

**TITLE PAGE**

3. **Katalytische Polymerisierung zur  
Herstellung von Treibstoffen.  
Catalytic polymerization for  
the production of motor fuel.**

**Frame Nos. 205 - 226**

A k t e n n o t i s

über

*Zusammenfassung für ...*  
*Münster*

Besprechungen mit Vertretern der Poligo an  
10., 11. und 12. 3. 38 in Op. 51,  
14. und 15. März 1938 in Lenna.

Übersicht über die Verhandlungsthemen:

- 1.) am 10. 3. 38: Katalytische Polymerisierung zur Herstellung von Treibstoffen.

Referate:

- a) Dr. Keuncke: Kohle- und Phosphorsäure-Kontakt S. 3
- b) Dr. Haubach: Halbtechnische Versuchsanlage S. 4
- c) Baumann : Geplante Anlage für 30 to/Tag S. 5 S. 6
- d) Ward, Kellogg Co.: Phosphorsäure- und Kieselgur-Kontakt 1938
- e) Story, Texas Co.: Technische Anlage mit Universal Oil - Kontakt, S. 6
- f) Vorhees, Standard Oil of Indiana: Großversuche bei der Indiana S. 6
- g) Sweeney, Standard Oil of New Jersey: Polymerisation mit Superfiltrol S. 6
- h) Frey, Phillips: Polymerisation mit Silika-Aluminium-Gel-Kontakten S. 7
- i) Vorhees, New Jersey: Polymerisation mit Natrium-Aluminium-Chlorid-Kontakten S. 8

- 2.) am 11. 3. 38: Thermische Polymerisation. S. 8 ff.

Referate:

- a) Winkler-Häuber, Oppau: Zwei-Stufen-Verfahren, thermische Polymerisation, halbtechnische Versuchsanlage S. 8
- b) Frey, Phillips: Zwei-Stufen-Verfahren Phillips S. 10
- c) Vorhees, Indiana: Ein-Stufen-Verfahren Indiana S. 10
- d) Sweeney, New Jersey: Poligo-Verfahren zur thermischen Polymerisation S. 11

3.) am 12. 3. 38: Besichtigung der halbtechnischen Anlagen zur katalytischen und thermischen Polymerisation in Oppau.

4.) am 14. 3. 38: Katalytische Dehydrierung.

Referate:

- a) Baumann II: Dehydrierung von Isobutan mit Chromsäure- und Aktiv-Kohle-Kontakten, Bericht über halbtechnische Versuche S. 12
- b) Conrad: Dehydrierung von Propan an A-Kohle S. 13
- c) Frey, Phillips: Dehydrierung von Isobutan an Chromsäure-Kontakten S. 14
- d) Ward, Kellogg Co.: Kellogg-Versuche über Dehydrierung von Normalbutan S. 15

5.) 14. 3. und 15. 3. vormittags: Gasreversion. S. 15 in Anlage

Referate:

- a) Ward, Kellogg: Kellogg-Versuche
- b) Story, Texas Co.: Labor-Versuche bei der Texas Co.
- c) Sweeney, New Jersey: Technische Versuche bei der Standard Oil of New Jersey
- d) Baehr, Thomsen, Kolb, Fuschüller: Besprechung der geplanten Leuna-Versuchsanlage für Gasreversion.

15. 3. 38 vormittags: Alkylierung (und Polymerisation)

Referate:

- a) Vorhees, Indiana: Katalytische Alkylierung mit Borfluorid S. 16
- b) Frey, Phillips: Thermische Alkylierung von Paraffinen mit Olefinen S. 16

15. 3. 38 nachmittags: Besichtigungen.

- a) Baehr, Baumann: Leuna-Versuchsanlage für katalytische Dehydrierung.
- b) Thermische Propan-Butan-Spaltung (Winkler ~~Häber~~)
- c) Besichtigung der Hydrieranlage in Leuna

An der Besprechung nahmen von den Polycor-Vertretern folgende Herren teil:

Standard Oil of New Jersey:	Dewdney, London, Sweeney
" " " Indiana:	Vorhees
Texas Co.:	Story
Phillips:	Prey, Oberfell
Kellogg Co.:	Ward (Chairman), Lansfeld

Dauernd anwesend waren außerdem die Herren:

Dr. Ringer, Hofedits, Baumann, Peters.

Vorübergehend anwesend waren die Herren:

am 10. 3. 38 Wietsel, Hochschwender, Müller-Conradi, Keunecke, Hagen, Hanbach, Schütz. (10. und 12. 3. 38)

am 11. 3. 38 Winkler, Häuwer, Schütz (11. und 12. 3. 38)

am 14. und 15. 3. 38 Bütefisch, Schunk, von Staden, Josenhans, Baehr, Kolb, Thomsen, Puschtüller, Kaufmann, Bokert, Brandel, Herold, Hanisch, Konrad-Oppau.

Über sämtliche verhandelten Themen sind von Amerika umfangreiche Berichte mitgebracht worden; über die besprochenen I.G.-Versuche sind Berichte vorhanden. Im folgenden wird nur über das wesentlichste aus den Besprechungen berichtet:

Katalytische Polymerisation

Dr. Ringer gibt einen kurzen Überblick über die Polymer-Benzin-Frage in Deutschland und erwähnt, daß einige Anlagen zur Herstellung von Polymer-Benzin aus olefinreichem Fischer-Gasöl errichtet werden sollen. Ältere I.G.-Patente über katalytische Polymerisation von Olefinen hat man fallen gelassen, weil damals kein besonderes Interesse dafür bestand. In neuerer Zeit sind Katalysatoren entwickelt worden, die unabhängig von den Universal-Oil-Patenten sind.

Kannacka berichtet über den Aktiv-Kohle-Phosphor-Säure-Kontakt der I. G. Er ist aus Buchenholz oder Linden- oder Erlenholz hergestellt, bei 900 bis 1000° mit Dampf und Spülgas (Wassergas) aktiviert und verliert dabei 70 - 75 % an Gewicht. Diese Kohle hat ein Schmelz-

250 g mm Phosphorsäure

gewicht von nur 150 gr pro Ltr. Sie wird mit 100 bis maximal 350 gr Phosphorsäure pro Ltr. Kontakt imprägniert, wosu sowohl verdünnte als auch konzentrierte Säure verwendet werden kann. Wenig Phosphorsäure ist günstig für die Lebensdauer und vermindert die Korrosion der Apparaturen. Die Aktivität phosphorsäure-armer Kontakte ist aber geringer als die von phosphorsäure-reichen. Zusatz von 2 % Kupfer-Phosphat, bezogen auf Phosphorsäure, oder Zusatz von Kupfermetall erhöht die Aktivität, Zusatz von Zink verlängert die Lebensdauer. Die Aktivität eines Kontaktes ohne Zusatz sinkt nach 45 Tagen auf die Hälfte. Ein Liter Katalysator erzeugt anfänglich drei kg Polymerbenzin pro Tag. Die halbertechnische Versuchsanlage verarbeitet ein Fischer-Gasol mit 45 % Olefinen ( Gemisch aus C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> von Synthese und Krackanlage ) ( Verhältnis Propylen zu Butylen = 1 : 2 bis 1 : 1. Von Butylen angeblich 1/2 bis 1/3 Iso-Butylen! ).  
 Druck: 20 Atm., Temperatur: 220° C, Ofenleistung 0,1 kg pro Ltr. Katalysator/pro Std.

0,12

Skizze der halbertechnischen Versuchsanlage in Oppau: s. ~~Anlage I~~ <sup>Allg.</sup>

Es sind 4 Öfen A mit je 10 Ltr. Kontakt und Ölheizung vorhanden, von denen jeweils drei hintereinander geschaltet in Betrieb sind. 50 % der Gesamtproduktion scheiden sich in den Abscheidern B bei 180° ab.

