

Rohrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL-Ed/Tag.

Oberhausen-Holten, den 29. Juli 1959.

H. F. Gohmann

3448 - 30/5.07 - 16

Herrn Professor Martin  
" Doktor Hagemann  
" Direktor Alberts is besonders.

000597

Bericht über Versuche zur Isomerisierung von K.W.

Es ist aus der Literatur bekannt, daß bei Darstellung von Olefinen bzw. Isopolefinen aus den entsprechenden Alkoholen mittels wasserentsiehender Katalysatoren wie z.B. Aluminiumphosphat neben den zu erwartenden Olefinen immer ein Teil des Isomeren mit anfällt. So entsteht aus n-Butylalkohol neben n-Butylen ca 20 - 30 % iso-Butylen, aus Isobutylalkohol neben iso-Butylen größere Mengen n-Butylen. Es war daher anzunehmen, daß <sup>auch bei Olefinen</sup> unter Einfluß der Doppelbindung ein Austausch der Stellung zwischen der  $CH_3$ -Gruppe und einem am mittelständigen C-Atom sitzenden Wasserstoff erfolgen kann, wenn ähnliche Kontakte angewandt werden.

Die Versuche wurden zuerst auf  $C_4$  K.W. abgestellt und in der Weise durchgeführt, daß Gasol aus der Benkinsynthese mit ca. 30 - 40 % ungesättigten  $C_3$  und  $C_4$  K.W. nach Durchgang durch einen Wassersättiger und einen Verdampfer über ein Bett mit der entsprechenden Katalysatormasse geleitet wurde. <sup>Abb. 1</sup> Nach Abscheidung der evtl. mit anfallenden Polymerisate wurde das Restgas analysiert und unter Berücksichtigung der evtl. Kontraktion mit Ausgangsgas verglichen. (Anl. 2)  
Die Isobutylenebestimmungen wurden zuerst im Orsat mit 67 %  $H_2SO_4$  vorgenommen, die Werte waren nicht reproduzierbar, erst nach Einführung der Analysenmethode von Matsuzak, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 50, 360 (1958), konnten einwandfreie Resultate erzielt werden.

Als Kontakte wurde Bleicherden, wie Gramsil, Superfiltral verwandt, ferner Phosphorsäurekontakt (vergl. F.P. 82545 der Dataafachen C 1938 I 4406) Aluminiumphosphat R.P. 51181, desgl. das saure Phosphat u.a. Im günstigsten Fall konnten bei Verwendung von saurem Aluminiumphosphat ca. 10 % des n-Butylens in i-Butylen übergeführt werden. Erst nach Auffindung des Beryllphosphates als Isomerisierungskontakt konnten größere Anteile n-Butylen in i-Butylen übergeführt werden.

000598

30 Minuten nach einmaligen Überleiten über den Kontakt bis zu 40 % des  $C_4$  in 1-Butylen umgewandelt werden. Als günstige Temperaturen wurden 100 - 150° ermittelt. Die Anfeuchtheiten betragen ca. 20 - 30%. Die Partialdrücke sind zweckmäßig niedrig zu halten, da andernfalls die Polymerisation der  $n-C_4$  K.V. schneller verläuft als die Isomerisierung. Die Versuche wurden bei Normaldruck ausgeführt; durch Gegenwart der  $C_2$  und der ges.  $C_4$  K.V. betrug daher der Partialdruck des unges.  $C_4$  - je nach Gaszusammensetzung - 150 - 200 mm Hg abs.

Bei Versuchen, die mit einem unges.  $C_4$ -Partialdruck von ca. 300 mm Hg durchgeführt wurden, trat bereits eine erhebliche Polymerisation ein - die Kontraktion betrug ca. 30 %. Das Polymerisat war ein Benzol, das im wesentlichen zwischen 90 und 120° siedet und durch Dimyrisierung von 1.-2. und 100-Butylen entstanden sein dürfte. Auch in diesem Fall hatte das in Kolgen vorhandene Butylen noch einen Gehalt von 30 % 1-Butylen.

Nur wenige Anteile des Polymerisats siedeten unterhalb der Benzoliedergrenzen, bis 200° siedeten 95 - 98 %. Die Fraktion bis 165° hat eine Dichte von  $\sim 0,710$  und nach dem Hydrieren eine O.Z. von 84 - 87 nach Motor-N.

