

Gasverarbeitung

Vertraulich

Wiel

Abteilung Mineralöl

351774

P R O T O K O L L

3049

der

KOHLWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER

GASVERARBEITUNG

im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Jan. 41

9

eing: 17. MRZ 1941

Exemplar Nr. 2

P R O T O K O L L

d e r

KOHLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER GASVERARBEITUNG
im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Januar 1941

Themen:

Katalytische Dehydrierung

Alkylierung

Säurepolymerisation

- Isomerisierung

Polymerbenzin

Hofeditz, Büro Sparte I
Oppau, Februar 1941.

INHALTSVERZEICHNIS

		<u>Seite</u>
Katalytische Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen		2-16
Isobutan	Laborversuche Leuna	3
"	Halbtechn. Versuche Leuna	5
n-Butan	Laborversuche Leuna	4
"	Halbtechn. Versuche Leuna	7
"	Laborversuche Oppau	8
"	Kleintechn. Versuche Oppau	8
Iso- + n-Butan	Laborversuche Leuna	4
Propan	Laborversuche Leuna	5
"	Laborversuche Oppau	8
Kontaktregeneration Halbtechn. Versuche Leuna		6
Zusammenarbeit Leuna-Oppau auf dem Kontaktgebiet		9
Dehydrierung mittels Chlor		10
Katalytische Dehydrierung in USA		11
<hr/> Alkylierung mittels Schwefelsäure		<hr/> 17-32
n-Butylen	Versuche Leuna	19
"	Versuche Oppau	22
"	Versuche in USA	27
Isobutylen	Versuche Oppau	30
Propylen	Versuche Oppau	29
Krackbenzin	Versuche in USA	17
Polymerbenzin	Versuche in USA	32
Triisobutylen	Versuche Leuna	31
n-Oktylen	Versuche Leuna	32
Kreislaufapparatur für Benzolalkylierung		27

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
Alkylierung mittels Borfluorid	34-38
Propylen Versuche Oppau	34
Äthylen Versuche Oppau	36
Olefinkonzentrierung	39
Schwefelsäureregeneration	40
<u>Säurepolymerisation in USA</u>	<u>40-45</u>
Cold Acid Prozess	40
Hot Acid Prozess	42
Isomerisierung	46-49
Versuche Oppau	46
Versuche Leuna	47
<u> Versuche in USA</u>	<u>47</u>
Polymerbenzin	50

Dr. Hz/LM
(Januar 1941)

KOHLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER GASVERARBEITUNG
im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Januar 1941

-
- Anwesend: Von Leuna: U.a. die Herren Herold, Hill, Keinke, Kolb, Kühn, Nowotny, Pohl, Strätz
- Von Oppau: Die Herren Wietzel, Winkler, Blümel, Conrad (1. Tag), Jannek, Hantge, Häuber, Helms, Kuhn, Pip, Schütze
- Von Hochdruck-Versuchen, Lu: Die Herren Bähr, Nonnenmacher, Peters
- Von Büro Sparte I: Die Herren Ringer, Hofeditz, Schellmann.
-

Von den Verfahren zur Herstellung flüssiger Treibstoffe aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind im Hinblick auf den derzeitigen Bedarf sowie auf die auch in Zukunft voraussichtlich zu erwartende steigende Nachfrage nach hoch-oktanzahligen Treibstoffen diejenigen von besonderem Interesse, mit denen es möglich ist, die in Deutschland anfallenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe möglichst weitgehend in Treibstoffe von Isooktancharakter umzuwandeln.

Mit dem bisher für diesen Zweck in Deutschland vorgesehenen T 52-Verfahren kann man nur das Isobutan, das sind rund die Hälfte der bei der Benzin-Synthese insgesamt erzeugten Mengen C₄-Kohlenwasserstoffe in Isooktan umwandeln. Durch Anwendung des in Amerika bereits grosstechnisch betriebenen Alkylierungsverfahrens ist es dagegen möglich, auch das n-Butan für die Herstellung isooktanartiger Treibstoffe nutzbar zu machen, wodurch die Menge an Isooktan rund

verdoppelt werden kann.

Aus diesem Grunde plant Leuna zunächst in der eigenen Anlage von der T 52-Herstellung abzugehen und anstelle dessen eine Anlage zur Herstellung von Alkylat-Benzin zu errichten. Später sollen dann auch die anderen T 52-Anlagen in Deutschland auf Alkylierung umgestellt werden.

Herr Dr. Ringer hebt hervor, dass es im Interesse der beschleunigten Durchführung des Alkylierungsprojektes notwendig ist, die in Oppau und Leuna auf dem Gebiet der Alkylierung sowie der Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen erzielten Ergebnisse und Erfahrungen zusammenzufassen und die Gebiete in engem Erfahrungsaustausch gemeinsam weiter zu bearbeiten.

Die Besprechung beginnt mit den Berichten der Sachbearbeiter über die

KATALYTISCHE DEHYDRIERUNG

Bisher war bei den Arbeiten über katalytische Dehydrierung besonderes Gewicht ~~gelegt worden auf die Dehydrierung des Isobutans zum Isobutylen~~, dem Ausgangsprodukt für die T 52-Herstellung. Insoweit bleiben die Arbeiten über die Isobutan-Dehydrierung auch weiter von Interesse. Im Hinblick auf die Alkylierung dagegen ist es wichtig, die Dehydrier-Kontakte auch für die Verarbeitung des n-Butans dahin zu entwickeln, dass man bei guten Gesamtausbeuten möglichst hohe Umsätze je Durchgang erhält, da der Wirkungsgrad der Alkylierung mit steigender n-Butylen-Konzentration in der der Alkylierung zugeführten n-Butan - n-Butylen-Fraktion des Dehydrier-Abgases ansteigt.

DEHYDRIERUNGSVERSUCHE LEUNA

Herr Dr. Strätz berichtet über den Stand der Dehydrierungs-

arbeiten im Labor- und halbtechnischen Masstab.

A. Laboratoriumsergebnisse

1.) Dehydrierung von iC_4H_{10}

Während man früher für die Kontaktherstellung als Kontaktträger ein käufliches Tonerde-Hydrat der Industrie verwendete, wird die Tonerde jetzt durch Umfällung in eine hoch-aktive Form übergeführt. Die Kontaktentwicklung auf Basis dieser hoch-aktiven Tonerde-Hydrate führte zur Züchtung katalytisch hoch-aktiver Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte, die zu formfesten Kugeln verarbeitet werden konnten. Durch Variierung des Chromgehaltes, des Alkaligehaltes und der Glühtemperatur gelang es, einen aktiven Tonerdehydrat-Kontakt in Form fester Kugeln zu erhalten, der im Labor im Kurzversuch folgende Werte für iC_4H_{10} ergab:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-oden-länge h	Reaktionsgas		Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	% C	Abgetrennte C ₄ -Fraktion	
			% iC_4H_8	% Gesamt-olefine				iC_4H_{10}	iC_4H_8
1000	560	8	27,3	29,1	41	91	4	60	40
1000	580		28,3	30,1	43	91	6		

Über Dehydrierperioden von 1-2 Stunden wurden sogar Umsätze von 50. % erreicht (31-32 % iC_4H_8 im Reaktionsgas).

Bei Dauerversuchen im Labormasstab wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-oden-länge h	Lauf-zeit h	% Ge-samt-olefine im Gas	Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	R.Z.A. x)	% C a.d. C ₄ H ₁₀ Kon-takt Bildg.		Abge-trennte C ₄ -Fraktion	
								5,0	0,3	iC_4H_{10}	iC_4H_8
1000	520	8	200	25,4	34	90	0,765	5,0	0,3	66	37
	560	4		27,5	38	91	0,840			62	38

x) kg erzeugtes Butylen/ltr Kontakt p.h

2.) Dehydrierung von nC_4H_{10}

Die zur Dehydrierung von nC_4H_{10} benutzten Kontakte waren im wesentlichen die gleichen wie die bei der iC_4H_{10} -Dehydrierung.

Es wurden mit Kontakt 5530 folgende Ergebnisse erzielt: (Kurzversuch)

Bel. v/v/h	Temp. °C	Periodenlänge h	% Gesamtolefine im Gas	Umsatz %	Ausbeute Gew.-%	% C	% C_4H_{10} für C-Bildung
1000	550	8	23,1	30			
		4	24,8	33	92-93	7,0	0,4

Über Laufzeiten von einigen 100 Stunden können jedoch diese Werte nicht erhalten werden. In Dauerversuchen über 300 Stunden wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Periodenlänge h	% Gesamtolefine im Gas	Umsatz %	Ausbeute Gew.-%	R.Z.A.	% C	% iC_4H_{10} für C-Bildg.	Abgetrennte C_4 -Fraktion für nC_4H_{10} nC_4H_8	
1000	520	8	19,4	24,0	90	0,540	5		76	24
	580	4	20,6	26,0	91	0,590	6	0,3	74	26

3.) Dehydrierung von Mischbutan

Die Versuche mit Mischbutan ergaben sehr günstige Ergebnisse. Zur Untersuchung kamen dieselben Kontakte wie bei der i - und n - C_4H_{10} -Dehydrierung.

Gemische aus gleichen Teilen iC_4H_{10} und nC_4H_{10} wurden annähernd im gleichen Verhältnis dehydriert. Die Ausbeuten liegen bei 90 %.