Von Olefinen werden 85 - 90 % in Polymer-Benzin umgesetzt, von Roh-Polymerisat sieden 88 % von 50 - 200°, 12 % von 200 - 250°, die 100° gehen nur 17 % über. Der Katalysator wird bis zur Erschöpfung gefahren. 135 kg Polymerisat / Liter Kat, (Schicht) 9.6.38. 45 Tage

Wasserdampf-Zusatz ist für die Reaktion günstig, erhöht aber die Korrosion. Beim hohen Äthylen-Gehalt ( 15 % des Ausgangsgases ) erscheint 1/3 des Äthylens als Polymerbenzin. Die Klopfwerte der erhaltenen Produkte zeigt die nachstehende Tabelle:

Ausgangsgas	Motor	Research	0,1 Pb	Blending O.S. mit Bi O.E. 40		Blending O.S. mit Bi O.E. 60	
				Motor	Res.	Motor	Research
Krackgas m/30% Olefinen	79	92	84	44 ?	120	102	113
Fischer-Gasol	80,5	96,5	87	119	126	98	114
Koksöfen-Gasol	79	94	85	114	123	-	-



Die Benzine verlieren beim Hydrieren angeblich wenig an Klopfestigkeit.

Eine technische Anlage für 30 to/Tag Polymerbenzin bei der Brabag soll Gasol + Krackgas verarbeiten, bei 30 Atm. arbeiten und aus 8 Öfen bestehen, von denen jeweils 6 in Serie geschaltet in Betrieb sind, einer als Reserve dient, und einer jeweils neu gefüllt wird. Die Öfen werden einen Durchmesser von 1000<sup>mm</sup> und eine Höhe von 2 000 mm haben und einen Einsatzkorb<sup>Abb. 5</sup> enthalten, der mit Katalysatoren gefüllt ist und zum Schutz gegen Korrosion mit einem Metallogen-Anstrich ( Silicium + Kunststf ) versehen ist. Unter jedem Ofen ist sicherheitshalber ein verchromter Abscheider vorgesehen. - Die Anlage und der Ofen sind in der Abbildung II dargestellt. -

Ward: Bei der Universal Oil sind Korrosionsschäden nur bei der Regeneration mit Gas an je-nen Stellen beobachtet worden, an denen sich Wasser mit Phosphorsäure kondensiert.

Gegenmaßnahmen: Einspritzung von Sodälösung.

Als Korrosionsschutz werden bei der Universal Oil Eisenbehälter benutzt, die innen mit einer auf Drahtnetzen aufgebrauchten Schicht aus Portland-Zement versehen sind. Bei höheren Drucken ( etwa über 100 Atm. ) traten dabei gelegentlich Störungen durch Herausbrechen von Zementstücken auf; solche Schäden sind aber leicht zu reparieren.

Versuche bei der Kellogg Co. mit dem Universal-Oil- O-Phosphorsäure-Kieselgur-Kontakt mit 70 % Phosphorsäure wurden bei 45 Atm. und 205° C gefahren, wobei ein Gas mit 26 % Propylen, 9 % Iso-Butylen und 18 % Normalbutylen = 53 % Olefinen verwendet wurde. Dabei wurden 93 - 95 % der Olefine als Polymerbenzin erhalten. Nach einer Produktion von 18 kg Polymerbenzin pro kg Kontakt war der Katalysator <sup>zerfallen</sup> nutzlos. Der Durchsatz betrug ungefähr 1,5 cbm je kg Katalysator/Stunde. Das Gas wurde bei 45 Atm. und 20° C mit Wasserdampf gesättigt, sodass es 0,06% Wasserdampf enthielt. Erfolgt die Sättigung bei 40°, so zerfällt der Kontakt.

Nach Dr. Vietzel ist Pyro-Phosphorsäure- besser als O-Phosphorsäure; bewährt hat sich auch ~~.....~~ <sup>reine</sup> freie m-Phosphorsäure ( technische m-Phosphorsäure enthält viel Natrium-m-Phosphat.)

Story berichtet über eine bei der Texas Co. seit 2 Jahren ~~etwa~~ in Betrieb befindlichen Anlage ( lizenziert von der Universal Oil ) ( s. Abbildung III ). Durchsatz 8850 cbm Gas/Stunde. Olefingehalt des Gases 27 %, Katalysator 30 % Kieselgur, 70 % O-Phosphorsäure, Druck 13,5 Atm., Temperatur 260° C. Drei Kontakttürme, 170 cm  $\phi$ , 10 m Höhe, Kontaktschichten 2x 4,25 m in jedem Turm, Temperaturerhöhung durch Reaktionswärme in Ofen I: 10°, II: 3-5°, durchschnittlicher Olefinumsatz: 75 %, Produktion 95 - 110 cbm Polymerbenzin pro Tag. Oktansahlen: CFR 76, Blending 82. Von anfallenden Polymerbenzin werden 80 % ~~in~~ 100 %<sup>\*)</sup>. Die Regeneration des Kontaktes wird bei 500° C mit Rauchgas und 16 % Sauerstoff vorgenommen. Anschliessend erfolgt eine Behandlung mit Dampf. Die gesamte Regeneration dauert 80 Stunden, nach 3 - 4 Regenerationen tritt Staubabscheidung ein. Regeneration erfolgt jeweils nach 500 Stunden Betriebsdauer, nachdem 280 kg Polymerbenzin pro kg Katalysator erzeugt wurden. Schüttgewicht des Katalysators 0,85. Als Preis des Kontaktes wurde RM 1,35 je kg angegeben.

Nach Vorbesa treten in Grossanlagen mit Öfen von 2400 mm  $\phi$ , Temperaturerhöhungen bis 100° auf; bei grösseren Anlagen ergeben sich Regenerations-Schwierigkeiten, Korrosion wurde nur in Umlaufpumpen beobachtet, die mit Ammoniak<sup>und</sup> Aminen im Endgas in Zusammenhang gebracht werden.

Sweeney berichtet von ~~Beobachtungen bei~~ Versuchen der Standard Oil of New Jersey, billigere Kontakte herzustellen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über Versuche mit verschiedenen Superfiltralsorten, bei denen Gase mit 8 - 13 % Iso-Butylen und 17 - 22 % Normalbutylen verarbeitet wurden. Druck 14 atm. Temperatur 120° C, Durchsatz 3,5 Vol./Vol./Std.

	Superfiltral frisch	Superfiltral gebr.	Superfiltral reaktiv.	Tonsil frisch	Superfiltral mit H <sub>2</sub> P <sub>4</sub> behandelt.
% Iso-C <sub>4</sub> -Umsetz	90	75	81	92	90
% Normal-C <sub>4</sub> -Umsetz	41	20	21	47	25
Summe	<u>56</u>	<u>45</u>	<u>45</u>	<u>81</u>	<u>49</u>
Ausbeute, bez. a. Iso-C <sub>4</sub>	176	138	119	164	130
% C <sub>8</sub>	50	-	35	40 <sup>*)</sup>	50
% C <sub>12</sub>	50	-	65	60	50

\*) Dieses C<sub>8</sub>-Produkt hydriert hat eine OZ 92 CFR

Der Iso-Butylen-Gehalt des Gases sinkt bei der Reaktion von 10% auf 1-2 %, der Gehalt an Normalbutylen nur von 20 auf 15 %.

Freij machte nähere Angaben über eine Grossanlage von Phillips: zur katalytischen Polymerisation von Olefinen, bei der ein Silika-Gel-Aluminium-Oxyd-Kontakt verwendet wird, der sich durch grosse Festigkeit auszeichnet. Zur Herstellung genügend aktiver und dauerhafter Kontakte scheint es sehr auf die Einhaltung bestimmter Vorschriften anzukommen:

Verdünnte Natron-Wasserglas-Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, das Gel durch Wasserstrahl zerteilt und gewaschen, mit Luft zu 1/4 getrocknet, dann mit wässriger Aluminium-Sulfat-Lösung 10 Stunden bei 100° behandelt (gekocht?), alsdann nur zu 1/8 getrocknet, mit Wasser gewaschen und anschliessend erst vollständig getrocknet. Auf diese Weise werden Kontakte in einer Korngrösse von 1-2 mm erhalten, die zwischen 1 und 25 %  $Al_2O_3$  + 75 %  $SiO_2$  enthalten. Bei der Verarbeitung von Iso-Butylen, Propylen und Iso-Butan bei 125 - 140° C, 35 Atm. und 75 - 80 % Umsatz der Olefine wurden 400 Ltr. flüssige Produkte pro Ltr. Katalysator erhalten, bevor der Katalysator zu inaktiv wurde.

