturmes ist überflüssig, weil das nach dem Entspannungsventil ausströmende Isobutan noch genügend kühlend wirkt. Das gasförmige Isobutan wird komprimiert und wieder dem Kreislauf zugeführt. Bei unserer Apparatur wurde zur Vorsicht ein Gasometer (30 cbm) als Puffer eingeschaltet.

700000221

BAG Target

2403 - U/4.03

- 7 -

Das Reaktionsgefäß ist nicht wie bei schon bekannten Plänen gleichzeitig als Raum für das verdampfte gasförmige Isobutan berechnet, sondern kleiner gehalten, damit ein schmales Gefäß verwendet werden kann, in dem der Rührer zur vollen Wirkung kommen kann. Der Raum für das verdampfte Isobutan ist in den anschließenden Turm verlegt.

### Versuchsergebnisse.

In der folgenden Tabelle sind einige Ergebnisse, die mit der beschriebenen Apparatur bei  $0^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  erhalten wurden, zusammengestellt. Als Katalysator wurde 98 - 100 %ige Schwefelsäure verwendet; die Versuche mit x) hatten zur Schwefelsäure einen säurefesten Emulgator.

Tabelle.

	15,7:1	16,1:1	12,7:1	x) 13,6:1	x) 13,2:1
Mischungsverhältnis Isobutan:Olefin	15,7:1	16,1:1	12,7:1	x) 13,6:1	x) 13,2:1
Durchsatz Ltr.Olefin/ Stunde für 30 Ltr. $\text{H}_2\text{SO}_4$	7,44	13,6	13,3	12,7	15,7
Gew.% Gesamtausbeute bez. auf Olefin	204	206	194	211	196
Gew.% Benzin (bis $185^{\circ}\text{C}$ )	189	165	175	194	180
Gew.% Benzin bez. auf Gesamt	93	80	90	92	92
Meteroctanzahl des Benzins	94,5	93	94	94	94
Bleiempfindlichkeit des Benzins	14,5		14		14,5
Dampfdruck nach Reid	0,19	0,18	0,14	0,17	0,13
Versuchsdauer in Stunden	7	5	7	7	7

In der nächsten Tabelle sind die Ergebnisse von 2 Dauerversuchen, die bis zur Erschöpfung des Katalysators gefahren wurden, angeführt.

Tabelle.

Mischungsverhältnis Isobutan : Olefin	14 : 1	13,9 : 1
Katalysator	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100 %ig	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Zusatz
Durchsatz Ltr.Olefin/30 Ltr. Katalysator/h	12,5	12,5
Gew.% Gesamtausbeute bez. auf Olefin	195	205
Gew.% Benzin (bis 185°C) " " "	173	184
Gew.% Benzin bez. auf Gesamt	88,5	90
Motoroctanzahl des Benzins	93,5	93,5
Bleiempfindlichekeit "	14	
Dampfdruck nach Reid "	0,15	0,13
Versuchsdauer in Stunden	43 1/2	55
Säureverbrauch für 100 kg Alkylat	8,8	6,5

Aus den Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß die theoretische Ausbeute von 204 % (bezogen auf Buten) bei günstigen Versuchsbedingungen erhalten werden kann. Rund 90 % des stabilisierten Rohalkylates gehen bis 185°C über und bestehen aus Isoparaffinen. Der Anteil über 185°C besteht in der Hauptsache aus höhermolekularen Isoparaffinen, so daß nur ca. 5 % des angewandten Olefins als Polymerisat anfallen.

Eigenschaften der Alkylate.

Das Alkylat ist, so wie es anfällt, eine wasserklare Flüssigkeit mit schwach bläulichem Stich bei größerer Schichthöhe. Es enthält noch gelöstes Isobutan und muß stabilisiert werden. Das stabilisierte Alkylat hat ein spez. Gewicht von 0,703 - 0,717 je nach den angewandten Versuchsbedingungen. Der bis 185°C siedende Anteil, bei uns als Benzin bezeichnet, hat ein spez. Gewicht von fast immer 0,702 oder 0,703, ist praktisch vollkommen gesättigt (Hydrierjcdzahl 0), ist schwefelfrei (Schwefelgehalt unter 0,01 %) und hat ca. 1,6 mg/100 cm<sup>3</sup> verharzende Bestandteile nach B.V.M. Die Motoroctanzahlen lagen zwischen 93 - 94,5, die Bleiempfindlichkeit war 14 - 15 (z.B. mit 1 cm<sup>3</sup> Pb/Ltr. von MOZ 93,5 auf 108,5) und der Motor-