In Dauerversuchen wurden bisher $iC_4H_{10} : nC_4H_{10}$ -Gemische im Verhältnis 75 : 25 und 50 : 50 studiert. Dabei wurden mit Kontakt 5530 folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri- oden- länge h	Lauf- zeit h	i : n Ein- gang	Um- satz %	Aus- beute Gew.- %	A u s g a n g s g a s			
							iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	iC_4H_8	nC_4H_8
1000	510	8	250	73,0/	27	90	56	20,8	17-18	7
	570	4		26,4	30					
1000	520	8	250	50/	25	88-90	39	37	10,5	12
	590	4		50	27					

4.) Dehydrierung von Propan

Die Propan-Dehydrierung wurde nur beiläufig studiert, um das Gesamtbild abzurunden. Kontakt 5530 setzte bei Bel. 1000 bei 575° über 140 Stunden Laufzeit:

in 8 Stundenperioden 22 % um und
in 4 Stundenperioden 33 % um.

Die Ausbeuten liegen um 90 %.

B. Halbtechnische Versuche

Isobutan

In der Versuchsanlage Me 52 ist seit 1.7.40 ein Röhrenbündelofen mit kontinuierlicher Kontaktförderung in Betrieb. Das Bündel besteht aus 16 Röhren von 52 mm \varnothing und 6 m Länge mit 170 ltr Kontakthalt. In der Produktionsanlage, die im Frühjahr 1941 in Betrieb genommen werden soll, finden die gleichen Bündel Verwendung.

Die Kontaktaustragung erfolgt durch 16 Schleuskammern, die über einen Zahnkranz laufen. Bei der Inbetriebnahme mussten an der Schleuse erst eine Reihe technischer Kinderkrankheiten beseitigt werden. Dann konnte in einer zweimonatlichen Betriebsperiode die Brauchbarkeit der Schleuse nachgewiesen werden. In dieser Zeit erfolgte das Durchwandern des Kontaktes durch den Ofen und die Ausstragung ohne wesentliche Störungen. Neuerdings traten bei der Aus-

Tragung wieder Schwierigkeiten auf, die vermutlich durch das nicht genügend harte Material der Schleuse bedingt sind.

Die Cu-Auskleidung der Sicromal-8-Rohre bewährte sich nicht und wurde durch S-Angriff zerstört. Dagegen wurden mit dem darunter liegenden Si-8 gute Erfahrungen gemacht. Dieses Material soll daher bei der Grossanlage Verwendung finden.

Als Schleuskontakt wurde der vorläufige Betriebskontakt 1850, sogen. "alter Kontakt" verwendet, der in 6 mm Kugeln hergestellt wird, die sich durch besondere Festigkeit auszeichnen. Die Schleusgeschwindigkeit wurde zwischen 40 und 80 ltr/h variiert, d.h. die Kontaktaufenthaltszeit lag zwischen 4 und 2 Stunden. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bei Bel.1000 wurden bei 4-5 stündiger Aufenthaltsdauer 22-23 %, bei 2-stündiger Aufenthaltsdauer 25 % des iC_4H_{10} umgesetzt mit 82 - 84 %iger Ausbeute. Die C-Abscheidung betrug 7-10 %, d.s. 3-5 % zersetztes iC_4H_{10} .

Der Kontakttrieb lag in erträglichen Grenzen. Pro Tag wurden nach den bisherigen Ergebnissen $5\frac{3}{6}$ ltr Kontakt zerrieben ~~bei einem täglichen Kontaktdurchsatz 1 m.~~ Die mechanische Haltbarkeit beträgt demnach 700-800-Stunden, d.h. 1 to Kontakt produziert 350 to Isooktan bis sie zerrieben ist.

Regeneration in Me 52

Die Kontaktreaktivierung wurde diskontinuierlich und kontinuierlich studiert.

Diskontinuierlich erfolgte sie in einem keramischen Schachtofen von 600 ltr Inhalt, in Chargen von 360 ltr. In 3-5 Stunden wurde unter Steigerung des O_2 von 1-2 % auf 12, der C von 10-12 % auf 2 % C abgebrannt. Als Verbrennungsgas dienten Rauchgase, die mittels Gebläse im Kreislauf gefahren wurden. Diese Art der Reaktivierung wurde von dem einfacheren kontinuierlichen Verfahren abgelöst. Bei diesem Verfahren wandert ständig der kohlenstoffhaltige Kontakt von oben nach unten durch den ausgemauerten Schacht der

sogen. Vorverbrennungszone, wobei der C durch einen seitlichen O_2 -haltigen Gasstrom abgebrannt wird. Der O_2 -Gehalt des Kreislaufgases beträgt 2-3 %. Dann wandert der Kontakt durch Rohre, in denen von unten Luft entgegengeblasen wird, sodass also in der Masse, wie der Kontakt an C verarmt, der O_2 -Gehalt im Gas ansteigt. Die Temperatur liegt zwischen 400 und 600°.

Der C braucht nur zu etwa 60-70 % abgebrannt zu werden, ohne dass die Aktivität des Kontaktes leidet. Der kontinuierliche Ofen ist seit 2 Monaten im Betrieb.

Nach den Versuchen benötigt man zur Reaktivierung die 1-1,5fache Kontaktaufenthaltszeit wie bei der Dehydrierung oder bei gleicher Schleusgeschwindigkeit den 1-1,5fachen Reaktionsraum bei der Reaktivierung.

Mit den weiter vorn genannten Kontakten auf Basis hoch-aktiver Tonerde konnten halbtechnische Versuche zur Dehydrierung von n-Butan noch nicht ausgeführt werden, da die Herstellung grösserer Chargen dieser Kontakte noch Schwierigkeiten macht.

Mit dem "alten Kontakt" (1850) wurden im 25 ltr-Ofen mit n-Butan wenig günstige Resultate erzielt:

Bei Bel.1000, Temperatur 550-580°C wurden 17 % des nC_4H_{10} mit 76 % Ausbeute umgesetzt.

Es muss daher - so lange die Herstellung eines wirksameren Kontaktes in grossem Masstab noch nicht möglich ist - für den Einsatz der n-Butan-Dehydrierung bei der Alkylierung mit einer nC_4 -Fraktion von 12-15 % n-Butylen-Gehalt zunächst gerechnet werden.

DEHYDRIERUNGSVERSUCHE OPPAU

Herr Dr. Conrad berichtet über den Stand der Dehydrierungsarbeiten in Oppau.

1. Labor-Versuche

a) Dehydrierung von n-Butan

Der auf der Oppauer Besprechung am 24/25.6.40 beschriebene, aus einer Chrom-Tonerde-Paste in Kugelform hergestellte Kontakt ergab im Dauerversuch mit n-Butan folgende Werte:
Belastung 1 : 500. Gesamt-Betriebszeit (ohne Regenerierung) 520 h
80 einzelne Betriebsperioden von im Mittel $6\frac{1}{2}$ h.

Anfangswert: 40 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über $7\frac{1}{2}$ h-
Endwert: 36 % " " 90 % " " " "

Der Kontakt war zum Schluss teilweise zersplittert.

Es werden zur Zeit Versuche zur Herstellung eines nicht splitternden Kontaktes ausgeführt durch Zumischung von Magerungsmittel und Abstimmung der Peptisationssäure. Den Einfluss des Peptisationsmittels auf Umsatz und Kontakthärte zeigen beispielsweise die folgenden Zahlen:

<u>Säure</u>	<u>Schüttgewicht</u>	<u>Umsatz an Butan über 8 Stunden</u>	<u>Ausbeute</u>	<u>Kontakt</u>
0,5 % d.Theorie	606 g/ltr	44 %	90	weich
3,0 % "	741 "	39 %	90	hart
6,0 % "	869 "	34 %	90	spröde

b) Dehydrierung von Propan

Mit Propan werden mit dem kugelförmigen Kontakt folgende Werte erhalten:

Belastung 1 : 1000 25 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über 7 h
" 1 : 500 33-34% " " " " " "

2. Halbtechnische Anlage

Dehydrierung von n-Butan

Ofendimensionen: 3,5 m hohes Rohr, 50 mm \emptyset lichte Weite.
Wirksame (beheizte) Kontaktmenge: 5 ltr.

a) Versuche mit stückigem Kontakt (4-6 mm Körnung) ergaben Schwierigkeiten beim Schleusen und sehr hohen Abrieb (bis 10%).

Bei Belastung 1 : 500 wurden über 6 Stunden 37 % Umsatz bei 90 % Ausbeute erreicht.

b) Versuche mit kugelförmigem Kontakt (6 mm \varnothing), Pillen von Hand geformt.

Die Förderung ging deutlich besser, wenn auch noch nicht ganz glatt, was an der Thermoelementhülse in der Achse des Rohres liegen dürfte. Es wurden die gleichen Umsätze wie beim stückigen Kontakt erzielt. Da der Abrieb bei Benutzung einer Förderschnecke zu gross war, ist der Einbau einer Austragvorrichtung nach Leunaer Zeichnung vorgesehen. Der Kontakt bleibt beim Eintritt in die Fördertrommel leicht stecken. Die Abänderung ist im Bau. -

Aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse von Leuna und Oppau ist zu ersehen, dass der "alte" Leuna-Kontakt dem Oppauer Kontakt weit unterlegen, der "neue" Leuna-Kontakt - was Umsatz und Ausbeute anbelangt - dem Oppauer Kontakt etwa vergleichbar ist, doch ist die Herstellung des neuen Leuna-Kontaktes in grösseren Chargen noch nicht möglich, wohingegen bei der Herstellung von Oppauer Kontakt in grossem Masstab keine Schwierigkeiten bestehen.