Als Beispiel wurden folgende Zahlen gegeben:

Ausgangsprodukt	Propylen	$CH_3-CH_2-$	$OH-CH_2$
Temperatur °C	175		155
% Olefinenumsatz	80		95
cm <sup>3</sup> Polymerprod./ ccm Kat. + Std.	0,55		0,67
Destillation			
10 %	105%		95%
50 %	150		126
90 %	235		208
95 %	278		217

Der Kontakt wirkt bei Mischungen besonders selektiv für die Iso-Butylen-Umwandlung. Bei der Reaktivierung darf eine Temperatur von 550° nicht überschritten werden; wird die Regenerierung bei 350 - 400° C vorgenommen, so behält der Kontakt lange Zeit seine Aktivität. Im Verlaufe einer Betriebsperiode wird der Kontakt



allmählich braun, schliesslich schwarz und selbst-entzündlich.

Im Jahr 1932/33 wurden bei der Indiana Versuche über Polymerisation mit verschiedenen Chlorid-Katalysatoren ( Doppelsalze ) ausgeführt, über die Vorhans berichtet. Mit einer  $\text{NaCl-AlCl}_3$  - Mischung wurden bei  $485^\circ$  60 % Olefine in Benzol umgewandelt. Der gleiche Kontakt auf Bimsstein als Träger gab bei 210 Atm. 79 % Olefinumsatz. Bewährt haben sich auch Antimon-Aluminium-Bromid- und Quecksilber-Aluminium-Bromid.

Erwähnt wurde auch die Herstellung von Katalysatoren aus Natrium-Aluminium-Oxyd und Kohle im Chlorstrom bei  $400^\circ \text{C}$ . Dieser Katalysator polymerisiert bei  $400^\circ$  Äthylen allein nicht; dagegen wurde bei Mischungen von Äthylen und Propan ein Umsatz von 30 % bezogen auf Äthylen beobachtet ( Alkylierung ).

#### Thermische Polymerisation.

Unter diesem Titel wurde auch das zweistufige Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus gasförmigen paraffinischen Kohlenwasserstoffen behandelt, bestehend aus der thermischen Spaltung und der thermischen Polymerisation. Über die erste Stufe berichtet Dr. Hinkler zunächst allgemein, dass seit 1928 Versuche unternommen wurden, bei denen sich Silicium und Siliciumhaltiges Material als idealer Werkstoff für die Vermeidung <sup>von</sup> Kohlenstoffabscheidung erweisen haben. Silicium hat den Nachteil, zerbrechlich zu sein. Unter den vielen untersuchten Stahlgarten hat sich FF30 sehr gut bewährt. Bei  $700-800^\circ$  kann Propan <sup>zu</sup> einem Endgas, das 37 % Olefine enthält, <sup>zu</sup> mit einer Volumenvermehrung von 80 % gespalten werden.

Bei dem Zweistufenverfahren haben sich bei der ersten Stufe grössere Schwierigkeiten ergeben, als bei der zweiten, der thermischen <sup>unter Druck bei  $500^\circ$</sup> . Das Zweistufenverfahren <sup>ist</sup> das theoretisch richtigere, wenn auch gewisse technische Nachteile damit verknüpft sind. Gegenüber dem Einstufenverfahren der Polyco hat es jedenfalls den Vorteil, keine so grossen Mengen Gasrückführung zu haben.

Dr. Häber beschreibt die in Abbildung 5 skizzierte Apparatur und die damit erhaltenen Ergebnisse. Bei einer Vorheistemperatur von  $650^{\circ}$ , gemessen im Heisgas, wurde im Reaktionsrohr bei Äthan eine Temperatur von  $890^{\circ}$ , bei Propan  $840^{\circ}$  und bei Butan  $810^{\circ}$  gefahren.

Das verwendete PF30-Rohr hat einen Durchmesser von 20 mm, 5 m Länge und wurde für 1 cbm stündlich Gasdurchsatz benutzt.

Teilweise Aufheizung des Reaktionsrohres mit Wälagas im Gleichstrom und anschliessender Aufheizung auf  $900^{\circ}$  im Gegenstrom konnte bei einer Vorheistemperatur von  $655^{\circ}$  durch dasselbe Rohr 3,8 cbm stündlich durchgesetzt werden, bei 37-39 % Olefinen im Endgas mit 24 % Äthylen und 14 % Propylen. Es liegen Ergebnisse über Versuche von über 1000 Stunden vor. Wenn anschliessend thermisch polymerisiert wird, genügt es, statt <sup>auf</sup> 38-39 % Olefinen nur auf 30 % Olefine zu fahren, weil in der 2. Stufe mit den Olefinen ein Teil des Propanes und Butans mit polymerisiert wird ( Alkylierungsreaktion ). Bei der Polymerisation von Gemischen ist die Anwesenheit von Propan im Gas wichtig, weil bei reinen Olefinen die Reaktionswärme so gross ist, dass der Ofen leicht durch Koksabscheidung ausgeht. Der Anfall an flüssigen Produkten bei der thermischen Spaltung war bei 1 cbm stündlich Propan-Durchsatz 69 g pro cbm, bei den späteren Versuchen mit 1 cbm Gasdurchsatz und 14 g pro cbm mit schnellerer Aufheizung bei der Gegenstrommischung. Bei Äthan wurden 75 g flüssiges Produkt, bei Butan 120 gr flüssiges Produkt als Nebenprodukt erhalten. Wichtig für das einwandfreie Arbeiten der Apparatur ist, dass das Ausgangsgas keine flüssigen Kohlenwasserstoffe enthält, es wird deshalb durch Verschalten von A-Kohle von Schmierdämpfen usw befreit. Herstellung von Polymerbenzin ( vergl. Bericht Stickstoffbüro Op. 139 vom 24. 2. 38 e ) Ofenrohr 16 mm l.W., gefüllt mit PF30 Spiralen.

Die Ausgangsgase werden vor der Polymerisation durch katalytische Hydrierung von Diolefinen und Acetylen befreit. Versuche liegen bei 130 Atm., 40 Atm., 25 Atm. und 0 Atm bei  $560^{\circ}$  vor.

Umgesetztes Frischgas zu Rücklaufgas verhält sich bei Äthan wie 1:3,6 Propan 1,1 : 4,6 und Propan-Butan-Gemisch 2 : 1 - 3.

Beim Zweistufen-Verfahren wird nur ein Teil nicht umgesetzten Propane durch den Polymerisationsofen zurückgeführt, ein Teil geht zurück in die Spaltstufe. Je obm Äthan wurden 690 gr flüssiges Produkt erhalten. Bei Propan werden, bezogen auf eingeführte Olefine, von den eingeführten Olefinen 126 % Benzol, bei Äthan und Butan 159 % Benzol erhalten. Bei Propan tritt in der 2. Stufe Methanbildung auf, ein Zeichen dafür, dass dann auch neben der Polymerisation Spaltung stattfindet. Über das Polymerbenzol geben folgende Zahlen Auskunft; und zwar Polymerbenzol bis 200°:

Bei :	O. Z.	Jodsahl
Äthan	70	157
Propan	75	142
Butan + 26% Propan	76	122

Bis 100° sieden 53 - 57 %.

Über Versuche, die bei Phillippe im Jahre 1926 in ähnlicher Weise wie die Winkler-Häuber'schen Versuche ausgeführt worden sind,

berichtet Frey. (Veröffentlicht in: Ind. Engineer. Chem 1938)  
(vergl. Abb. 6)

Butan wurde in durch Strahlungswärme auf 800° erhitzte Rohrschlangen aus einem Stahl mit 18 % Chrom und 8 % Nickel - Rohr  $\varnothing$  90 mm, Länge 60 m - geleitet, Druck 1,5 Atm, Verweilzeit 1 Sek. Bei durchschnittlich 43 % Olefingehalt im Endgas nach 7 Tagen kaum C-Abscheidung.