700000223

BAG Target

- 9 -

2463

- 0/4.03

mischwert 93 - 94. Der Dampfdruck nach Reid lag in den Grenzen von 0,13 bis 0,17. Von diesem Benzin gehen nach der Siedeanalyse nach Engler über:

55 - 98°	12 %	112 - 116°	23 %
98 - 102°	5 %	116 - 130°	20 %
102 - 112°	26 %	über 130°	11 %

Nach der Siedeanalyse auf einer 10 Bödenkolonne:

bis 98°	15,2 %	112 - 116°	37,6 %	
98 - 102°	14,6 %	116 - 123°	5,8 %	
102 - 112°	14,4 %	über 123°	9,7 %	Vergl. Kurvenbild 1

Die Hauptmenge (70 - 80 %) des Benzins geht, wie aus der mit der 10 Bödenkolonne erzielten Siedekurve zu ersehen ist, zwischen 95° und 125°C über, wobei nach der Ramanspektralanalyse in der Hauptsache 3 dreifach verzweigte Octane, 2,2,4 -, (Kp. 99,3°), 2,3,4-, (Kp. 113,4°) und 2,3,3-Trimethylpentan, (Kp. 114,6°) festzustellen sind. Außerdem treten im Siedebereich bis 98° 2,3-Dimethylbutan, Kp. 58° und 2,4-Dimethylpentan, Kp. 80,8°C auf, während im Bereich von 123 bzw. 130° bis 185°C höhere, stark verzweigte Kohlenwasserstoffe erscheinen. Nach der Ramanspektralanalyse (Dr. Thaler) sind folgende Anteile im Benzin ermittelt:

	Kp °C	MOZ		Partial MOZ
2,3 - Dimethylbutan	58	95	6 %	5,7
2,4 - Dimethylpentan	80,8	80	6 %	4,8
2,2,4 - Trimethylpentan	99,3	100	20 %	20,0
2,3,4 - "	113,4	96	30 %	55,7
2,3,3 - "	114,2		28 %	
Höhere Isoparaffine		88	10 %	8,8
				95

Das Benzin hatte eine gemessene Motorectanzahl von 93,5; Motor-octanzahl ~~für die~~ höheren Isoparaffine ( $123^{\circ}$  -  $185^{\circ}$ ) ~~für sich einen Klopffwert von~~ 88. Für eine Mischung von 2,3,4- und 2,3,3-Trimethylpentan im Verhältnis 1:1 wurde früher der Wert 96 gefunden, womit auch hier gerechnet wird.

Die Errechnung des Klopffwertes aus den Partialoctanzahlen (95) stimmt ziemlich gut mit dem gemessenen Wert (93,5) überein. Andere Octane, auch das zu erwartende 2,2,3-Trimethylpentan, Kp.  $110,3^{\circ}$ , oder ein- und zweifach verzweigte Octane konnten nicht nachgewiesen werden. Im Anteil über  $185^{\circ}\text{C}$  sind auch noch höhere verzweigte Isoparaffine und ca. 10 - 20 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