Eine im Oktober 1940 nach Leuna gesandte Probe von 200 kg Oppauer Kontakt-Paste wurde in Leuna in einem orientierenden Laborversuch geprüft, wobei die Oppauer Ergebnisse bestätigt werden konnten. Oppau ist zur Zeit noch nicht auf eine maschinelle Verformung der Kontakte zu Kugeln eingerichtet.

Herr Dr. Ringer schlägt deshalb im Interesse eines schnelleren Vorankommens mit der Kontaktentwicklung vor, dass die bereits auf der K.W.-Besprechung vom 24/25.6.40 in Aussicht genommene Übersendung von 1 to fertiger Kontakt-Paste resp. Oppauer Tonerde nach Leuna baldigst vorgenommen werden soll. Leuna soll daraus den Kontakt in Kugelform herstellen und diesen in halbtechnischem Massstab für die n-Butan-Dehydrierung ausprüfien. Herr Dr. Conrad soll an diesen Versuchen in Leuna teilnehmen; ausserdem sollen Sachbearbeiter von Leuna die Tonerde-Fällung in Oppau studieren.

Der laufende Kontaktverbrauch für die 3. zunächst vorgesehenen technischen Dehydrierungsanlagen wird auf 30 moto, die erste

Kontaktfüllung auf ca. 350 cbm geschätzt.

Bei dem derzeitigen Stand des katalytischen Dehydrierungsverfahrens für n-Butan muss für den technischen Betrieb gegenwärtig noch mit dem alten Leuna-Kontakt gerechnet werden, mit dem eine n-Butylen-Konzentration von 12-15 % in der C₄-Fraktion des Reaktionsgases zu erwarten ist.

Man wird dann in absehbarer Zeit zum Oppauer Kontakt übergehen können, der eine n-Butylen-Konzentration von 28-35 % bei 1000-facher Belastung bzw. eine n-Butylen-Konzentration von 35-40 % bei Belastung 500 liefern wird.

DEHYDRIERUNG MITTELS CHLOR

Herr Dr. Bähr weist im Zusammenhang mit der Frage der n-Butylen-Konzentration im Endgas auf sein Verfahren zur Dehydrierung von Propan und Butan mittels Chlor hin, nach dem es möglich ist, noch höhere Butylen-Konzentrationen zu erhalten als bei der katalytischen Dehydrierung.

Bei diesem Verfahren werden n-Butan und Chlor bei 350-450°C zur Reaktion gebracht, wobei man es je nach Wahl der Temperatur in der Hand hat, auf Chlorsubstitutionsprodukte oder auf Spaltung dieser zu Butylen und Chlorwasserstoff zu fahren.

Man erhält z.B. bei 450°C und bei Anwendung eines n-Butan : Chlor-Verhältnisses von 1 : 0,6 bis 1 : 0,7 einen Butanumsatz von 70 %, wobei von dem umgesetzten Butan 25 % Monochlorbutan liefern und 75 % zum Butylen weitergespalten werden. Die bei dem Prozess gebildeten erheblichen Mengen HCl werden bis auf 4 % aus dem Reaktionsprodukt mittels 20 %iger Salzsäure ausgewaschen und der Rest durch Waschen mit NaOH entfernt. Nach dem Abtrennen des Monobutylchlorids erhält man eine C₄-Fraktion mit 50-60 % Butylengehalt (Rest n-Butan). Das gebildete Monobutylchlorid kann seinerseits bei etwa 150°C zu n-Butylen und Salzsäure gespalten werden, sodass man nach dem Verfahren bei einer Gesamt-Butylenausbeute von etwa 87 % ein Gas von etwa 50-60 % Butylengehalt für

die Alkylierung zur Verfügung haben würde. Die Nebenprodukte bei dem Verfahren bestehen aus Butadien (ca. 2-3 %), Butylchlorid und höheren Chlorbutanen (ca. 5 %). Die in den Nebenprodukten festgehaltenen und damit aus dem Prozess ausscheidenden Chlormengen, die durch frisches Chlor ersetzt werden müssen, belaufen sich auf etwa 11 %.

Das als HCl aus dem Prozess kommende Chlor wird durch Elektrolyse der 35-38 %igen Waschsulzensäure, die hierbei bis auf 20 % HCl-Gehalt zerlegt wird, wiedergewonnen und geht in die Chlorierung zurück, während die 20 %ige Salzsäure zur Auswaschung neuer HCl-Mengen verwendet wird.

Die Versuche wurden durchgeführt in einer Anlage zum Durchsatz von 5 kg Butan pro Stunde. Die in dieser Anlage erzielten Endausbeuten betragen 87 % n-Butylen, 3 % Butadien; die n-Butylen-Konzentration im Spaltgas betrug 50 %.

Es soll die von Herrn Dr. Bähr für das Verfahren aufgestellte Kalkulation, die bei der entsprechenden Propan-Verarbeitung zu einem Gestehpreis von 11 Pfennig pro kg Propylen führt, von AWP eingehend geprüft und gegen die Kalkulation des katalytischen Dehydrierungsverfahrens abgewogen werden. Wenn sich hierbei herausstellt, dass das Verfahren auch von der wirtschaftlichen Seite Anreiz bietet, so soll eine Nachprüfung in grösserem Masstab in Erwägung gezogen werden.

KATALYTISCHE DEHYDRIERUNG IN USA

Herr Dr. Hofeditz gibt einen zusammenfassenden Überblick über den Stand der Dehydrierungsversuche in USA, soweit hierüber Angaben aus verschiedenen Quellen bekannt sind.

Die Entwicklung des Dehydrierungsverfahrens verfolgte in USA fast ausschliesslich den Weg der Dehydrierung und Kontakt-Regeneration im gleichen Reaktionsrohr; infolge dessen steht und fällt die technische Durchführbarkeit des Verfahrens mit der Mög-

lichkeit, ein geeignetes Rohrmaterial aufzufinden, das den wechselnden Beanspruchungen zwischen reduzierender und oxydierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen auf die Dauer gewachsen ist. Abgesehen von einer ausreichenden mechanischen Festigkeit des Rohrmaterials, muss dieses 2 wesentlichen Anforderungen genügen:

- 1.) Das Material darf nicht selbst katalytisch, d.h. krackend wirken.
- 2.) Das Material darf keine Stoffe an den Kontakt abgeben - z.B. Eisenoxyd - die dessen Aktivität schädigen bzw. dort Krackung hervorrufen.

In der ersten Zeit der Entwicklung des Verfahrens konnten mit gutem Erfolg gewöhnliche Eisen- bzw. Stahlrohre benutzt werden, deren Oberfläche durch gelegentliche Schwefelwasserstoffbehandlung (10 Min. langes Stehenlassen in H_2S Atmosphäre bei $600^\circ C$) oder durch einen dauernden Zusatz von H_2S zum Reaktionsgas ausreichend passiviert wurde, um keinen der vorgenannten Effekte zu geben. Diese Arbeitsweise war jedoch nur möglich, solange mit reinem Aluminiumoxyd als Dehydrierkontakt gearbeitet wurde. Eine Schädigung des Aluminiumoxyds durch Schwefelwasserstoff wurde nicht nachgewiesen; in einigen Fällen trat hierdurch sogar eine leichte Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit ein.

Auf die Wiedergabe der mit reinen Aluminiumoxyd-Kontakten erzielten Ergebnisse kann hier verzichtet werden, da diese durch die Entwicklung der Misch-Kontakte überholt sind. Mit der Einführung der chromoxydhaltigen Aluminiumoxyd-Katalysatoren musste man auf die Schwefelwasserstoffbehandlung des Rohrmaterials und damit auf die Verwendung von Eisen oder Stahl als Rohrmaterial verzichten, da diese Kontakte - selbst wenn sie in Rohre eingebaut wurden, die vorher mit H_2S in Berührung gewesen waren - in ihrer Aktivität geschädigt wurden.

Zahlreiche andere Rohrmaterialien wurden geprüft, von denen sich noch am besten bewährt haben:

Titanhaltige Chrom-Nickelstahlrohre (KA 2 ST-Rohre),

Edelstahlrohre mit innerer Verchromung sowie mit Ambraloy (95 % Cu, 5 % Al) ausgekleidete Stahlrohre. Das letztere Material wurde auch für den Bau von grosstechnischen Dehydrierungsanlagen als Material für die Reaktionsrohre angeboten (Angebot für I.C.I., Durham, Januar 1939)

Die Meinungen in USA, ob das Dehydrierungsverfahren schon als technisch betriebsreif angesehen werden kann, gehen, insbesondere im Hinblick auf die Rohrmaterialfrage, noch im Frühjahr 1939 stark auseinander. Da bis zu diesem Zeitpunkt eine befriedigende Lösung dieser Frage noch nicht gefunden war, hat man Versuche in die Wege geleitet, das Problem der katalytischen Dehydrierung technisch in anderer Weise zu lösen. Interessant hierbei ist, dass bei diesen Versuchen das Prinzip des Durchschleusens der Kontakte - wie es erstmals von Oppau und dann halbtechnisch von Leuna ausgearbeitet wurde - in USA offenbar nicht verfolgt wurde. Dagegen hat man dort versucht, die Dehydrierung mittels staubförmiger Kontakte durchzuführen, wobei auch hier, ähnlich wie beim Durchschleusen des groben Kontaktes, die getrennte Vornahme von Dehydrierung und Kontakt-Regeneration zum Ziel gesetzt ist.