In dem anschließenden Kammerofen wurde bei 850-900° (?) polymerisiert, durch exotherme Reaktion fand eine Temperatur-Erhöhung um 80-100° statt. Bezogen auf C<sub>4</sub> wurden 17 Gew.-% Aromaten erhalten. Das Verfahren diente zur Herstellung von Benzol und Toluol (in 3 Berichten der Standard Oil of Indiana - (Referat Vorhees) - sind systematische Untersuchungen mit Äthylen, Propylen, Butylen bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten enthalten, bei 500° - 70 Atm. Bei Äthylen wurden 81 % Polymerprodukt mit 80 % Benzol gewonnen, bei 810 Atm. sind 50% höhersiedende Produkte im Polymerisat).

Beim Einstufenprozess der Indiana ergab Butan folgende Zahlen:

Temperatur °C	520	525
Druck atm.	170	190
Verweilzeit Minuten	2,4	1,3
Gewichts-% Benzol	6,5	17,8 <sup>*)</sup>
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	13	11
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	9	20
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	8	8
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	31	23
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	7	5
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	25	12

\*) Bei mehr als 17 Gewichts-% Benzol im Anfall entsteht viel Koks und Teer. In der C<sub>6</sub>-Fraktion ist kein Benzol enthalten.

Bei der Gesamt-Reaktion spielt die Alkylierung eine grosse Rolle. Aus Butan und Propylen entsteht Heptan, aus Butan und Äthylen Hexan. Aus einem Gemisch von Butan + Äthylen 93 : 7 wurde bei 490° - 144 atm. bei 2,3 Minuten Verweilzeit viel Hexan erhalten.

Sweeney referiert über ähnliche Versuche bei Kellogg Co. (Baton Rouge). (Die wichtigsten Versuche über dieses Polycoc-Verfahren sind in den Kellogg-Berichten B5, 24, 27 und 28 enthalten. Im Kellogg Bericht B22 sind eingehende Untersuchungen über Zusammensetzung von Polycoc-Benzol aus Butan mitgeteilt, 6 weitere Berichte befassen sich mit verschiedenen Ausgangsmaterialien. Abbildung 7 in der Anlage gibt eine Darstellung einer solchen Anlage von 2000 Tonnen Benzol pro Tag).

Um die Ausbeute und Güte des Benzins zu verbessern, erfolgt dort eine sehr sorgfältige Trennung von Normalbutan und Isobutan. Vom Normalbutan wird möglichst viel in das Benzol gepackt, während das Isobutan auf Polymerbenzol verarbeitet wird. Bei Propan wurde mit 12 % Umsatz zu Benzol, bei Butan mit 16 % Umsatz gearbeitet. Bei einem Gas, das neben 38 % Methan, 21 % Äthan und 25 % Propan noch 4 % Äthylen, 5 % Propylen und 4 % Butylen enthielt, wurden 20 % Umsatz erzielt. Die Ausbeute an Benzol wächst mit steigendem Umsatz:

	Umsatz	Ausbeute
Propan	6-12	50-55
Isobutan	10-15	58-63
Normalbutan	12-18	60-65

Hard weist darauf hin, dass insbesondere hinsichtlich der Apparate-Konstruktionen eine riesige Entwicklung bereits geleistet worden ist (Öfen, Kolonnen, Wärmeaustauscher usw.)  
 Als Reaktionsöfen werden grosse Kammern mit Heizschlangen benutzt, deren Konstruktion in Abbildung 8 angedeutet ist.

### Katalytische Dehydrierung.

Referat Baumann: Katalytische Dehydrierung von Isobutan mit Chromoxyd-Kontakten.

Es wurden folgende Versuchsbedingungen als günstig gefunden:

575 - 600° C, Normaler Druck 130 Vol. Gas/  
 Vol. Kontakt/Std.

aber ohne Wasserdampf und ohne Sauerstoffzusatz.

Als Aktivatoren sind insbesondere Chloride geeignet. Am besten haben sich 5 % Barium-Chlorid, bezogen auf Gesamtoxidation, (bei 50-stündigen Betrieb wurden im Durchschnitt 25/28 % Durchsatz erzielt) bewährt. Der Kontakt hat eine grosse Selektivität. Die Ausbeute an Isobutan <sup>gasen</sup> beträgt 85-90%, dagegen nur 10-15 % Methan und Propan. Die Lebensdauer kann durch Verdünnungsmittel verlängert werden, von denen Zinkoxyd, Aluminiumoxyd, Titanhydroxyd ~~Titanhydroxyd und Cerhydroxyd~~ ~~und Cerhydroxyd~~ geeignet sind.

Ein besonders guter Kontakt, bestehend aus 1 Mol ZnO, <sup>die</sup> 1/2 Mol ~~Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~~ ~~und~~ 5 % BaCl<sub>2</sub>. Bei einer Laufzeit von 660 Stunden ohne Regeneration wurde pro Ltr. Kontakt 37,8 kg Butylen erhalten, entsprechend einer Leistung von 0,057 im Mittel über 660 Stunden. Die Ausbeute fällt im Laufe dieser Zeit von 90 auf 70, hauptsächlich weil die Selektivität nachlässt. Die Temperatur muss dabei von 550 auf 620° erhöht werden. Der Kontakt kann in 24 Stunden = 5 % der Laufzeit mit 5 Teilen Wasserdampf und 1 Teil Luft regeneriert werden, bei



2000 Ltr. Gas/Ltr. Kontakt/Stunde bei 500°. Die Katalysatoren behalten dabei ihre Festigkeit; chloridfreie Kontakte zerfallen, Die ursprüngliche Leistung wird durch die Regeneration wieder annähernd erreicht, die Lebensdauer fällt aber nach 4 Regenerationen auf die Hälfte zurück.

Als Gefäße-Material haben sich auch hier am besten PP30 und P 219 ( Stahl mit 35 % Chrom ) bewährt. Schamotte und Asbestzement sind als Gefäßmaterial unbrauchbar.

Referat Baumann: Katalytische Dehydrierung von Isobutan mit Aktiv-Kohle-Kontakten.

Optimaler Durchsatz 300 Ltr. Gas/Ltr. Kontakt/Stunde, Reaktionstemperatur 575°, maximal 610°, Umsatz ca. 20 %, Selektivität ca. 90 %, Leistung 0,114/kg Isobutan/Ltr. Kontakt/Stunde. Bei hohem Umsatz Olefinleistung besser, bei kleinem Umsatz Gesamtleistung besser. Der Kontakt besteht aus P-Kohle ( <sup>Fürnkohlen</sup> Braunkohlen-Grude ? ). HCl-Vorbehandlung ist ungünstig, imprägnieren mit Aluminium-Nitrat oder Eisennitrat hat keinen Einfluss.

Bei den Grossversuchen wird die Aktiv-Kohle kontinuierlich durch den Ofen geschleust. Bei 600 Ltr. Kontaktraum werden pro Tag 12 Ltr. Kontakt erneuert. - Skissen der Grossapparatur Nr. 9, 10, 11:

Referat Conrad: Dehydrierung von Propan an Aktiv-Kohle.

	Anfang	Ende
Tage	0	60
Temperatur °C	585-560	630-655
Ausbeute %	86	60
Leistung kg/Ltr./h	0,086	0,065

Die Temperatur wurde so vorgefahren, dass die Propylen-Konzentration während der ganzen Versuchsdauer mit 8 % konstant blieb. Wenn das Verhältnis von Propylen zu Äthylen auf 4 : 1 gestiegen war, wurde der Versuch abgebrochen.

Es wurde mit 2 1/2 Ltr. Kontakt + 1 l obm stündlichem Gasdurchgang 90 Tage gefahren.

Apparatur vergl. Abbildung 12. Der Kohleverbrauch betrug pro kg Propylen 61 - 100 gr.