Eine auf vorherbeschriebene Art bei 120° verisomerisierte  $C_4$ -Fraktion mit  $\sim 25$  % 100-Butylen wurde an gleichen Kontakt bei 12 atü und 200 - 210° und einem Durchsatz von ca. 300 l/h 1 Kontaktstrom /h polymerisiert. Bei ca. 50 %iger Polymerisation enthielt das Butylen in Kolgen noch 25 - 30 % 1-Butylen. Das Polymerisat, das unzerlegt anfiel, hatte nach vollständiger Abkühlung eine Dichte von  $0,710$ , bei einem Siedende von 165° und eine O.Z. von 87 n. Motor-N. Nach Zugabe von  $0,9 \text{ cm}^3$  Eisig./l stieg die O.Z. auf 101. Beim unhydrierten Kohlenstoff liegt der 95 % Punkt bei 200° (Siedekurve 1 Abb. 5). Auch die bei einstufiger Behandlung - durch direkte Polymerisation einer  $C_4$ -Fraktion bei 210 - 220° und 12 atü am Phosphorkontakt - erhaltenen Benzine haben ein Siedende von nur wenig über 200°. Die Motor O.Z. liegt bei vollständig hydriertem Produkt bei 83 - 85. Eine vergleichsweise an ähnlichen Phosphorkontakt polymerisierte  $C_4$ -Fraktion hat bei gleicher Nachbehandlung in gleichen Siedegrenzen eine Motor O.Z. von 72. Abb. 4.

000599

Die besten Kontakte wurden erhalten durch Verarbeitung äquivalenter Mengen Boräure und Phosphorsäure. Unter Austritt von Wasser vereinigen sich diese zu  $H_3PO_4 + H_3BO_3 \rightarrow HPO_4 + 3H_2O$ . Es ist zweckmäßig so zu verfahren, daß die Boräure zuerst in heißen Wasser gelöst wird, dann wird nach Zugabe der Phosphorsäure auf offener Flamme in einer Porzellanschale bis zu näher Konstant eingedampft. Nach ca. 12 Stunden Trocknen bei ca. 200° wird möglichst gleichmäßig in einen gasbeheizten Ofen 1/2 bis 1 Stunde auf 400° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Kontakt sehr fest und kann in geeigneter Weise gebrochen und gesiebt werden. Es wurden Korngrößen von 2 - 3 mm verwendet. Der Anfall von Staub ist gering. Die thermische Nachbehandlung des Kontaktes ist erforderlich, bei Überhitzung erhält man jedoch völlig inaktive Katalysatoren. Durch systematische Versuche wären die optimalen Bedingungen der Nachbehandlung noch zu klären. Eine Verbesserung der Kontaktfläche ist evtl. noch dadurch zu erzielen, daß das Wasser durch kurzes starkes Erhitzen in Vakuum entfernt wird. Auch eine Auflockerung des Kontaktes durch Zugabe von A.-Kohle und nachträgliches Ausbrennen (i.F. 21129) (Phillips Pat. G 1935 II 1826) könnte Vorteile bieten. Durch Bestimmung des Glühverlustes wurde der günstigste Restwassergehalt des Kontaktes mit 2 - 4 % bestimmt. Eine Regenerierung der Kontakte war in den bisherigen Versuchsperioden überflüssig. Während 250 - 300 Betriebsstunden, in der ein Kontakt teils als Isomerisierungs- teils als Polymerisationskontakt betrieben wurde, konnte ein Absinken der Aktivität nicht beobachtet werden. Abb. 3 b. Die Versuche wurden u.F. unter Zugabe kleiner Mengen  $\sim 1/2$  Mol.% - durchgeführt, eine Notwendigkeit der Wasserrugabe scheint jedoch bei der Isomerisierung nicht zu bestehen, falls die Kontakte nicht bei zu hohen Temperaturen betrieben werden ( $> 350^\circ C$ ). Die Zugabe größerer Wassermengen schädigt den Kontakt. Sollte die Aktivität des Kontaktes nach längerer Betriebszeit nachlassen, so kann er ohne Schädigung in der üblichen Weise - Ausbrennen mit Luft - regeneriert werden.

Zur Sammlung von Betriebserfahrung über eine längere Versuchsperiode und zur Herstellung größerer Mengen Polymerbenzin zu Motorversuchen wurde eine etwas größere Anlage erstellt, in der ca. 15 - 20 l hydriertes Polymerbenzin täglich erzeugt werden können. Die Anlage besteht aus 3 Stufen. Abb. 6. In der ersten Stufe wird das n-Butylen einer  $C_{30}$ -Fraktion isomerisiert in der nachgeschalteten 1. Abscheidungsstufe wird das mit anfallende Polymerisat abgetrennt und dem in der 2. Stufe des Verdampfenden Benzins zugegeben. Anschließend wird die  $C_{30}$ -Fraktion kondensiert und mittels Pumpe in die 2. Stufe geführt, in der es bei  $200^{\circ}$  und 8 - 15 atü selektiv polymerisiert wird. Der Druck in der Apparatur wird durch Kombination eines Drägerventils und eines Überströmventils auf der gewünschten Höhe gehalten. Das Polymerbenzin wird durch eine weitere Pumpe in eine 3. Apparatur gefördert, in der es bei einem Druck von 15 - 20 atü bei  $120 - 150^{\circ}$  im Gegenstrom zum Wasserstoff über einen Nickelkontakt geführt wird. Das Flüssigkeitsniveau in der Hydrierung wird durch Steuerung der Förderpumpe über einen Niveauregler eingestellt. Abb. 7.