Zu den Versuchen mit staubförmigen Kontakten, über die an sich noch wenig Resultate bekannt sind, ist es vielleicht von Interesse, dass es experimentell möglich gewesen ist, bis zu etwa 400 gr Kontaktstaub pro ltr Gas durch wagrechte Rohre und Umbiegungen zu leiten, ohne dass Sedimentierung und Verstopfung eintrat. Die lineare Gasgeschwindigkeit betrug dabei 2,75 m pro Sek.

Um sich ein Bild über die Apparatur-Abmessungen, die für das Arbeiten mit staubförmigem Kontakt benötigt werden, zu machen, hat man aufgrund erster Versuchsunterlagen errechnet, dass man für die Dehydrierung von 50 000 jato Butan beim Arbeiten unter sonst vergleichbaren Bedingungen an Reaktionsrohren benötigt:

- 1.) Beim fest angeordneten Kontakt: Ca. 420 Rohre

von 8,2 cm lichter Weite und 1,35 m Kontaktschichtlänge.

2.) Beim staubförmigen Kontakt: (Kontakt-Konzentration 24 gr pro ltr Gas) 85 m Reaktionsrohr von 55 cm lichter Weite.

Charakteristisch für die amerikanische Arbeitsweise ist der allmähliche Übergang zu immer kürzeren Dehydrierperioden. Diese betragen im allgemeinen nur noch 40-45 Min. gefolgt von etwa 20-40 Min. Regenerationszeit. Der Hauptgrund hierfür dürfte in der dadurch bedingten Verkürzung der Regenerationszeiten liegen. Die Kontakt-Regeneration beansprucht nach langen Dehydrierperioden unverhältnismässig längere Zeiten, da man zwecks Vermeidung schädlicher Überhitzungen des Kontakts beim Abbrennen grösserer Kohlenstoffmengen vorsichtiger, d.h. langsamer regenerieren muss, als wenn es sich um das Abbrennen kleinerer Kohlenstoffmengen, wie sie sich nach kürzeren Dehydrierperioden auf dem Kontakt ansammeln, handelt. Naturgemäss arbeitet man beim Dehydrieren und Regenerieren im gleichen Kontaktrohr um so wirtschaftlicher, je kleiner das Verhältnis von Regenerationszeit zur Dehydrierperiode ist.

Bezüglich der in USA entwickelten Chromoxyd- Aluminiumoxyd-Kontakte ist festzustellen, dass diese eine gute Lebensdauer besitzen, vorausgesetzt, dass sie nicht durch den Einfluss des Rohrmaterials geschädigt werden. Beispielsweise sinkt beim Dehydrieren von 86 %igem n-Butan (12 % iso-) mittels 11 % Cr enthaltendem Kontakt der Umsatz zu Gesamtolefinen von anfänglich 32,6 % auf 31,2 % beim 445. Run und weiter auf 27,7 % beim 533. Run. Das Verhältnis von Butylenen : Gesamtolefinen beträgt dabei durchweg 0,93. Ein Run besteht aus 40 Min. Dehydrierung und 20 Min-Regeneration.

Aufgrund von Labor- und halbtechnischen Versuchen wird für die Verarbeitung von 20 % iso- 80 % n-Butan mit 10-12 % Cr_2O_3 enthaltendem Al_2O_3 -Kontakt ein Umsatz zu Butylenen von 28-32 % bei einer Ausbeute von 75-80 % für technisch erreichbar gehalten. Temperaturen zwischen 575 und 625°C, Kontaktbelastung 1100-4200 v/v/h, Dehydrierperiode 45-Min., Regenerationsdauer 15 Min.

An anderer Stelle nimmt man für die Dehydrierung

von 33 % iso- 67 % n-Butan-Gemisch ähnliche Werte an, wobei man jedoch für Gase von höherem Isobutylengehalt eine Steigerungsfähigkeit des Gesamtumsatzes auf 35 - 40 % erwartet. Die besten Labor-Ergebnisse für die Dehydrierung von n-Butan liegen beim Arbeiten mit 16 und 20 % Cr_2O_3 enthaltenden Tonerde-Kontakten zwischen 37 und 42 % Gesamtumsatz bei 90-98 %iger Ausbeute.

Für grosstechnische Anlagen rechnet man mit einem Kontaktverbrauch von 1 kg auf 740 kg umzusetzendes Butan.

Bei der Kontaktherstellung wurden in USA folgende Erfahrungen gemacht:

Einen besonders guten Kontaktträger stellt eine im Handel befindliche Aktivtonerde dar, die durch Kalzinieren eines Aluminiumtrihydrats erhalten wurde, das sich in kristalliner Form an den Wänden der Bottiche der Aluminiumgelfällung abscheidet. (Von Merseburg konnte diese Beobachtung nicht bestätigt werden, was vielleicht auf einen Unterschied im Fe-Gehalt des Aluminiumtrihydrats zurückzuführen ist).

Die Aktivität von Kontakten, die durch Tränkung des Trägers mit wässriger Chromsäure erhalten wurden, war etwas besser, als bei Kontakten, die durch trockene Mischung der Komponenten hergestellt wurden.

Zusatz von Gleitmitteln bei der Verformung von Kontakten (Al-Palmitat, Al-Stearat und andere) erhöht deren mechanische Festigkeit.

Durch Einbau von 2-wertigen Ionen (MgO , ZnO) in das Kristallgitter der katalytisch aktiven α -Modifikation des Al_2O_3 wird diese gegen die bei höheren Temperaturen schnell verlaufende Umwandlung in die inaktive γ -Form stabilisiert. Solche Kontakte sind ^{un-}empfindlich gegen Überhitzungen während der Regeneration.

Mit Alkalichromaten hergestellte Kontakte sind zwar aktiver, besitzen jedoch eine kürzere Gesamtlebensdauer.

ALKYLIERUNG

Wie eingangs erwähnt, ist beabsichtigt, in Leuna - gestützt auf die bisher in Labor- und kleintechnischen Versuchen von Leuna und Oppau erhaltenen Ergebnisse - eine grosstechnische Alkylierungsanlage für die Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan zu errichten.

Herr Dr. Ringer weist auf die Vorteile hin, die sich durch Einsetzung des Alkylierungsverfahrens, insbesondere durch die Nutzbarmachung der bisher für die Isooktan-Herstellung nicht verwendbaren n-Butan-Mengen ergeben.

In USA sind bereits Alkylierungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 600 000 jato Alkylat mit gutem Erfolg in Betrieb. Da unsere im kleinen Masstab erhaltenen Ergebnisse im wesentlichen mit den amerikanischen Ergebnissen - soweit uns Angaben darüber bekannt sind - übereinstimmen, ist zu erwarten, dass wir bei dem Bau und der Inbetriebnahme einer Grossanlage keine unverhältnismässig grossen Schwierigkeiten haben werden, wenn man auch nicht annehmen kann, dass aus der Erstanlage sofort optimale Leistungen herausgeholt werden können.

Zur Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan in amerikanischen Anlagen wird im Zusammenhang mit den nachfolgenden Berichten der Sachbearbeiter von Leuna und Oppau noch einiges zu sagen sein. Vorweg seien jedoch noch einige Hinweise auf Arbeitsrichtungen gegeben, die auf dem Gebiet der Alkylierung in USA noch ausserdem besprochen worden sind.

Alkylierung von Krackbenzin in USA

Durch Alkylierung der bis 100°C siedenden leichten Krackbenzin-Anteile mit Isobutan bei 5-15°C wurde mit 125-135% auf Olefine bezogener Ausbeute ein für die Herstellung von Fliegerbenzin geeignetes gesättigtes Grundbenzin von der O.Z. 80 erhalten.

Alkylierung von n-Buten mit Isobutan

Versuche Leuna

Herr Dr. Pohl berichtet über den Stand der Arbeiten auf dem Gebiet der Schwefelsäure-Alkylierung in Leuna.

Nachdem die Hauptreaktionsbedingungen sowie der Säureverbrauch bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Butylen und i-Butylen ermittelt und durch Versuche im kleintechnischen Masstabe erhärtet waren, wurde in Leuna vor allem über die Alkylierung von n-Butylen in Gegenwart bestimmter Alkylat-, Isobutan- und n-Butan-Konzentrationen im Reaktionsraum, sowie über die Entwicklung für die Alkylierung besonders geeigneter und leicht ins grosstechnische zu übertragender Reaktionsräume gearbeitet.

Die Höhe des im Reaktionsraum zulässigen Alkylat- und n-Butan-Spiegels ist bestimmend für die Grösse der Stabilisation sowie der n-Butan-Isobutandestillation. Da deren Kosten die Alkylierung stark belasten, ist es erwünscht, mit möglichst hoher Alkylat-Konzentration und vor allem hoher n-Butan-Konzentration arbeiten zu können, soweit dies ohne zu grosse Einbusse an Produktmenge und Produktqualität geschehen kann. In der Tabelle sind Werte aufgezeigt, die den Einfluss des n-Butan-Spiegels bei verschiedenen Säure-Konzentrationen auf die Produktbeschaffenheit zeigen.