Referat Pray: Dehydrierung von Isobutan an Chromkontakten.

Herstellung des Chromkontaktes: Chrom-Nitrat in wässriger Lösung mit  $NH_3$  gefällt, gewaschen, zu Gel getrocknet, auf 1 mm gekörnt. Um aktive Kontakte zu erhalten, muss zunächst unterhalb  $50^\circ C$  getrocknet werden und dann erst etwa einen Tag lang bei  $150^\circ C$  solange, bis Chromsäure gebildet wird. Am besten sind Chromoxydkontakte mit 5 % Chromsäure, um dunkelgrüne, glasige Gels zu erhalten, die am wirksamsten sind, ~~was~~ nach dem Fällen mit Ammoniak mit wenig Salzsäure bei ~~250~~ ( $150^\circ F$ ?) peptisiert, ~~ist~~. Anschließend wird bei  $180-250^\circ$  im Wasserstoffstrom reduziert, <sup>in 1. Ltr.</sup> auf  $800^\circ$  erhitzt, wodurch die Kontakte dauerhafter werden. Durch Zufügen von 40 % anderer Oxide, z. B. Zirkon oder Aluminium (gemeinsame Fällung) wird die Reduktionstemperatur herabgesetzt. Man erhält so Katalysatoren, die bis  $650^\circ C$  brauchbar sind. Bei einem 60-Stunden-Cyclus und einer Anfahrtemperatur von  $450^\circ$ , Endtemperatur  $610^\circ$ , 2500 Ltr. Gas/Ltr. Kontakt/Stunde wurden durchschnittlich 17 % Umsatz erreicht, das Regenerieren des Katalysators erfolgt bei maximal  $575^\circ$  mit Luft, die evtl. mit Stickstoff verdünnt ist, um eine Temperaturerhöhung um mehr als  $75^\circ$  zu vermeiden. Nach dieser oxydierenden Behandlung wird wieder bei niedriger Temperatur mit Wasserstoff reduziert, auch Brenngase sind dazu brauchbar.

Die Endgasszusammensetzung bei 2 Versuchen mit Isobutan ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen; die Zahlen der Spalte I sind mit einem frischen Kontakt gewonnen, die Zahlen der Spalte II mit einem Kontakt, der 1500 Stunden in Betrieb war und nach je 60 Stunden in etwa 10 Stunden regeneriert worden war. Bei höherer Temperatur fällt die Aktivität des Katalysators stark ab.

Tabelle, s. Seite -15 -

	I	II
Temperatur °C	532	500
Ltr. Gas/Ltr. Kat./Std.	2000	2000
H <sub>2</sub>	27,1	14,9
CH <sub>4</sub>	3,0	2,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,03	0,01
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,05	0,02
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,63	0,03
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,0	0,0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	23,4	14,9
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	44,2	68,8
C <sub>5</sub> +	0,06	6,4

Die Versuche sind in kleinem Maßstab mit 5.000 Kontakt in 6 mm Pyrexglasrohr ausgeführt worden. ( In den Berichten der Polyco ist außer zahlreichen Chromkontakten mit und ohne Zusätzen auch die einschlägige Literatur besprochen.)

Referat Ward: Denykierung von Normalbutan mit verschiedenen Chromkontakten, Kellogg-Vergleichsversuche mit Philipps.

Besonders geeignet erwies sich folgende Kontaktherstellung: Reduktion des Chromoxyd-Gels mit Alkohol, Trocknen des grünschwarzen Gels zuerst bei 110°, dann 5 Stunden bei 300°, dann schnelles Erhitzen auf Rotglut, -10 Stunden- dadurch wird der Kontakt hitzebeständig. Bei kurzen, 5 Stundemeylen, sind die Katalysatoren mit Luft bei 450° leicht regenerierbar. Temperaturerhöhung bei der Regeneration 150°. Bericht I/1, 8.9.37. P.C. Keith jr. XIX.

### Gasreversion.

Die verschiedenen Referate über Gasreversion haben im wesentlichen nichts Neues gebracht. Es wurde hauptsächlich über die uns bereits bekannten Berichte der Kellogg referiert. Über einige apparativen Einzelheiten, <sup>die</sup> besonders in Zusammenhang mit der geplanten Leuna-Gasreversion-Anlage von Interesse sind, wird gesondert berichtet.

Katalytische Alkylierung.

Referat Vorhees: Katalytische Alkylierung und Polymerisation mit Borfluorid.

Isobutan und Iso-Butylen werden mit Borfluorid gemischt und in einem mit Raschigringen gefüllten Turm geführt, wobei Alkylierung stattfindet.

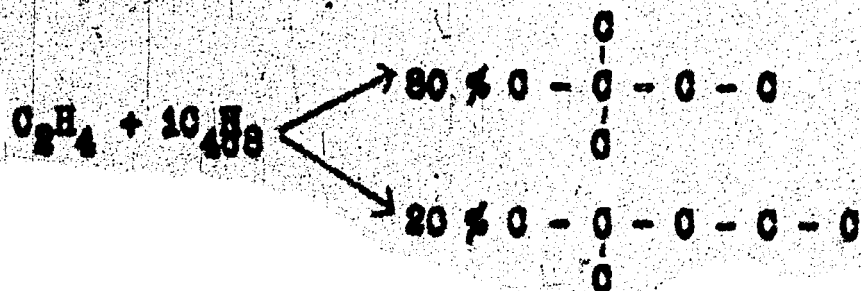
Mit einem Natrium-Aluminium-Oxide-Katalysator wurden bei 70 Atm. und 505°C mit 5-10% Katalysator 85-92% flüssiges Produkt erhalten, mit einer Oktanzahl von 85. Iso-Butan und Propylen oder Äthylen gibt zwar bessere Ausbeuten an Bensen, aber schlechtere Klopfwerte.

Referat Frey-Phillipps: Thermische Alkylierung.

Frey arbeitet mit niedrigen Olefin-Konzentrationen, damit die Polymerisation unterdrückt wird und im wesentlichen Alkylierung stattfindet. Er arbeitet mit den in Abb. 13 und 14 dargestellten Apparaturen und erhält z- B. aus einem Gemisch von 9 Teilen Äthylen und 91 Teilen Propylen bei 300 Atm., 505°C und 4,1 Minuten Verweilzeit ein Produkt, bestehend aus:

$C_5H_{10}$	2,6 %	
$C_5H_{12}$	71,9 %	davon 2/3 Iso und 1/3 Normal
$C_6H_{12}$	2 %	
$C_6H_{14}$	7,3 %	
$C_7H_{14}$	1,8 %	
$C_7H_{16}$	10,1 %	
$C_8 +$	4,5 %	

Die Reaktion verläuft also im wesentlichen nach der Formel:



-1

Das mit 80 % Ausbeute anfallende Iso-Hexan hat eine Oktanzahl von 97, mit Pb Oktanzahl 107.

In einem der überreichten Berichte sind sämtliche thermodynamischen Daten für die Alkylierung berechnet.

Ein neuer Bericht Überkatalytische Dehydrierung wird demnächst fertig.

gez. Peters.



