

700000154

Geheim!

BAG Target

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.

2463 - O/4. C3

Exemplar Nr. 11

Herrn Dr. Klassen z. H. W
 " Dr. Schütz z. H. W
 " Dr. Saunich zum Verbleib für Ihre Gruppe!

PROTOKOLL

der

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

Herrn Dr. Bertram W. W
 " Dr. Linke W.
 " Dr. Vogel W. 8.5.43.
 Zuz. an Dr. Blümel

Themen:

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

ABTEILUNG MINERALÖL

Berlin, August 1942

~~Bitte zurück an
 Vorzimmer
 Dr. Wietzel~~

700000155

BAG Target

2403 - 0/4.03

Anwesenheitsliste

Leuna

Oppau

Hochdruckversuche

Abt. Mineralöl

Herold
Käding
Kaufmann
Nowotny
Pohl
Weidmann

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

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

Ringer
Schellmann

Inhaltsverzeichnis

Vornotiz zum Protokoll	Seite 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 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	" 14
Isobutan + Polymerisat aus Fischer-Gasol	" 14
Isobutan + Butylen in Anwesenheit von n-Butan	" 15
Alkylierung von Isobutan + Propylen mit Borfluorid-Flußsäure-Katalysator (Oppau)	" 16
Alkylierung nach dem Kreislaufverfahren (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 17
Alkylierung von Benzol (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 18
Polymerbenzin (Oppau)	" 18

- 1 -

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 Isobutylen und Normalbutylen 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 Nm³/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° ein und am Rohrbündelende mit 615-630° 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% Cr₂O₃ und 2% K₂O. 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 cm³ 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 α - und β -Butylengehaltes des bei der Dehydrierung erhaltenen Butylens wurde aus dem Dehydriergas nach Abtreiben der niedrigsiedenden Anteile das Butylen mit AgNO₃ ausgewaschen. Die Siedeanalyse des nunmehr reinen Butylens ergab in einer Tieftemperaturkolonne nach Koch und Hilberath 43% α - und 57% β -Butylen. Diese Zusammensetzung des Dehydrier-Butylens erwies sich unabhängig von der Dehydriertemperatur. Diese Werte stimmen mit den aus den theoretischen Gleichgewichten errechneten ungefähr überein.

- 5 -

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. Absprachgemäß 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 ^o auf 580 ^o C ansteigend
Fahrperiode	5 Std.

700000162

- 6 -

ergab über 4 Fahrperioden folgende Mittelwerte:

Kontakt	Festigkeit +) kg	Schüttgew. gr/l	%C ₄ H ₈ im Abgas	Umsatz Vol. % C ₄ H ₈ bzw. auf Einsatz C ₄ H ₁₀	% C auf Kontakt bzw. auf erhaltenes C ₄ H ₈
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 ⁺⁺⁾	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.

+)
+) Druckfestigkeit ist kein Maßstab für Schleusfestigkeit.

++) 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 V₂A. 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 cm^3 Ofen mit Außenbeheizung ohne Gasumwälzung erhalten wurden, angegeben sind.

	<u>Mit Gasumwälzung</u>	<u>Ohne Gasumwälzung</u>
Ofengröße 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 700000165
Target
2403 - 0/4.03

- 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 AgNO₃-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- β -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) AgNO₃-Lösung wurde bei einer Temperatur von 0 bis -3°C, die als optimale Arbeitstemperatur festgestellt wurde, möglichst intensiv mit den Kohlenwasserstoffen in einem Rührbehälter (1000 ccm Inhalt) vermischt, und zwar im Verhältnis AgNO₃-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 halbertechnische 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 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 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 AlCl_3 verwendet, das gegenüber dem eisenfreien wesentlich aktiver ist. Versetzungen durch 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 würde 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 + n-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 ₄₌ : iC ₄	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
60-110°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 ₉ und höher) 10		

Laboratoriumsversuche

Isobutan + α-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 -

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

Isobutan + Diisobutylene

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

Isobutan + Propylenpolymerisat

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

700000170

- 14 -

Olefinkomponente mitaufgeführt.