Fahrbedingungen Temp. Scheinb. C	Säurekonzentrat.	Analyse des KW im Reaktionsraum				Siedeanalyse des Alkylates				O.Z. Säureverbr. Mo- re- tor- ver- me- br. tho- de
		Vol-% C ₃	n-C ₄	i-C ₄	Alkylat	-98°	98°	120°	170°	
0	97,9	1,2	4,6	80,3	13,9	1,8	90,9	3,7x	4,1	97,0
0	97,0	2,0	18,4	65,2	14,4	4,5	86,6	4,5x	4,4	97,0
0	96,8	3,3	38,0	40,5	18,2	6,1	80,2	7,6	6,1	96,0
0	92,8	0,9	42,7	40,4	16,0	10,9	71,8	9,2	8,1	94,5)
0	91,4	0,9	35,7	47,1	16,3	13,2	69,7	9,0	8,1	94,0)
0	89,0	0,7	37,0	44,0	17,5	13,8	64,4	11,1	10,7	-
0	86,3	1,6	39,0	43,8	15,6	14,2	58,2	12,0	15,6	92,5
x	Siedeende	130-140°								

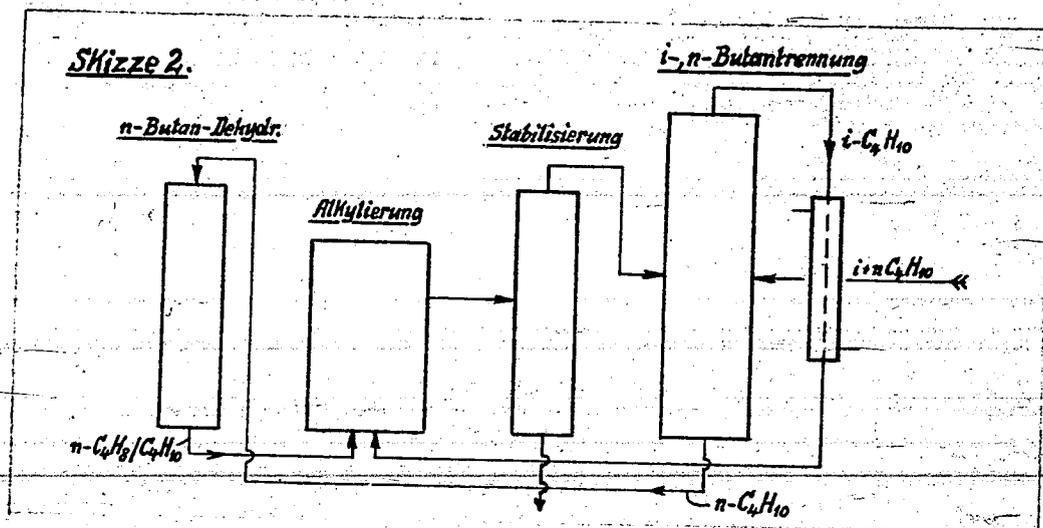
Man erkennt deutlich, dass mit steigendem n-Butan-Spiegel und fallender Säure-Konzentration die Produkte hinsichtlich ihres Siedeverhaltens und ihrer Oktanzahl ungünstig beeinflusst werden. Gleichzeitig kann man erhöhten Säureverbrauch feststellen.

Die Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, betragen bei einer Fahrweise mit durchschnittlich 15 % Alkylat- und 40 % n-Butan-Spiegel im Mittel 218 %.

Die Weiterentwicklung der Alkylierung wird vor allem dahingehen, das n-Butylen vom n-Butan vor der Alkylierung z.B. durch Silbernitratwäsche zu trennen.

Als Ergebnis dieser Arbeiten ist festzustellen, dass die Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan mit zunehmendem Gehalt an n-Butan hinsichtlich Siedeverhaltens und O.Z. des Produktes schlechter wird. Ein Gehalt von 20 % n-Butan im Reaktionsgemisch wird für gerade noch erträglich gehalten. Es muss dafür gesorgt werden, dass stets ein grosser Isobutan-Überschuss über n-Butylen erhalten bleibt. Ferner muss für gute Emulgierung gesorgt werden. Die Temperatur soll bei der Reaktion möglichst 0°C sein, andernfalls der Säureverbrauch zu hoch wird. Säure-Konzentration zweckmässig zwischen 91 und 98 %, am besten zwischen 94 - 96 %. Sorgfältige Wärmeabfuhr durch iso- n-Butan-Verdampfung ist notwendig.

Die Zusammenhänge zwischen n-Butan-Spiegel im Reaktionsraum und Abmessung der Alkylat-Stabilisation sowie der Trennkolonne für iso- und n-Butan wurde an folgender Skizze erläutert:



Die Rechnung ergibt, dass man zwecks Aufrechterhaltung eines n-Butan-Spiegels von 40 % im Alkylierbehälter aus der Trennkolonne ein 85 %iges Isobutan in den Reaktionsraum zurückführen muss.

Herr Dr. Keinke gibt als Beispiel für den Einfluss des Dehydrierungsgrades von n-Butan auf die Abmessung von Stabilisier- und Trennkolonne folgende Zahlen an:

n-Butylgehalt in der Eingangs- nC ₄ -Fraktion	Bei der Stabi- lisation sind abzudestillieren	In der Trennko- lonne für iso- und n-Butan sind zu verdampfen
11 % (alter Kontakt)	52 to Butan	180 to Butan
22 % (guter Kontakt)	28 " "	80-90 " "

Die Ergebnisse bezüglich Gesamtausbeute, Siedeverhalten und O.Z. des Alkylats in Abhängigkeit von der n-Butan-Konzentration zeigt folgende Gegenüberstellung:

nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	Alkylat- Spiegel	Oktan- fraktion 98-120°C	O.Z.	Siedeend- punkt°C	Ausbeute bezogen a.Olefine
5,8	80,3	13,9	90,9	97	130-140	260 %
43,6	40,4	16,0	71,8	94,5	200	218 %

Die obigen Gegenüberstellungen zeigen sinnfällig die Vorteile, die sich beim Arbeiten mit hoher n-Butylen-Konzentration im Dehydrierungsprodukt ergeben. Es ist wesentlich, mit der n-Butylen-Konzentration in der C_4 -Fraktion der Dehydrierungsprodukte über 30 % zu kommen.

Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan

Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet über die Alkylierungsversuche in Oppau und über das Ergebnis der genaueren Untersuchung der gebildeten Produkte mittels Ramananalyse.

Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen bzw. Butenen mit Schwefelsäure als Katalysator wurde in einer halbkontinuierlich arbeitenden Laboratoriumsapparatur unter geringen Überdrucken in flüssiger Phase durchgeführt. Die hierzu verwendete Schwefelsäure war 90-100 %ig; bei Anwendung einer Konzentration von 96-98 % waren die besten Ergebnisse zu erzielen.

Bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Buten konnte die theoretische Ausbeute mit 203 % (Theorie 204 %) fast erreicht werden, und zwar bei 0°C und einem Mischverhältnis von 10 : 1. 190 %, d.h. 95 % der Gesamtausbeute, gehen bis 185°C über. Dieses Destillat hatte ein spez. Gewicht von 0,714, Bromzahl 2, Schwefel 0,01, keine verharzenden Bestandteile (nach BVM) und eine Motoroktanzahl von 96.

Über Ausbeute und Beschaffenheit dieses Alkylates bis 185°C gibt folgende Tabelle Aufschluss:

Kolonnendestillation % Motoroktanzahl der Fraktion

53 - 98°	9,2	93,5
98 - 102°	23,4	99,5
102 - 108°	4,2	96,0
108 - 112°	7,5	94,5
112 - 115°	47,2	96,0
115 - 185°	8,5	91,0

, Aus den Ramananalysen der einzelnen Fraktionen ergab sich nach der Berechnung folgende Zusammensetzung des Destillates bis 185°C:

Heptane:	5 % 2,2 -	} Dimethylpentan
	5 % 2,4 -	
Oktane:	27 % 2,2,4 -	} Trimethylpentan 86 % (kein 2,2,3 Trimethylpentan)
	29,5% 2,3,4 -	
	29,5% 2,3,3 -	
Höhere Kohlenwasserstoffe :		4 %

Es wurde kein Dimethylhexan und kein Monomethylheptan gebildet.

Interessant ist, dass bei der Alkylierung Isobutan-Propylen (worauf später noch zurückgekommen wird) das 2,3-Dimethylpentan entsteht, während bei der Alkylierung von Isobutan mit propylenhaltigem n-Buten bei tieferer Temperatur das 2,2-Dimethylpentan gebildet wird. Alle 3 Isooktane können nur durch Isomerisierung von mit n-Buten gebildeten Produkten gebildet worden sein. Die Ausbeuten sind bei allen dreien annähernd dieselben. Das zu erwartende 2,2,3-Trimethylpentan wurde dagegen nicht gefunden. Einen Einfluss auf die alleinige Bildung der dreifach verzweigten Oktanisomeren dürfte das n-Buten-2 haben, welches zu über 90 % in dem angewandten n-Buten vorhanden ist und in cis- und trans-Form auftreten kann.

Der Versuch ist 120 h mit 600 ccm 97 %iger (Anfang) Säure gelaufen und wurde bei einer Säure-Konzentration von 92 % abgebrochen, da der Anteil über 185° (Polymerisation) grösser zu werden begann. Der Säureverbrauch war daher 13,5 kg stabilisiertes Alkylat / 1 kg Säure.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die Aufklärung, wie weit sich das Isobutan an der Alkylierung beteiligt. Bei den in dieser Richtung durchgeführten Versuchen mit Isobutan und Propylen bzw. n-Buten ergaben sich theoretische Ausbeuten. Die trotzdem auftretenden Verluste an Isobutan von 3-4 % liegen sicherlich ausserhalb der Alkylierungsreaktion. Wenn der jeweilige Olefingehalt des angewandten Isobutans in Rechnung gestellt wird, erscheinen diese Verluste noch geringer.