700000225

BAG

Target

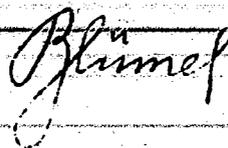
- 11 -

2403

U/4.03

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

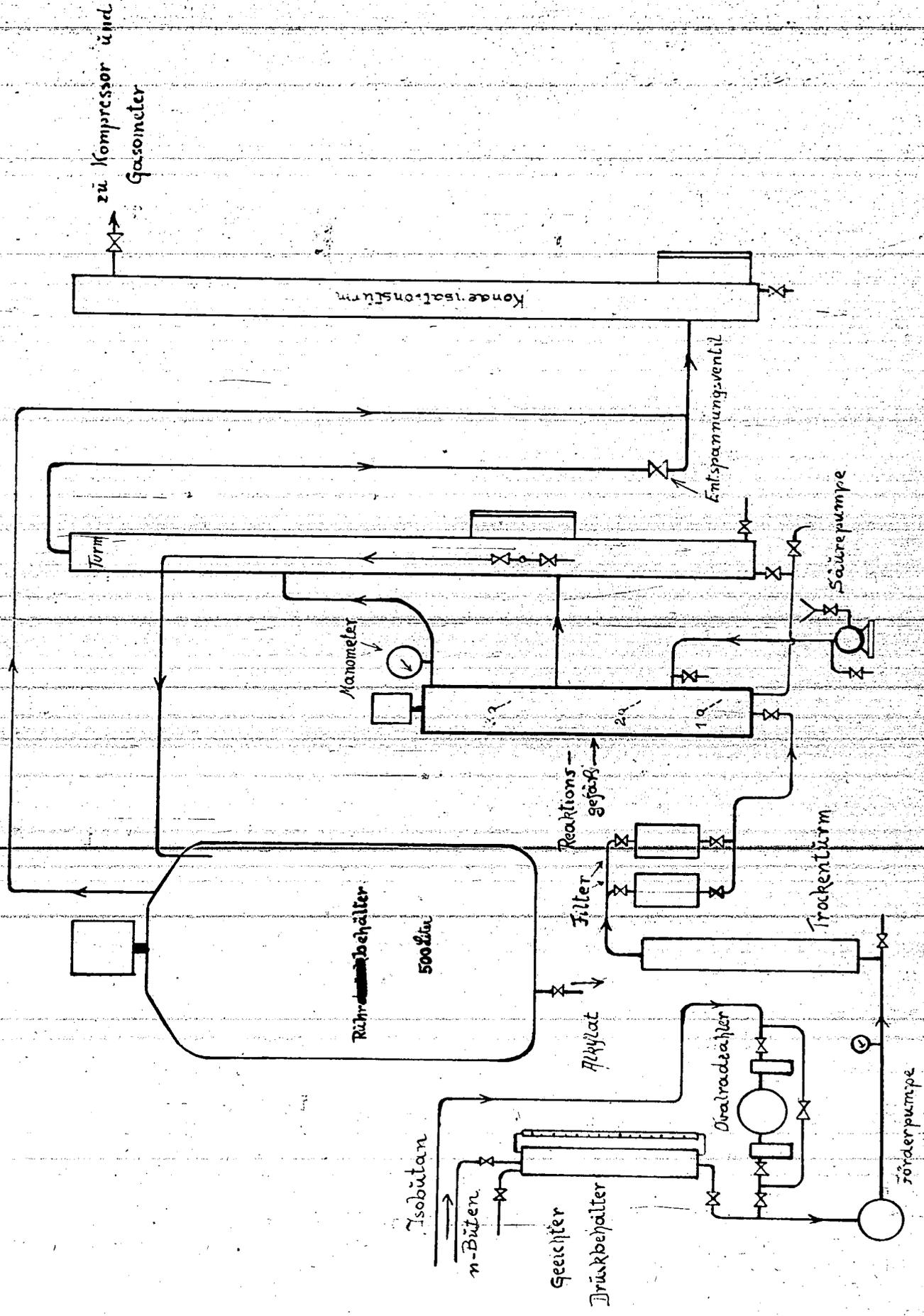
Die Herstellung von hochklopffestem Benzin durch katalytische Alkylierung von Isobutan mit Buten-1 in einer kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage von 350-400 kg Tagesleistung wird beschrieben. Die Reaktion verläuft bei geringem Überdruck in flüssiger Phase und bei einer Temperatur um 0°C und einem Durchsatz von 12 - 14 Ltr. Olefin/Stunde auf 30 Ltr. Schwefelsäure. Das molare Mischungsverhältnis Isobutan zu Olefin ist bei Kühlung durch verdampfendes Isobutan ca. 14-16:1. Der zur Aufnahme des verdampften Isobutans notwendige Gasraum ist zweckmäßig vom Reaktionsgefäß getrennt. Eine gute Emulsionsbildung durch intensive Rührwirkung und vorteilhaft auch durch Zusatz von schwefelsäurefesten Emulgatoren steigert die Ausbeute und verlängert die Aktivität des Katalysators, so daß der Säureverbrauch (ohne Aufkonzentrierung oder Regenerierung) 6,5 Gew.% des gewonnenen Alkylates beträgt. Das Alkylat besteht bis zu 90 % aus im Siedebereich des Benzins übergelenden gesättigten verzweigten Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich 2,2,4-, 2,3,4- und 2,3,3-Trimethylpentan, zeigt eine Motoroctanzahl von 93 - 94,5 und besitzt eine hohe Bleiempfindlichkeit von 14-15.



Die dem vorstehenden Bericht zugrundeliegenden Versuchsarbeiten wurden in der Zeit vom März bis Juli 1941 in der Gruppe Dr. Jannek in Zusammenarbeit mit Dr. Kuhn und Dr. Braun ausgeführt.

700000226

Schema der halotechnischen Alkylierungsversuchsanlage in Op 195.



700000227

BAG Target

2463

U/4-03

# Siedekurven