Abb. 1

# Apparatur für katalyt. Polymerisation mit A Kohle, Phosphorsäure, Oppau.

208  
208

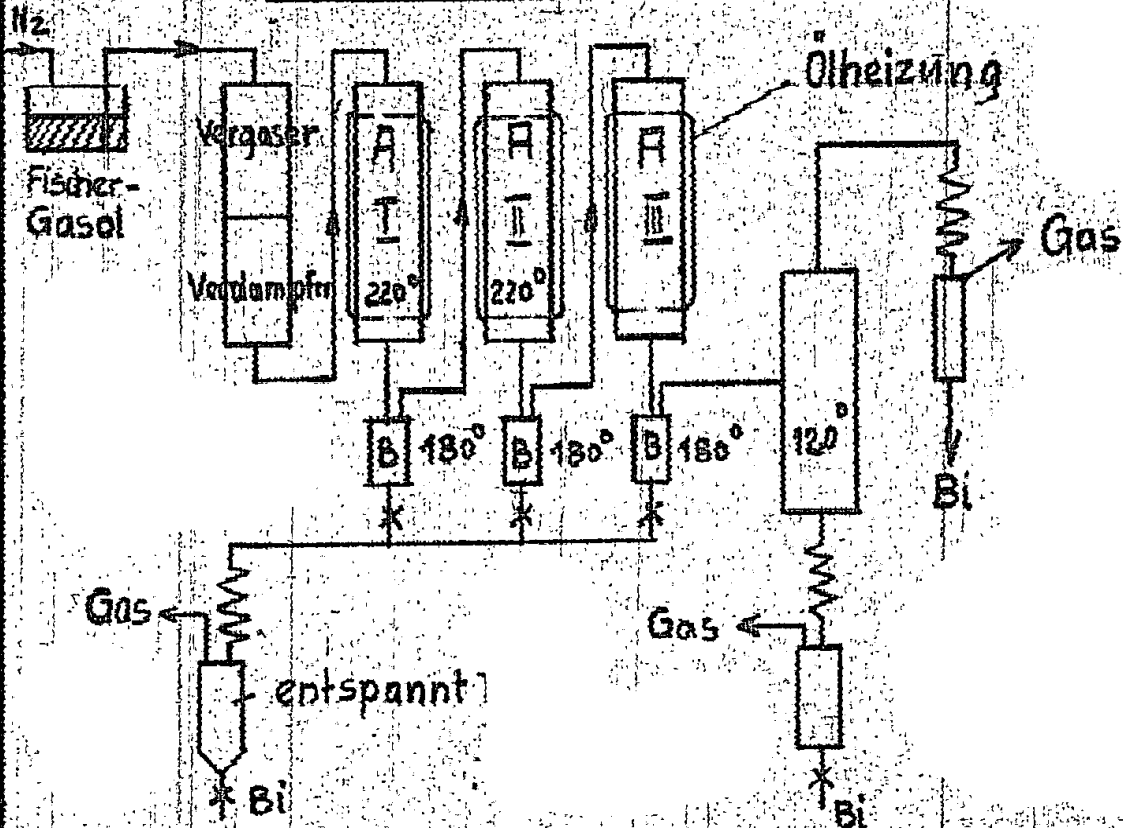
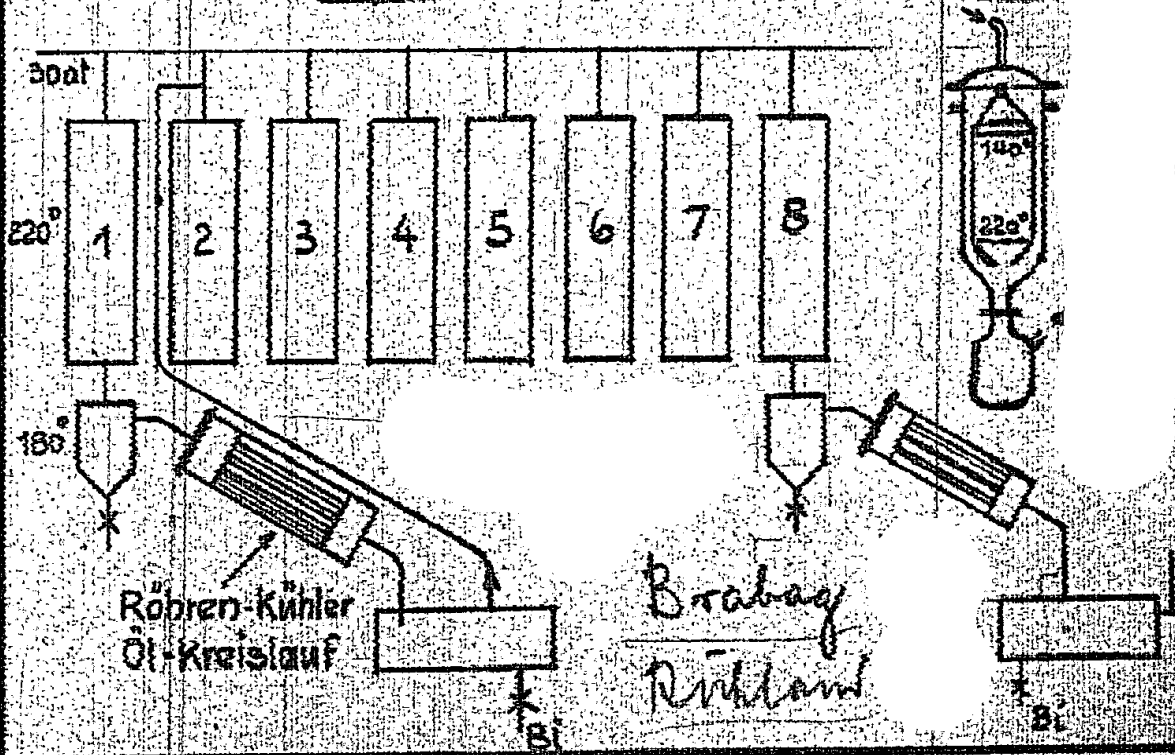


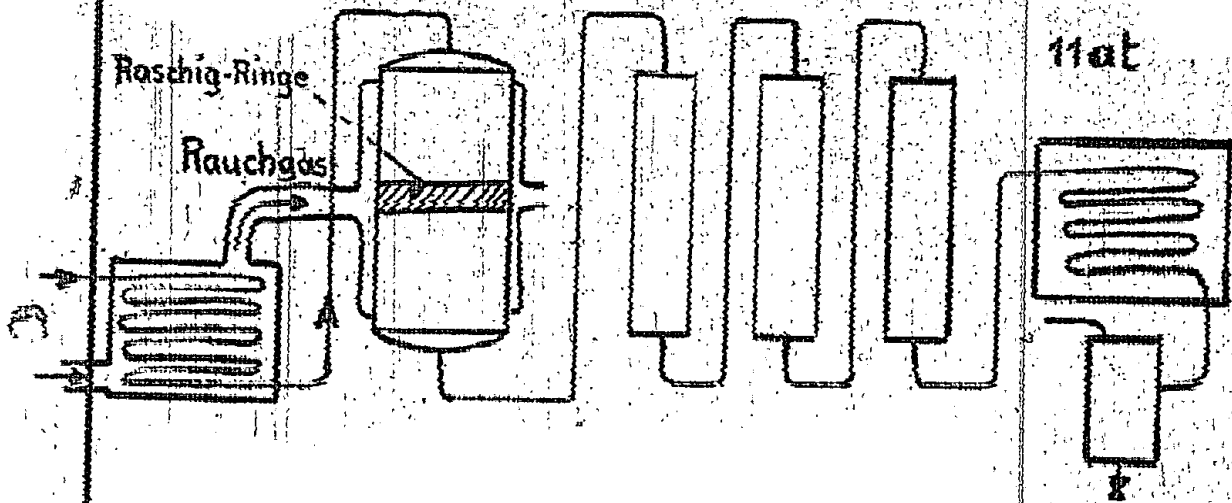
Abb. 2

# Geplante Großapparatur

Abb. 3

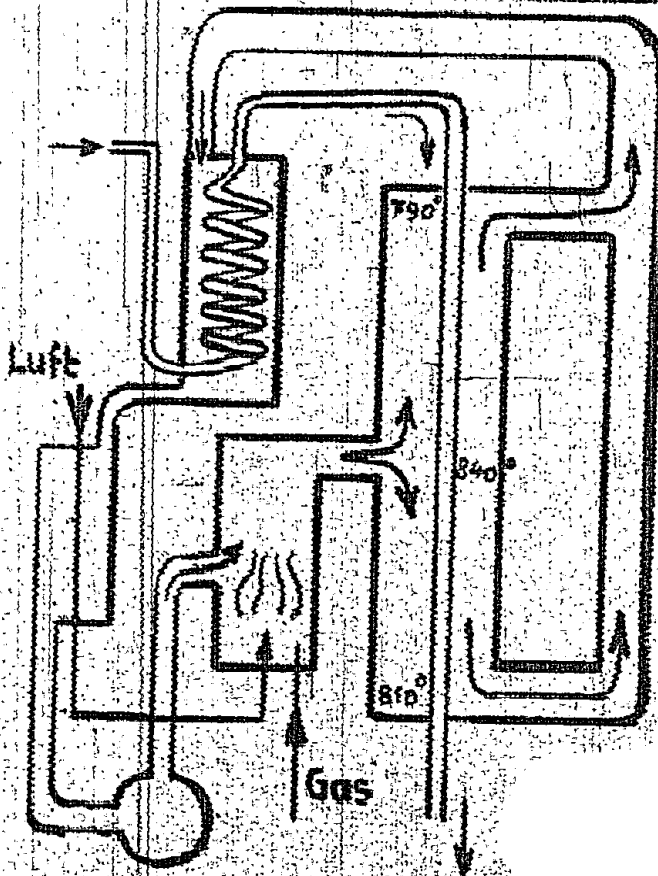


Polymerisationsanlage der Texas Co  
mit Universal Oil-Kontakt.