Über die Frage der übertheoretischen Ausbeuten, die in Leuna sowohl im Labor- als auch im kleintechnischen Masstab gefunden wurden, und die von Oppau nicht bestätigt werden konnten, erhebt sich eine lebhafte Diskussion.

~~Bei den Untersuchungen in Oppau wurde besonderer Wert~~ gelegt auf die quantitative Erfassung aller den Prozess verlassenden Ausgangsprodukte einschliesslich Isobutan, welches ausgefroren und immer wieder erneut in den Prozess zurückgegeben wurde. Es war festgestellt worden, dass das verwendete frische Isobutan stets olefinhaltig ist, im untersuchten Fall z.B. 3,6 % Butylene enthielt. Diese Menge würde an sich für die Erklärung übertheoretischer Ausbeuten genügt haben. In Leuna wurden auch in grösserem Versuchsstab, bei dem das Isobutan dauernd wieder in den Prozess zurückgeführt wurde, stets übertheoretische Ausbeuten erhalten. Leuna kommt zu der Ansicht, dass die Versuche in grösserem Masstab beweiskräftiger sind, da die hierbei entstehenden Verluste gegenüber Untersuchungen im Labormasstab praktisch nicht ins Gewicht fallen.

Herr Dr. Ringer bestätigt, dass auch in amerikanischen

technischen Anlagen normalerweise übertheoretische Ausbeuten erhalten werden; man hat sich allerdings dort wahrscheinlich keine grössere Mühe gemacht, der Ursache dieser Erscheinung näher auf den Grund zu gehen.

Eine plausible chemische Erklärung für das Auftreten der übertheoretischen Ausbeuten kann bis jetzt nicht gegeben werden. Auch die Versuche von Leuna, Isobutan allein mit Schwefelsäure zu behandeln, wobei festgestellt wurde, dass der Olefingehalt des Isobutans nach Verlassen der Schwefelsäure grösser sein soll als vorher, und bei denen sich unter Schwärzung der Säure auf dieser eine Ölschicht abgeschieden hat, was auf einen Dehydrierungsprozess des Isobutans hindeuten könnte, ergeben keine klaren Hinweise, da eine gleichzeitige Wasserstoffentwicklung nicht festgestellt werden konnte.

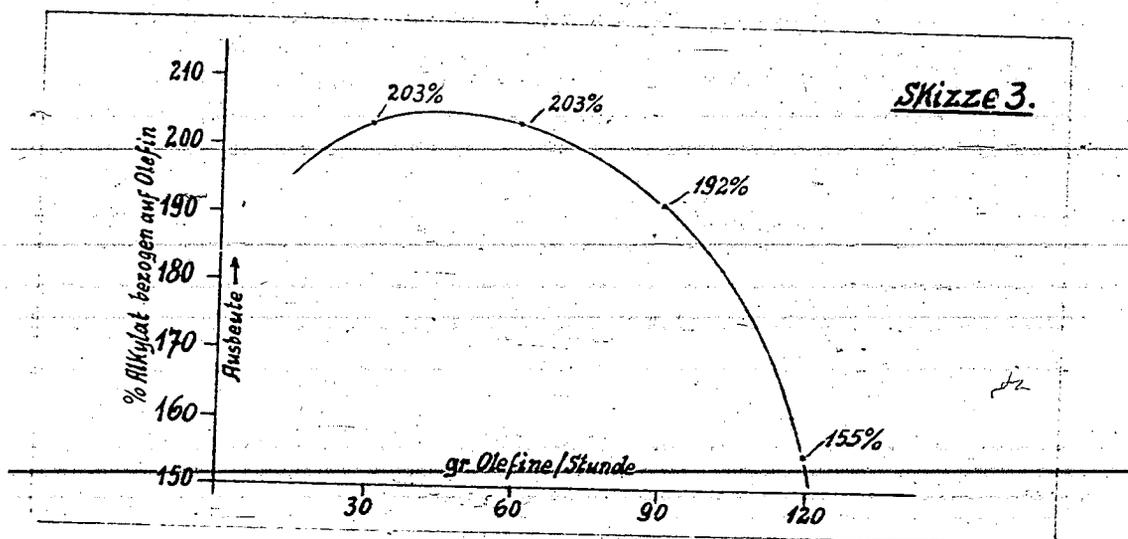
Es erscheint wünschenswert, dass dieser Frage noch weiter nachgegangen wird, da sie insbesondere beim Arbeiten mit niedrig-olefinhaltigem Spaltgas wegen des Minderverbrauchs an Olefinen einen wichtigen Faktor darstellt. Arbeitet man mit höherem Olefingehalt im Dehydrierungsprodukt, so kann es vielleicht sogar vorteilhaft werden, nur theoretische Ausbeuten zu bekommen, um so eine maximale Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Isobutan-Mengen zu erhalten.

In diesem Zusammenhang sollen gegebenenfalls die Analysenmethoden von Oppau und Leuna unter Einbeziehung amerikanischen Materials mit einander verglichen werden.

Herr Dr. Herold schlägt vor, vor allem die Messmethoden von Leuna und Oppau einer Kontrolle zu unterziehen, und hält es für zweckmässig, wenn ein Herr von Oppau an einem Grossversuch in Leuna (Bilanzversuch) teilnimmt.

Herr Dr. Blümel berichtet weiter über Ausbeuten bei der n-Butylen-Isobutan-Alkylierung.

Der Reaktionsraum der in Oppau verwendeten Apparatur betrug 1500 ccm, hiervon waren 600 ccm mit H_2SO_4 erfüllt. Die Gesamtflüssigkeitsmenge (Emulsion) dürfte 1000 ccm betragen haben. Die optimale Belastbarkeit der Apparatur wurde so ermittelt, dass man bei steigender Belastung die Ausbeuten bestimmte, wobei sich für die Oppauer Apparatur folgende Kurve ergab:



Aus der Kurve ist zu ersehen, dass die optimale Belastung bei der Anwendung eines Isobutan: n-Butylen-Verhältnisses von 10 : 1 und bei 0° Reaktionstemperatur zwischen 30 & 60 gr Olefindurchsatz pro Stunde liegt.

Die O.Z. des Produktes ändert sich mit der Reaktionstemperatur wie folgt:

Temperatur $^\circ C$:	-5	± 0	+5
O.Z.:	95	96	95

Bezüglich der optimalen Ausbeute liegt der gün-

stigste Temperaturbereich zwischen -2 bis $+2^{\circ}\text{C}$. Bei -10°C sinkt die Ausbeute stark, bei $+20^{\circ}$ beträgt sie schätzungsweise 160-170 %.

Die Lebensdauer der Schwefelsäure kann durch Emulphor-Zusatz von 100 auf 130 Stunden verlängert werden, d.h. der Schwefelsäureverbrauch auf 100 gr Alkylat fällt von 9,2 gr auf 7 gr, wenn Emulphor zugegeben wird.

Ein wesentlicher Faktor ist die Rührgeschwindigkeit im Reaktionsgefäss. Bei einer Erhöhung der Umdrehungszahl des Rührers von 340 auf 680 Touren pro Min. stieg die Ausbeute um 20 %.

Herr Dr. Ringer gibt für die in USA erhaltenen Ausbeuten bei der n-Butylen-Alkylierung folgende Zahlen an:

Aus 1 to C_4 -Olefine + 1,22 to Isobutan wird bei 220 % Alkylat-Ausbeute (Reaktionstemperatur 5°C) folgendes Produkt erhalten:

1,98 to bis 150°C Siedende
 0,21 to Rückstand
 0,03 to Aufarbeitungsverlust.

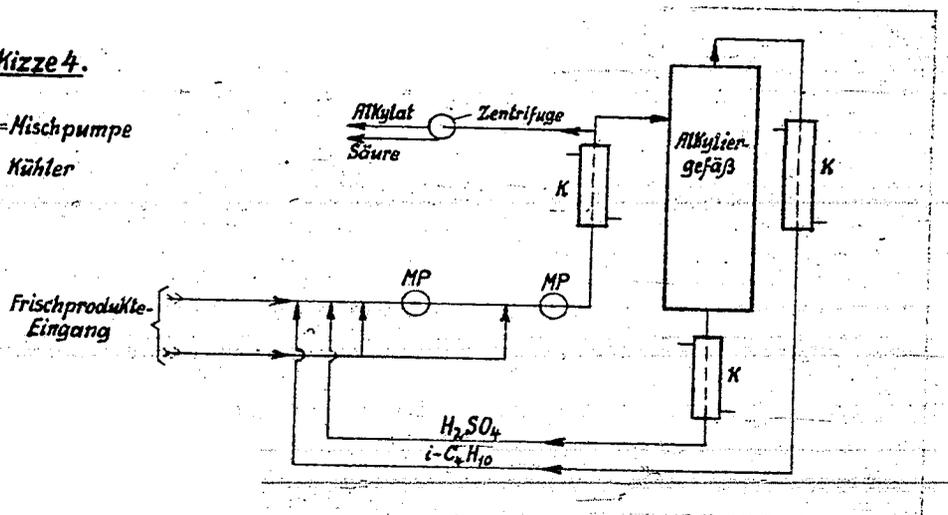
In Oppau soll demnächst eine grössere Alkylierungsapparatur in Betrieb genommen werden. Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in der Säure erfolgt durch Filterplatte und Rührung des Reaktionsgemischs mit 680 Touren pro Min.