	<u>Olefinkomponente</u>	
	<u>C₃=</u>	<u>C₃= Polymerisat</u>
Versuchsbedingungen:		
Temperatur ^{°C}	+ 27	+ 27
H ₂ SO ₄ -Konzentration %	96	96
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,17	0,17
Verhältnis Olefin:iC ₄	1:10	1:17
Ausbeuten:		
Rohalkylat % bzg.auf Olefin	244	168
Reinalkylat(bis 185 ^{°C}) % bzg.auf Rohalkylat	97	84
Eigenschaften des Reinalkylats:		
M.O.Z.	89	78,5
Siedekurve	%	%
bis 90 ^{°C}	40	4,5
90-98 ^{°C}	31	1,5
98-120 ^{°C}	15	33
120-185 ^{°C}	11(Siede- ende 186 [°])	46
185-250 ^{°C}		10

Alkylierung von Propylenpolymerisat bei niedriger Temperatur ergibt eine höhere M.O.Z. des Reinalkylats (~~M.O.Z. 84,5 bei Alkylierungstemperatur +8^{°C}~~).

Isobutan + Polymerisat aus Fischer-Gasol

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

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

-15-

- 15 -

Siedekurve	%
bis 98°C	12
98-120°C	39
120-185°C	35
185-256°C	11
Raman-Analyse	
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 ₉ und höher)	35

Isobutan + *n*-Butylen in Anwesenheit von *n*-Butan

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

Vers. Nr.	Zusammensetzung des Eingangsgases			Ausbeuten		M.O.Z. des Reinalkylat (bis 185°C)
	% -C ₄ =	% iC ₄	% nC ₄	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 Versuchsanordnung 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 Eigendruck von unten durch ein Kupfersieb in den Autoklav ein, passierte die stark gerührte, auf Raumtemperatur gehaltene Katalysatorlösung und wurde oben durch ein Überlaufrohr abgezogen, 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 abgetrennt. Die Katalysatorlösung, aus der zunächst die festen Abscheidungen 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 folgenden Versuch Verwendung zu finden. Die erhaltenen Rohalkylate wurden stabilisiert und anschließend gewaschen und getrocknet.~~

Während 5 Versuchsreihen der beschriebenen Art wurde ein Abklingen der Katalysatorwirkung nicht festgestellt.

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

BAG Targt

2403 - U/4. U3

- 17 -

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 Gesamtolefin

oder 181% bezogen auf umgesetztes Gesamtolefin.

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

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 Lautgewäsche in einer Kolonne (7) in Isobutan und Alkylat getrennt. Das Alkylat wird durch Ventil (13) entfernt, das Isobutan durch Leitung (8) entweder mit der Rückschwefelsäure 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 geregelt 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 abgeführt 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 verschiedenen 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-Hochdruckkontakt fließt bei der Polymerisation Phosphorsäure ab, die durch Nichtbeachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen zu