Winkler-Häuber  
Versuchs-Anlage

für thermisches Spalten  
von Propan  
im FF 30 Rohr  
mit Wälzgas-Heizung



2 Stufenprozess zur Herstellung von Polymerbenzin

Abb. 6

224

aus Butan-Phillips.

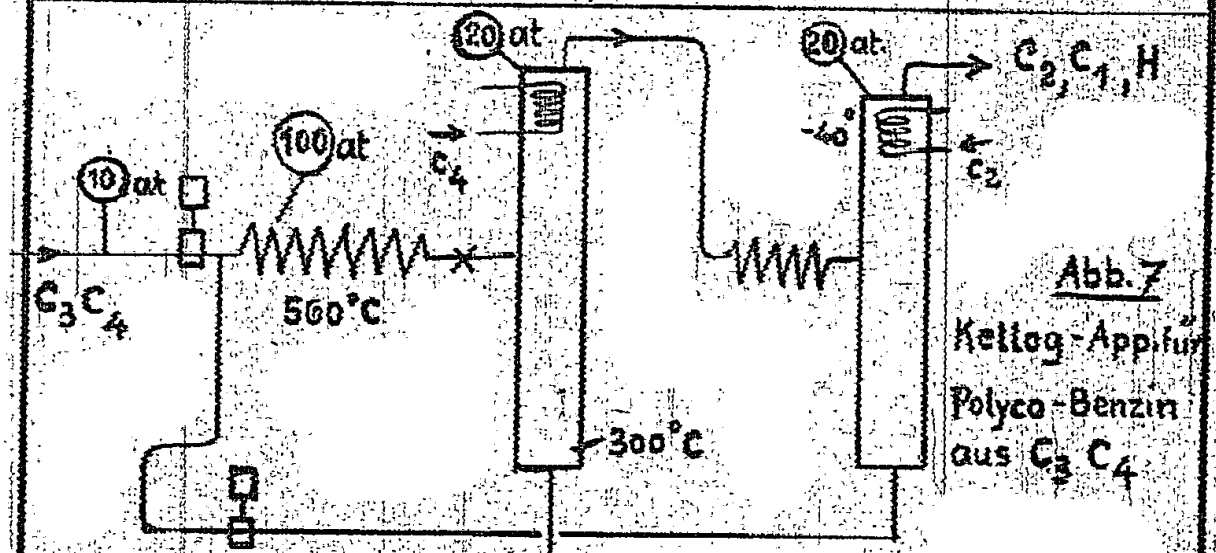
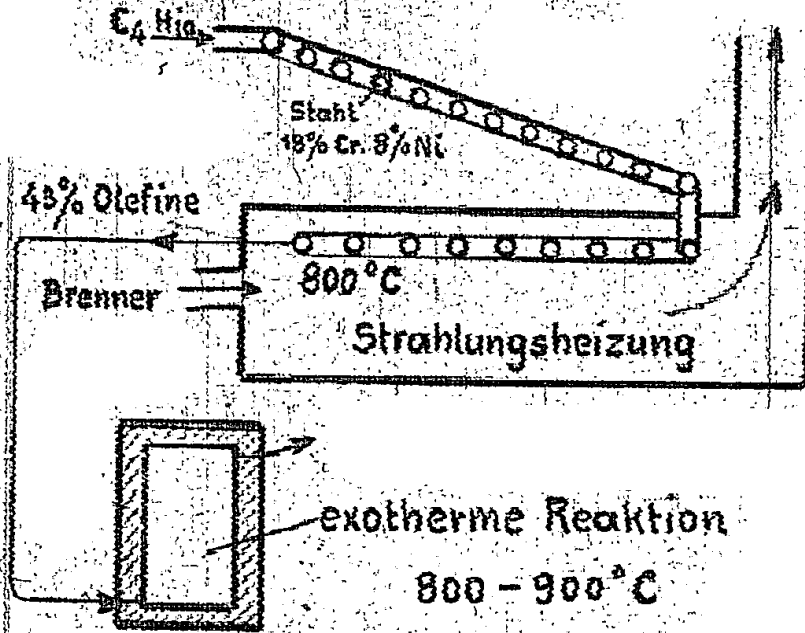
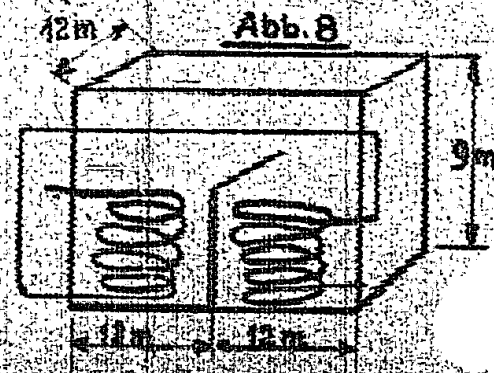


Abb. 7

Kettog-Apparatur  
Polyco-Benzin  
aus  $C_3 C_4$



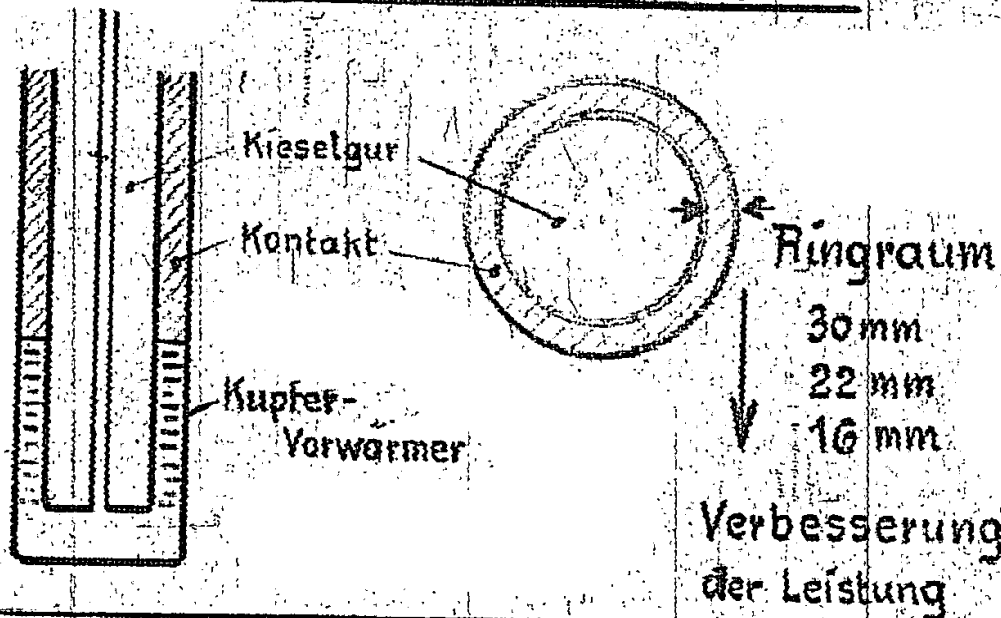
Stabilisiertes Benzin

# Apparat für katalytische Dehydrierung

mit A Kohle Kontakt. Leuna.