Herr Dr. Bähr beschreibt die in den Hochdruckversuchen verwendete Apparatur für die Alkylierung von Benzol mit Propylen (Produktion 3-4 ltr Alkylat pro Stunde). In dieser Apparatur wird Säure-Kohlenwasserstoffe-Emulsion im Kreislauf gepumpt wie folgende Skizze zeigt:

Skizze 4.

MP = Mischpumpe

K = Kühler



Bei der versuchsweisen Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan wurden in obiger Anlage Ausbeuten von 200-210 % maximal erhalten. Von dem Produkt sieden bis 145° 90 %, von 120-145° 7-8 %.

Eine grössere Anlage für eine Produktion von 500 ltr Propylbenzol pro Tag kommt dieser Tage zum Anfahren. -

Herr Dr. Hofeditz weist darauf hin, dass das Umpumpen von Emulsion, wie aus amerikanischen Arbeiten über Hot Acid-Polymerisation bekannt wurde, zu Korrosionen, besonders an den Stellen turbulenter Strömung und zu Schwierigkeiten bei der Abdichtung der Pumpen Anlass gegeben hat. Diese Schwierigkeiten traten nicht auf bei Betriebsanordnungen, in denen nur reine Säure oder Kohlenwasserstoffe gefördert wurden.

Alkylierung von Propylen mit Isobutan

Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet hierüber folgendes:

Bei der Alkylierung von Isobutan mit Propylen konnte die theoretische Ausbeute von 238 % bei +27°C und einem Mischverhältnis von 10 : 1 innerhalb der Fehlergrenze (244 %) erreicht werden. Die Einhaltung dieser Temperatur ist sehr wichtig, da Versuche zeigten, dass bei 25 bzw. 30°C die Ausbeuten bereits auf 80-90 % der Theorie sinken. Der Säureverbrauch ist jedoch auch bei dieser Temperatur sehr hoch und konnte nicht unter 0,8 kg / l kg Alkylat gebracht werden. Bei tieferen oder höheren Temperaturen steigt der Säureverbrauch noch an. Sehr wichtig ist die Verwendung von wasserfreien Ausgangsstoffen. Zusätze zur H₂SO₄, wie z.B. Silbersulfat, verschlechtern die Reaktionsbedingungen noch mehr, wahrscheinlich infolge Erhöhung der Löslichkeit des Propylens in der Säure. Ein in nahezu theoretischer Ausbeute erhaltenes Produkt wurde auf einer 10 Bödenkolonne in einige Fraktionen, die so gewählt waren, dass sich ein einzelner Kohlenwasserstoff anreichern kann, zerlegt und zur Feststellung der vorhandenen Stoffe der Ramanspektralanalyse (Dr. Timm und Dr. Thaler) unterworfen. Dabei zeigte es sich, dass

Hexane:	3 %	2,3-Dimethylbutan
Heptane:	72 %	davon 47 % 2,4- und 25 % 2,3-Dimethylpentan
Oktane:	15 %	davon 7 % 2,2,4-, 3 % 2,3,4- und 5 % 2,3,3-Trimethylpentan und 10 % über 185° erhalten wurden.

Ausser den beiden angeführten Heptanen konnten keine weiteren Heptane, insbesondere das theoretisch ebenfalls zu erwartende, besonders erwünschte 2,2,3-Trimethylbutan ("Triptan"), nachgewiesen werden. Die Oktanausbeute steht mit dem Butangehalt des angewandten Propylens in Übereinstimmung. Aufgrund der Ramanspektralanalyse war keine besonders hohe Oktanzahl zu erwarten,

was auch die festgestellte MOZ = 88 bewies. Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen liefert auch bei anderen Versuchsbedingungen keine Produkte, die eine Oktanzahl über 90 haben.

Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan

Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet über die Zusammensetzung der bei der Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan erhaltenen Produkte. Bekanntlich ist die Ausbeute bei diesem Prozess unbefriedigend. Bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und einem Paraffin:Olefinverhältnis von 10:1 wurde mit einer Ausbeute von 184,5 % ein Alkylat erhalten, von dem die bis 185° siedende Fraktion, deren Ausbeute 160 %, bezogen auf Isobutylen, beträgt, bei der Feinfraktionierung auf der Zehnböden-Kolonnen folgende Werte ergab:

<u>Kolonnen-</u> <u>destillation</u>	<u>%</u>	<u>Kolonnen-</u> <u>destillation</u>	<u>%</u>
22-78	7,5	102-108	4,4
78-83	2,6	108-112	10,0
83-91	4,3	112-115	23,5
91-98	9,2	115-185	14,0
98-102	24,5		-----
			100,0

Die Zusammensetzung ergab sich aus der Berechnung der Ramanspektroanalysen der einzelnen Fraktionen:

<u>Hexane:</u>	5 %	2,3-Dimethylbutan	
<u>Heptane:</u>	8 %	2,4-)	Dimethylpentan
	2,5% 2,3-)		
<u>Oktane:</u>	36,5 %	2,2,4)	Trimethylpentan
	12,5 %	2,3,4)	
	20,5 %	2,2,3)	
	8 %	2- und 3-Methylheptan	} niedriger Klopffwert !
<u>Höhere K.W.:</u>	7 %		

Die Oktanzahl der bis 185° siedenden Fraktion war 91, was durch Auftreten von 15 % Klopffwert - senkenden Stoffen erklärlich ist. Das theoretisch noch zu erwartende 2,2,3,3-Tetramethylbutan konnte nicht und das gleichfalls mögliche 2,5 Dimethylhexan nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Alkylierung von Polymeren

In die Richtung der weiter vorn erwähnten Alkylierung von Krackbenzinen fallen auch die Versuche, Olefinpolymere der Alkylierung zu unterwerfen. Wenn es möglich ist, hierbei gute Ausbeuten zu erhalten, so würde sich durch diese Arbeitsweise ein Weg eröffnen, in verdünntem Zustand anfallende Olefine durch vorhergehende Polymerisation anzureichern und das Polymerisat anstelle der gasförmigen Olefine zu alkylieren.

Herr Dr. Pohl berichtet über die Versuchsergebnisse Leuna bei der Polymeren-Alkylierung:

Triisobutylene + Isobutan

Ausbeute:	175 %	
Vom Produkt sieden:	Bis 98°	11,9 %
	98- 120°	55,7 %
	120- 170°	8,2 %
	Rückstand	20,7 %

Diisobutylene lässt sich wesentlich besser als Triisobutylene, ähnlich wie Isobutylene alkylieren.

Polymerisat von n-Butylen + Isobutan

Ausbeute:	Nur 108 %	
Vom Produkt sieden:	Bis 98°	4,7 %
	98-120°	31 %
	120-170°	13,2 %
	Rückstand	51,5 %

Man sieht hieraus, dass die Alkylierung von n-Butylen-Polymerisat sehr unbefriedigende Ergebnisse zeigt.

Herr Dr. Ringer bestätigt die mit Triisobutylen erhaltenen Ergebnisse von Leuna durch den Vergleich mit amerikanischen Ergebnissen. Bei amerikanischen Versuchen wurden mit 100 %iger Schwefelsäure bei + 10°C und 20 Min. Berührungszeit 177 % Ausbeute erhalten. Vom Produkt siedeten bis 150°C 75-80 %. Diese haben eine O.Z. von 92-93.

In USA wurden auch Versuche zur Alkylierung von C₃-C₄-Polymerisaten durchgeführt. Von dem verwendeten Polymerisat siedeten 92 % bis 200°C, Siedeendpunkt 300°C. Die Ausbeute bei der Alkylierung betrug 151 %; vom Alkylat siedeten bis 150°C 75 %, bis 190°C 91 %. O.Z. 80-82. Der Säureverbrauch bei der Alkylierung von Polymeren ist grösser; es müssen höhere Temperaturen angewendet werden.

Die Alkylierung von Polymeren, auch von C₃-C₄-Mischpolymeren (Polymerbenzin), sollte bei uns genauer weiter untersucht werden. In zweiter Linie kommt auch der Untersuchung der Alkylierung von Krackbenzinen Interesse zu.

Praktisch bedeutet die Alkylierung von Olefinpolymeren wahrscheinlich in jedem Fall einen Nachteil gegenüber der Alkylierung der monomeren Olefine; man wird sie nur da in Er-

wägung ziehen, wo konzentrierte Olefine nicht zugänglich sind.

Herr Dr. Peters weist darauf hin, dass die Eignung von Polymerbenzin für die Alkylierung auch von der Polymerisationsweise (Kontakt) abhängig sein kann und regt an, in diesem Zusammenhang auch über Al_2O_3 polymerisierte Produkte zu untersuchen.

Alkylierung mit Borfluorid als Katalysator

Versuche Oppau

Herr Dr. Jannek berichtet über die Versuche von Herrn Dr. Bertram über die:

Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von Borfluorid-

Flußsäure oder Borfluorid-wasser. (vgl. U.S.A. Ans. 309405 u. 311471-C. Z. 12495

Die Versuche wurden in verkupferten Rührreaktoren von 1 Ltr. Inhalt in flüssiger Phase unter Eigendruck der Kohlenwasserstoffe ausgeführt.

Katalysatorherstellung:

- 1.) 39,5%ige Flußsäure wurde unter Kühlung mit Borfluorid gesättigt. Aus der Gewichtszunahme berechnete sich eine Zusammensetzung, z.B. zu 11,7% BF₃, 17,9% H₂O und 70,4% BF₃.
- 2.) In derselben Weise wurde Wasser mit Borfluorid gesättigt, wobei die Gewichtszunahme 79% betrug.