Die Versuche, die Kohlenstoffkette geradliniger K.V. zu verzweigen, wurden auch auf höhere ungesättigte und gesättigte K.V. ausgedehnt. Eine  $C_5$ -u.  $C_6$ -Fraktion des Crackbenzins aus der Dabbanlage mit ca. 79 % Olefinen wurde unter Zugabe von  $H_2$  - zur Erniedrigung des Partialdruckes - bei  $100^{\circ}$  über Berphosphat geleitet. Das vollständig hydrierte Ausgangsprodukt, mit ca. 60 % Pentan und 40 % Hexan, hatte eine Motor O.Z. von 51, das gleichfalls vollhydrierte Endprodukt hatte eine O.Z. von 61. Abb. 8. Bei diesem Versuch traten noch einige apparative Schwierigkeiten auf, bei richtiger Wahl der Temperatur und Aufenthaltszeit bei Ausschaltung von Polymerisation dürfte eine bessere Umwandlung und höhere O.Z. zu erreichen sein.

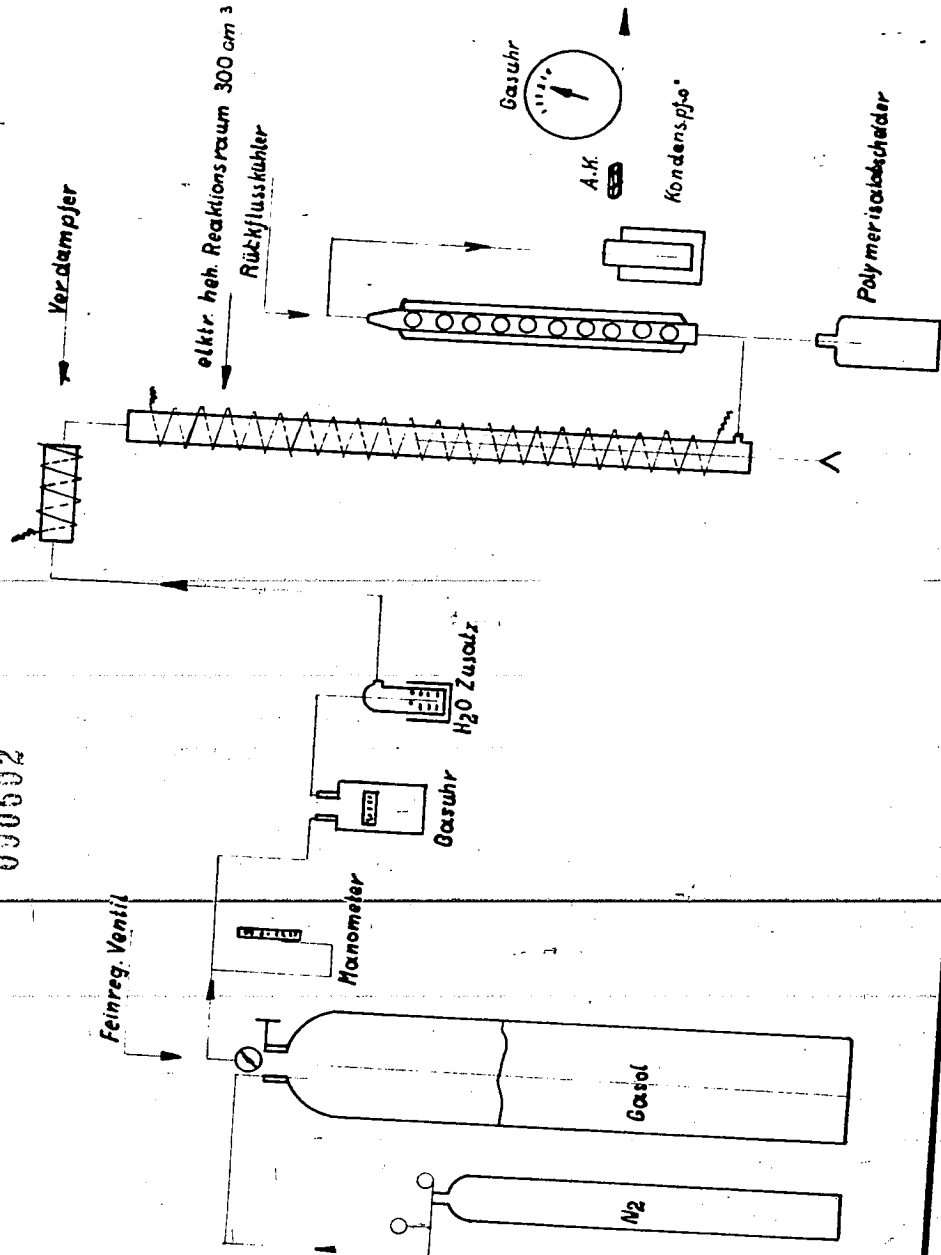
A.K.-Benzin, Crackbenzin aus der Dabbanlage wurden bei  $350^{\circ}$  bei atm.-Druck unter Zugabe von Wasserdampf über Berphosphatkontakt geleitet. Der Partialdruck betrug 500 mm, die Aufenthaltszeit 30". Die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt. Beim A.K.Benzin tritt nur eine geringe Veränderung der Siedelage und O.Z. ein. Die O.Z. des T.V.P. Crackbenzins steigt von 64 auf 76. Die O.Z. des bis  $200^{\circ}$  sied. Dabba-crackbenzins steigt von 47 auf 59.