Abb. 9

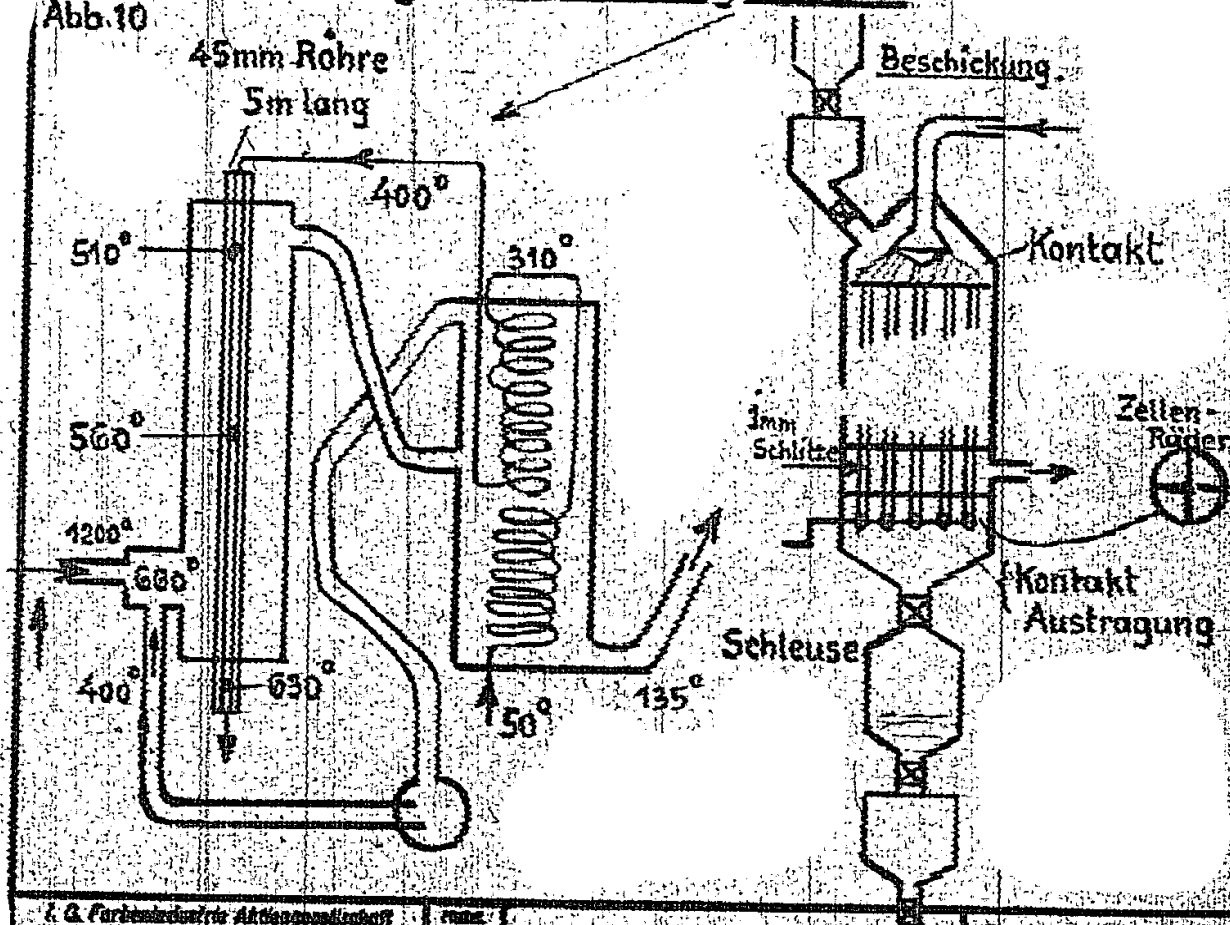
225



# Röhrenbündelofen mit bewegtem Kontakt für katalyt. Dehydrierung. Leuna.

Abb. 11

Abb. 10



Apparat für katalyt. Dehydrierung von Propan  
mit A-Kohle. (Conrad, Oppau)

Abb. 12

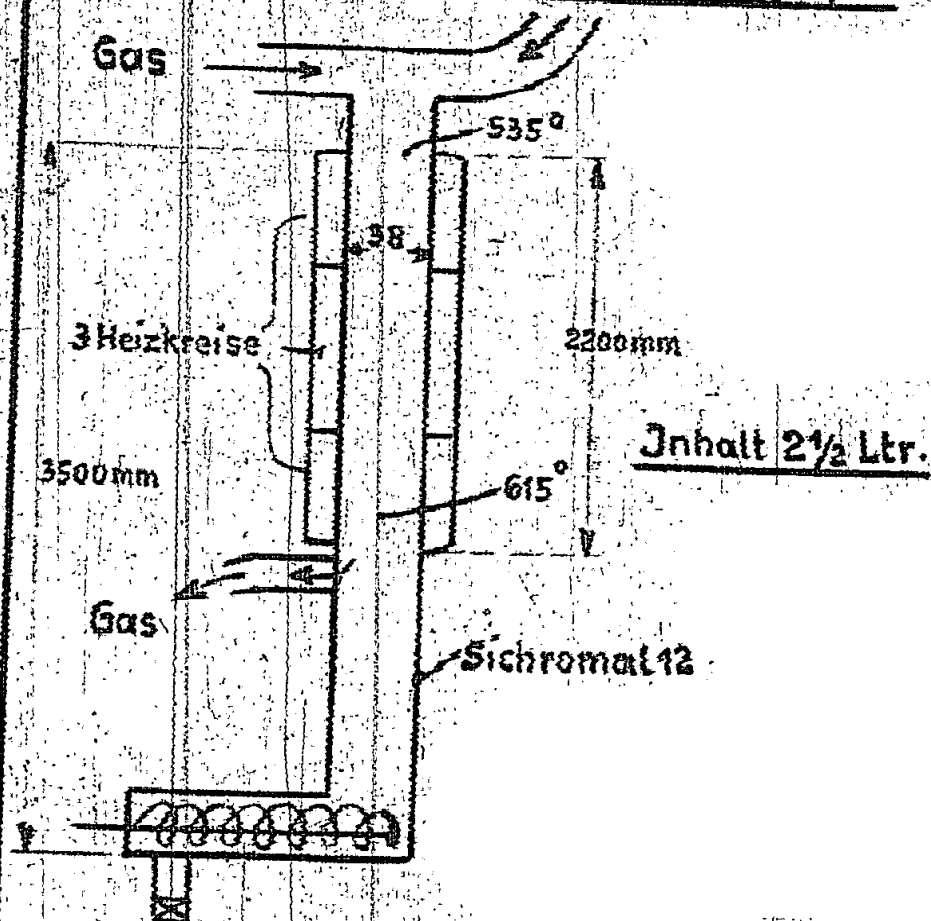


Abb. 13 Apparat Frey therm. Alkylierung

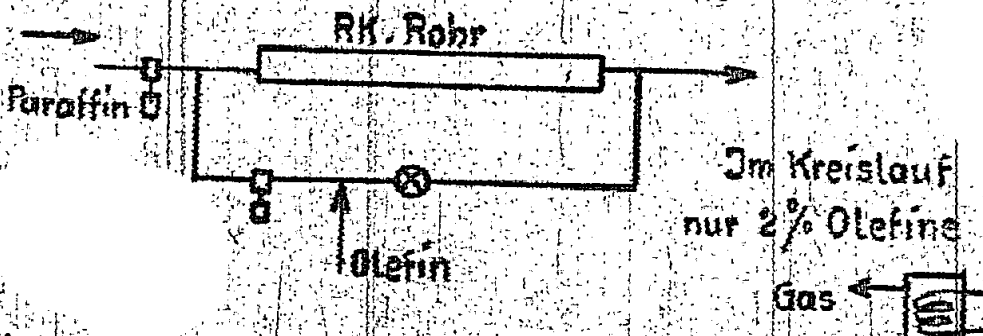


Abb. 14