Fig. 1

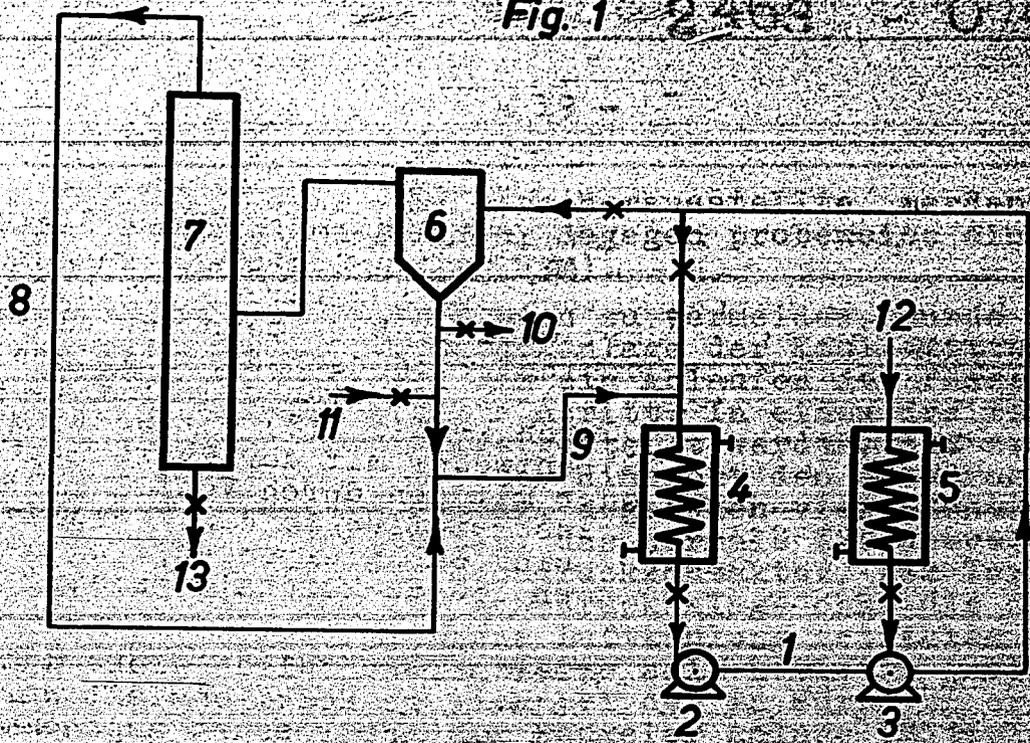
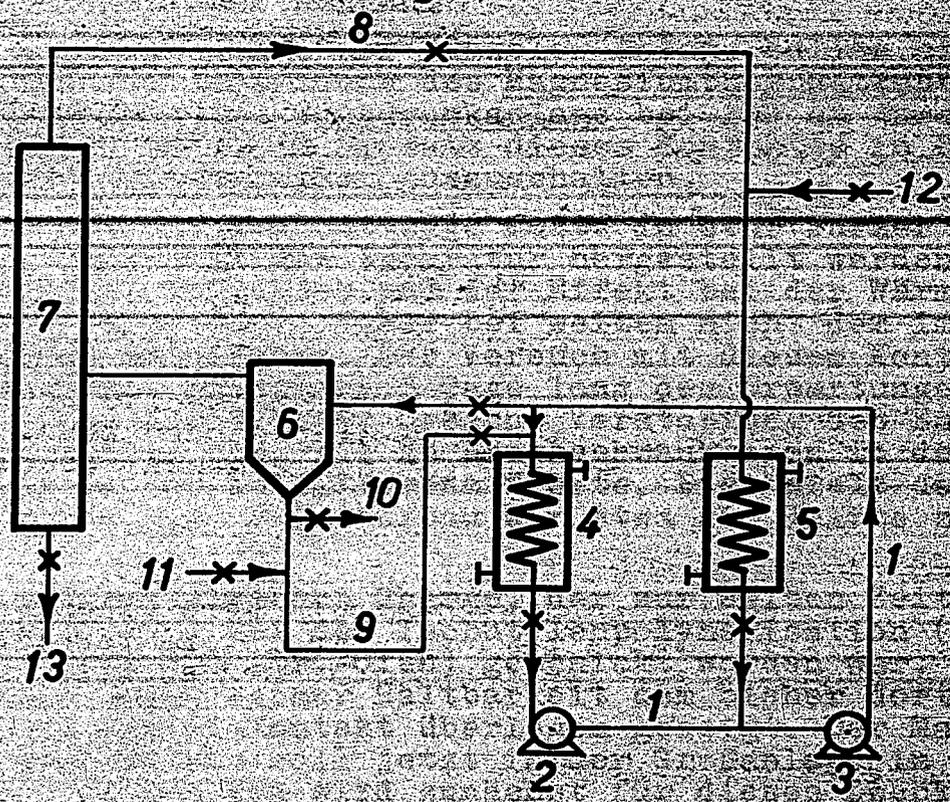


Fig. 2



Alkylierung nach dem Kreislaufverfahren

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 Abfließen 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 Polymerbenzolanlagen 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 Isobutylpolymerisation (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.,

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 B₄-Flugkraftstoff verglichen, der allerdings, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, gegenüber den hydrierten Polymerbenzinen einen anderen Siedepunkt aufweist.

	Hydriertes Polymerbenzin	B ₄ -Kraftstoff
Siedeverhalten	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 B₄-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 Benzinen 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 B₄-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 B₄-Mischung.

Bei Zusatz von 20% Benzol zum Hochdruckpolymerisat fällt die Überladekurve noch ungefähr mit der entsprechenden B₄-Mischung zusammen, bei 40% Benzolzusatz liegt sie bereits (~1 at) über der entsprechenden B₄-Kurve. Diese Versuche waren orientierender Art. Es ist beabsichtigt, im B.M.W.-Flugmotor die Ergebnisse nachzuprüfen.