Die Veränderung der O.I. ist also offensichtlich von der Olefinkonzentration abhängig. Ob der Nachbehandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegenüber Granosil besondere Vorteile anhängen, müßte durch einen Vergleichsversuch noch festgestellt werden. Zur Umwandlung von Paraffinen sind erst einige Vorversuche gemacht worden, die jedoch erkennen lassen, daß eine Isomerisierung hier wesentlich schwieriger ist.

*M. Müller* *Hahn*

Bemerkung:

000602



Granusil mit ca 2%  $H_3PO_4$  imprägniert.

Phosphorsäure auf Kieselgur (flutreff Kontakt)

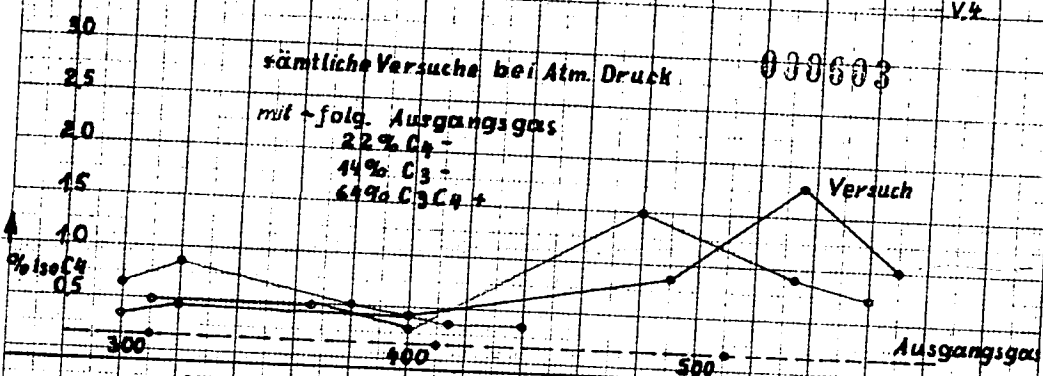
$Al_2O_3 + AlPO_4$

Abb 2

V.1  
V.3  
V.4

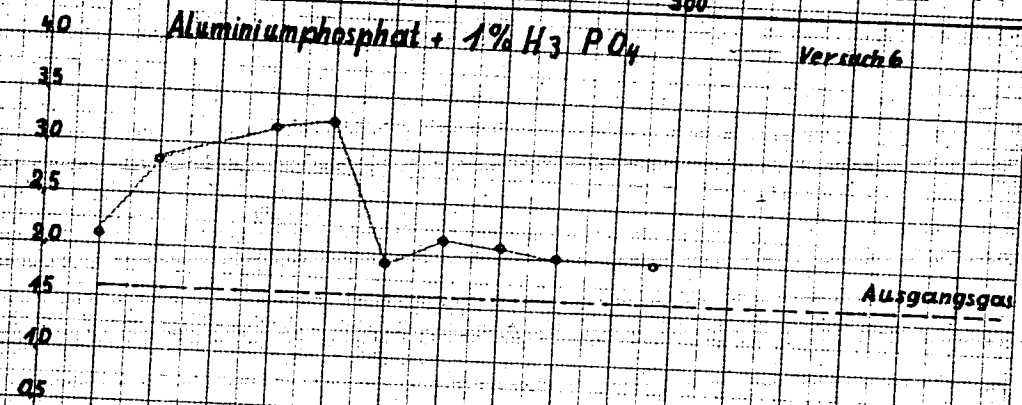
sämtliche Versuche bei Atm. Druck.

mit folg. Ausgangsgas  
22%  $C_2$  -  
44%  $C_3$  -  
64%  $C_3C_4$  +



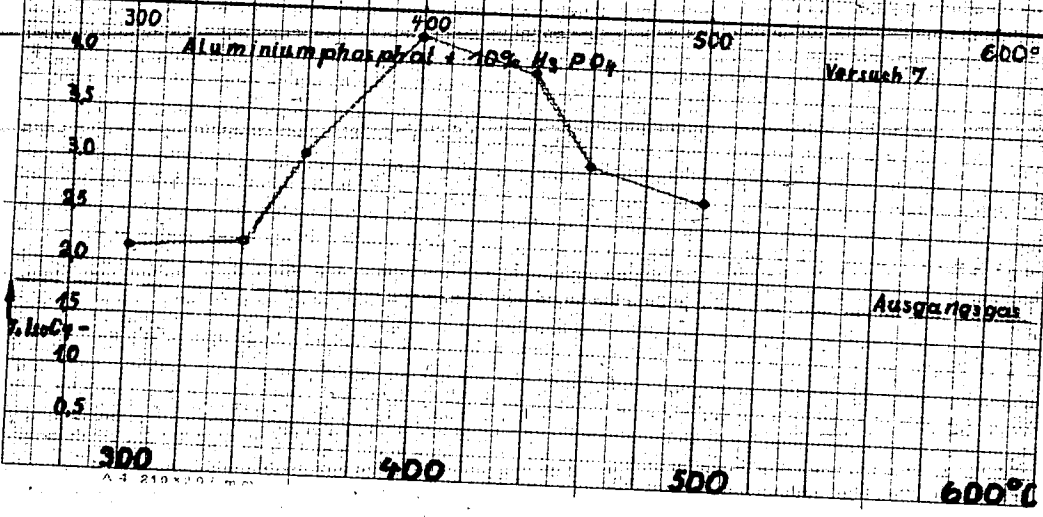
Aluminiumphosphat + 1%  $H_3PO_4$

Versuch 6



Aluminiumphosphat + 10%  $H_3PO_4$

Versuch 7



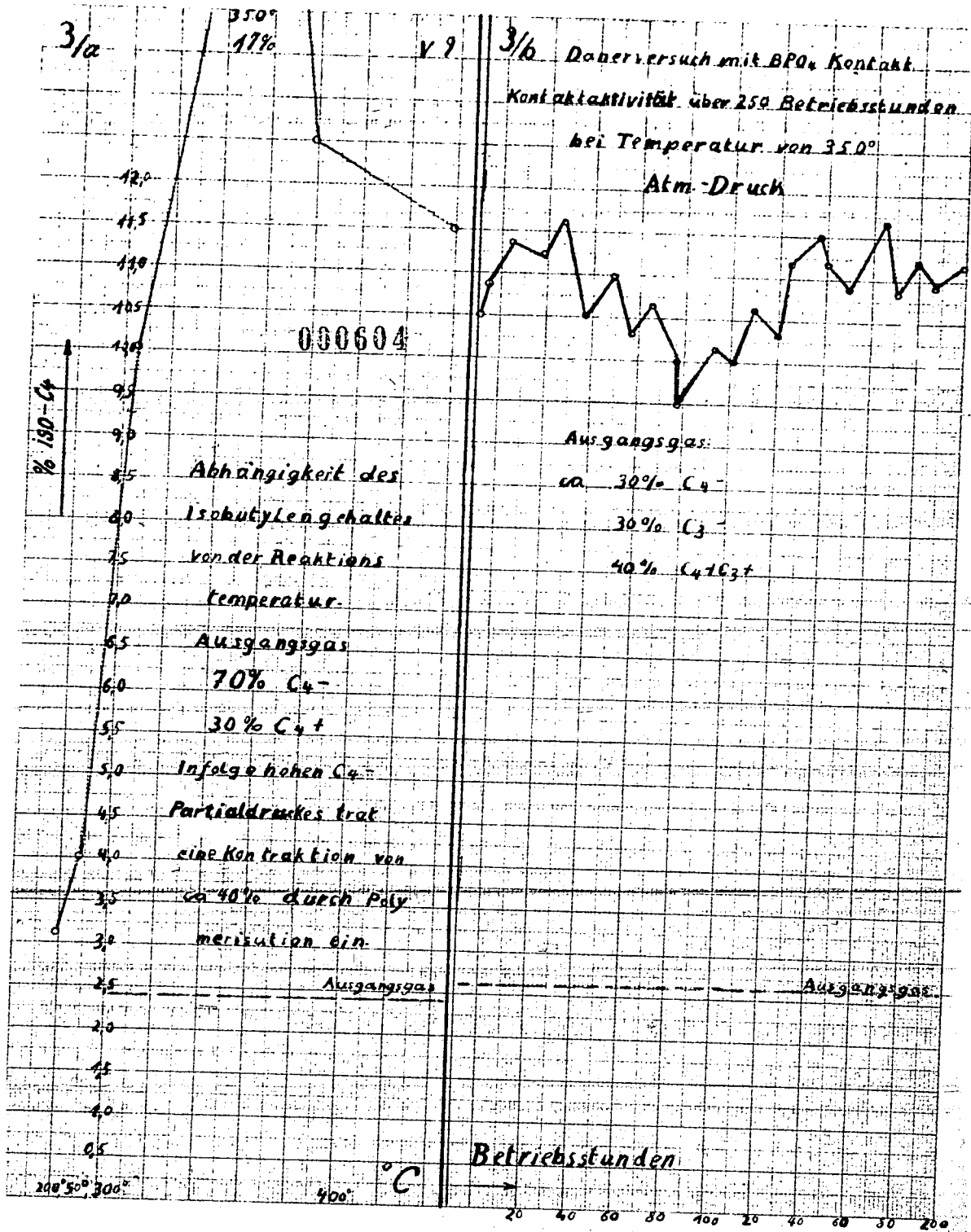




Abb. 4

Siedeanalysen:

1) mit Borylphosphat polymerisierte C<sub>4</sub> Fraktion

2) mit Phosphorsäure-Kontakt " "

vollhydriertes Benzin 1 OZ. 85-86

vollhydriertes Benzin 2 OZ. 72-73

} Motor-Methode

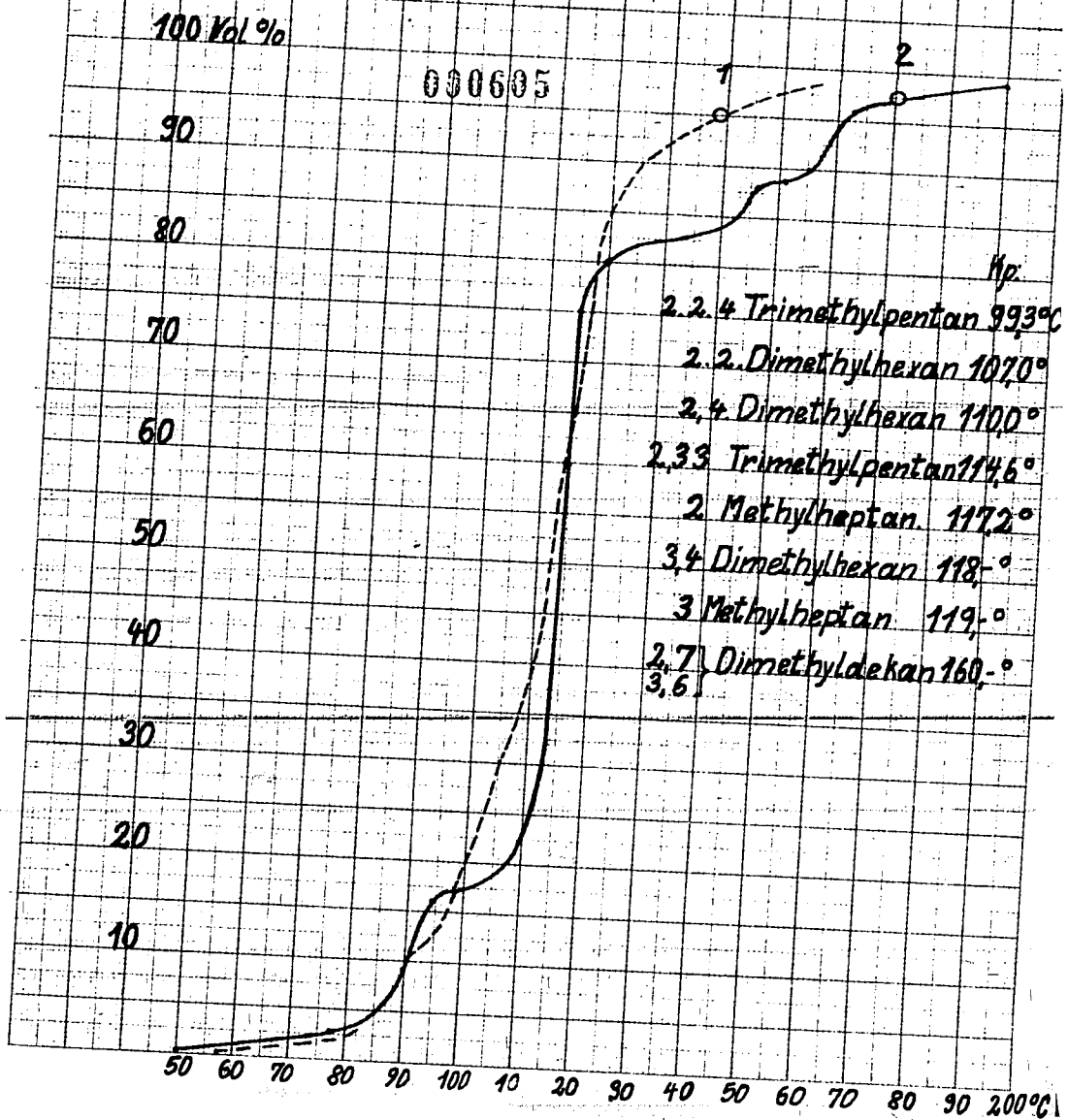


Abb. 5

selektive Polymerisation von 2-Butylen u i-Butylen

- 1) Rohprodukt unhydriert
- 2) hydriertes Produkt bis 165° destilliert

2)  $d_{20} = 0,709$

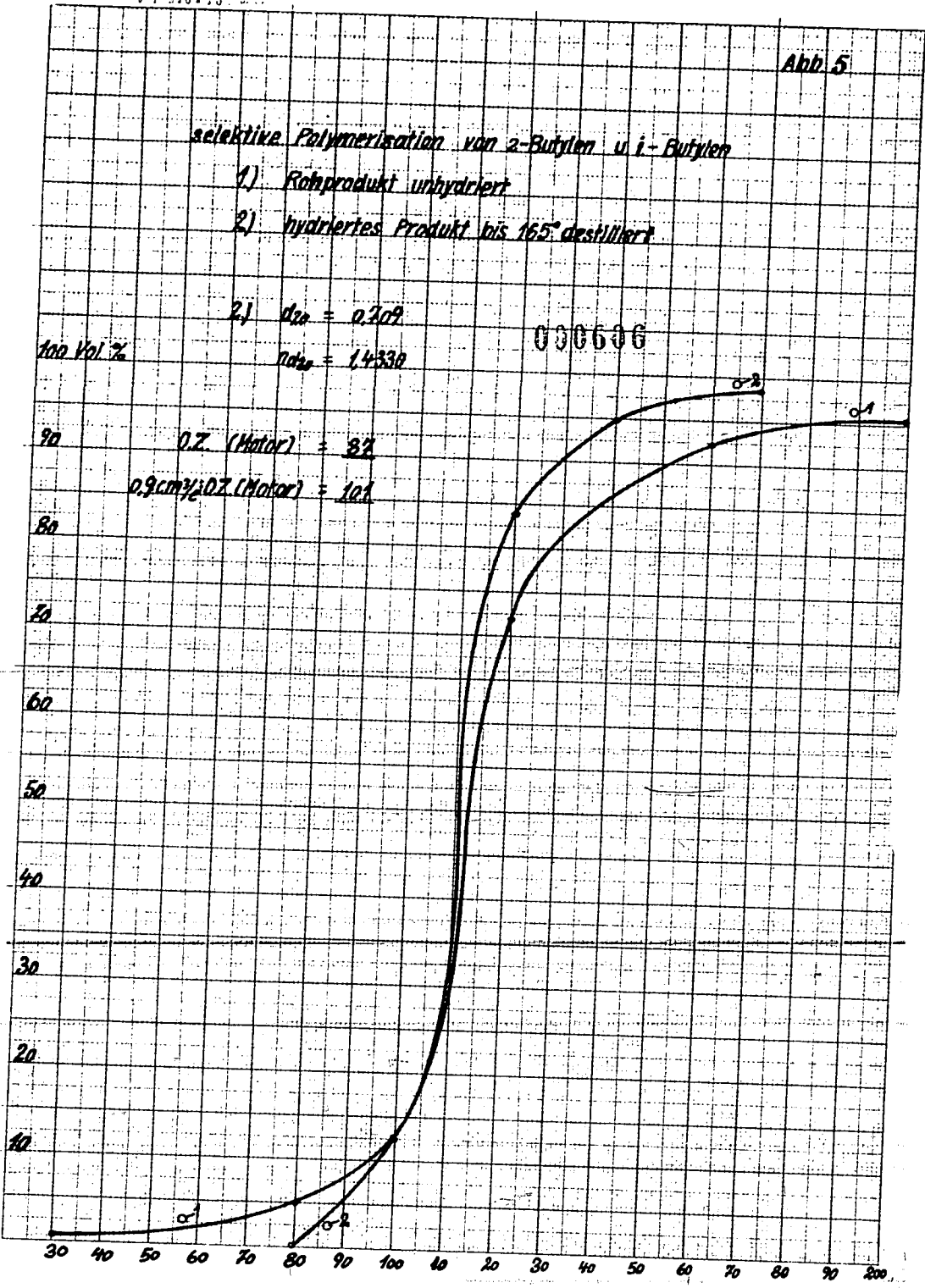
$n_{D,20} = 1,4330$

000606

100 Vol. %

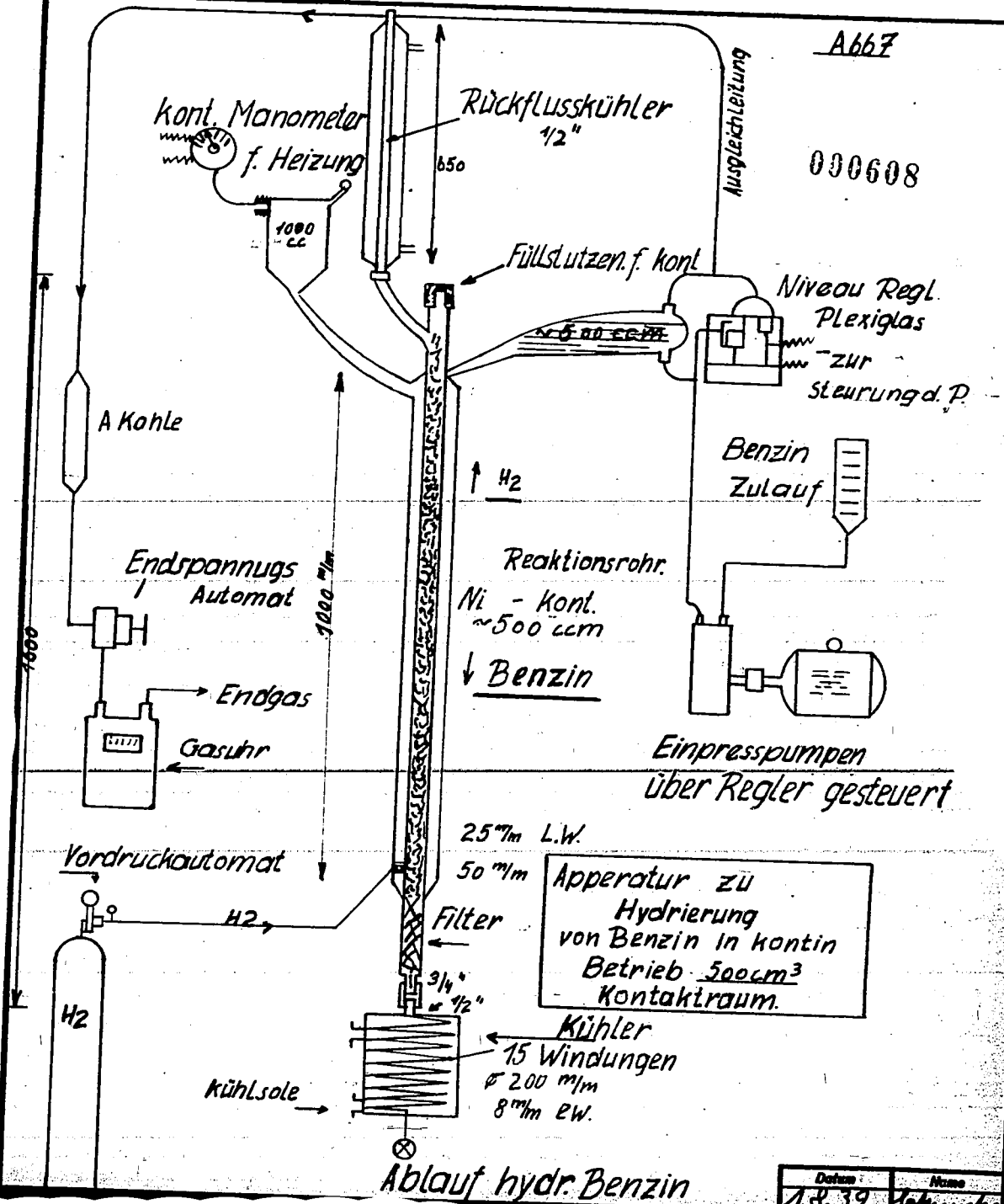
$O.Z. (Motor) = 32$

$0,9 cm^3 O.Z. (Motor) = 10 l$



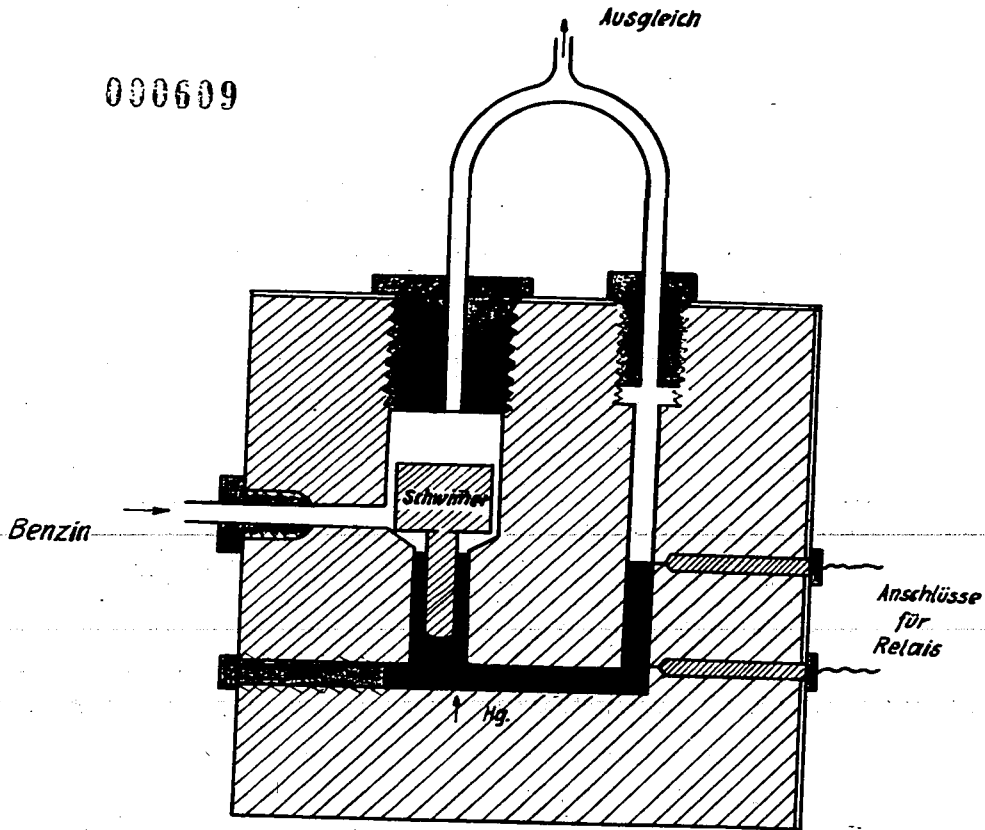


Bemerkung:



Bemerkung:

000609



mit VA Relais betr.

Niveauregler aus  
Plexiglas

100 · 100 · 30 mm

~ 1:1

Datum	Name

Abb. 9.

Isomerisierung von A.K.- und Crackbenzin  
 am Borylphosphatkontakt  
 bei 350°C — 450 mm Hg abs  
 Zusatz von Wasserdampf  
 Aufenthaltszeit ~ 30"

000610