Die Alkylierungen wurden mit einem Molverhältnis Isobutan - Propylen von 4 : 1 oder 3 : 1 durchgeführt. Das Gewichtsverhältnis von Katalysatorlösung zu den jeweils vorhandenen Kohlenwasserstoffen war etwa 1 : 1 bis 1,5 : 1.

Die Kohlenwasserstoffe wurden flüssig unter Eigendruck abgemessen und das Propylen zuletzt zur Vermeidung eines stärkeren Temperaturanstiegs und um die Bildung von Polymerisaten zurückzudrängen, langsam während 20 - 25 Minuten dem Reaktionsgemisch zugeführt. Der Versuch war beendet, wenn der bei der Propylensugabe zunächst etwas angestiegene Druck wieder gesunken war und einige Zeit konstant blieb. Die Gesamtversuchsdauer betrug 45 - 55 Minuten.

Die günstigste Versuchstemperatur wurde zu 25 - 30° C ermittelt. Bei 0 und 50° C ausgeführte Versuche lieferten schlechtere Ergebnisse, wobei bei durchschnittlich kleinerer Gesamtausbeute relativ mehr höher siedende Produkte entstanden.

Die Katalysatorlösung wurde abgetrennt und die Benzinsanteile vom Alkylat nach Reinigung bis 190° 0 destilliert.

Die Ausbeuten an Gesamtalkylat streuten bei den einzelnen Versuchen stark. Sie betragen in den günstigsten Fällen bei vollständigem Olefinumsatz bis zu 100% der Theorie (238). Das Gesamtalkylat enthielt bis zu 90% Benzinsanteile, meistens allerdings weniger.

-185°

Beispiele:
- - - - -

Katalysator:	Borfluorid-Flußsäure	Borfluorid-Wasser
Molverhältnis:	3:1	3:1
Versuchstemperatur:	30°	25°
Versuchsdauer:	40 Min.	50 Min.
Alkylatausbeute bezogen auf Olefine:	236%	204%
Alkylatausbeute bezogen auf Theorie:	99%	96%
Benzinanteil vom Alkylat:	89%	85%

Bei wiederholter Verwendung derselben Katalysatorlösung ohne jedesmalige frische Sättigung stiegen die Ausbeuten bis zum 3. oder 4. Versuch zunächst stark an, fielen dann aber wieder schnell ab. Der Benzinsanteil verhielt sich entsprechend und betrug z.B. beim 8. Versuch mit Borfluorid-Flußsäure als Katalysator nur noch 64%, beim 6. Versuch mit Borfluorid-Wasser nur noch 42% des Alkylats. Durch Wiederaufbereitung mit Borfluorid kann die Kontaktlösung wieder auf ihre ursprüngliche Wirksamkeit gebracht werden.

Die Motoroktanzahlen der erhaltenen Benzine wurden zu 77,5 - 83,5 bestimmt. Nach Zusatz von 1 ccm/Ltr. Bleitetraäthyl stieg die M-O-Z z.B. von 77,5 auf 94. Die Bleiempfindlichkeit war im Mittel 13,5.

Die Zusammensetzung des Benzins ergab sich nach Feinfraktionierung und Ramanuntersuchung der C₇-Fractionen etwa zu:

	45%	2-4-Dimethylpentan
76 Heptane	30%	2-3-Dimethylpentan
vom Benzin-	1%	2-Methylhexan
anteil	24%	höher siedende Kohlenwasserstoffe

Anderer C₇-Kohlenwasserstoffe waren nicht nachzuweisen, auch kein Triptan.

Zur genaueren Prüfung der Eignung der verwendeten Kontakte für Alkylierungsreaktionen sollen die Versuche im kontinuierlichen Verfahren fortgesetzt werden.

Herr Dr. Pip berichtet über die Versuche zur

Alkylierung von Isobutan mit Äthylen mit Borfluorid/Wasser bzw. Bor-

fluorid/Flußsäure als Katalysator.

Die Versuche wurden in verkupferten 1 Ltr. Schüttel- und 2 Ltr. Rührautoklaven unter dem Eigendruck der Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Vor allem wurde Isobutan mit Äthylen alkyliert in Gegenwart von 40%iger HF, gesättigt mit Borfluorid und Wasser, gesättigt mit Borfluorid. Hierbei zeigte sich im Verlaufe der Alkylierung, daß die Dichte des Katalysators von 1,75 nach etwa 12maliger Alkylierung auf 1,35 gesunken war unter Volumen- und Gewichtszunahme, da die geringen gebildeten Polymerisationsprodukte des Äthylens sich bevorzugt in der Katalysatorschicht ansammelten. Nach dem Verdünnen mit Wasser läßt sich aus dem Katalysator ein Öl abscheiden mit nur geringer Verseifungszahl von 1,8, aber mit sehr hoher Jodzahl (im Vakuum destilliert) ein Zeichen, daß sich stark ungesättigte Produkte gebildet haben. Der Sauerstoffgehalt dieses Öles betrug nur 1,5%.

Durch diese Ansammlung eines Polymerisationsproduktes sinkt die Leistung des Katalysators ab, etwa nach 12maliger Alkylierung; die Regenerierung kann aber ohne Schwierigkeiten durch erneutes Sättigen des Katalysators mit Borfluorid geschehen. Ein Maximum zeigt jeder Katalysator erst bei der dritten oder vierten Anwendung. Die Ergebnisse bei 17 bis 20° waren folgende: Der Katalysator im Schüttelautoklaven betrug dabei 150 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe, im Rührautoklaven 230 Gew.%

Tabelle I

Schüttelautoklav; Molverhältnis $i - C_4H_{10} : C_2H_4 = 1:0,5$ je 12 Stunden.

Katalysator	% Umsatz	% Ausbeute Theorie 307	Jodzahl	Vol.-% - 185	K.O.Z.
40%ige HF 1. Anwendung	97	130	< 2	92	85
+ BF ₃ (= 69%) 4. Anwendung	97,5	292	< 2	90	90,5
12. Anwendung	47	155	6	78	86
" + Ni (4%)	95	230			86
" + Al (4%)					86
40%ige HCl + BF ₃ (= 67%)		210	< 2	84	83,5
Wasser + BF ₃ (= 77%)					85,6
Borfluoridmagnesium- hydrat (= 84%)		220	1	94	85
Wasserfreie HF + BF ₃ (= 3%)		8			
(= 26%)		240			
(= 43%)		307	4		80

Rührautoklav Katalysator	Zeit in Stunden	KW - Molverhältnis	% Ausbeute	Vol. % - 185	% O.Z.
40%ige HF+BF ₃	3	1-C ₄ H ₁₀ :C ₂ F ₄ = 1 : 0,7	260	85	90
75%ige HF+BF ₃	2	" " 1 : 0,6	233	80	90
Wasser + BF ₃	8	" " 1 : 0,6	197	85	90
65%ige H ₃ PO ₄ + BF ₃	3	" " 1 : 0,6		80	92,5

Für die Alkylierung ist hohe Rührgeschwindigkeit sehr wichtig, da sonst leicht höhere Jodzahlen auftreten, wenn über der flüssigen Phase freies Borfluorid sich befindet, welches stark polymerisierend auf das Äthylen einwirkt.

Wasser oder 40%ige HF mit Borfluorid gesättigt, mit oder ohne Nickelzusatz, geben Alkylate mit gleichen Oktanzahlen, nur bei Wasser/Borfluorid mit geringerer Ausbeute.

Die Zusammensetzung des Alkylats ist folgende:

40 - 57°	4 Vol.	
57 - 75°	36 "	100% O.Z.: 99,5. Ramanspektrum: { 2/3: 2,3-Dimethylbutan
75 - 122°	33 "	" " " " : 80 { 1/3: 2-Methylpentan
122 - 185°	20 "	

Wurde der Katalysator siebenmal verwendet, betrug die Alkylatfraktion 57 - 60° 50 Vol. % und enthielt 90% 2,3-Dimethylbutan und nur 10% 2-Methylpentan.

Bei der Alkylierung mit wasserfreier HF/Borfluorid ergab das Alkylat:

- 30 Vol. % n-Pentan (!)
- 10 " 2,3-Dimethylbutan
- 50 " höhere Kohlenwasserstoffe

Die Versuche werden in einer größeren halbkontinuierlichen Apparatur fortgesetzt.

Olefin-Konzentrierung

Im Anschluss an die Kohlenwasserstoffbesprechung in Oppau am 24./25.6.1940, auf der bereits zum Ausdruck gekommen war, dass es für die Alkylierung von n-Butylen notwendig ist, ein möglichst hochprozentiges Olefin einzusetzen, fand eine interne Besprechung der Oppauer Sachbearbeiter statt, auf der Herr Dr. Conrad über die verschiedenen Wege zur Konzentrierung von n-Butylen berichtete, von denen die Absorption mittels Silbernitratlösung am aussichtsreichsten erschien. Hindernd stehen der Anwendung dieses Verfahrens, abgesehen von der einmaligen Investierung für Silbernitrat, vor allem die erheblichen Betriebskosten entgegen, die sich aus dem hohen Energieverbrauch für die Austreibung des absorbierten n-Butylens aus der Silbernitratlösung durch Erwärmung ergeben. Im Verlauf einer Diskussion über die Möglichkeit, die Energiekosten durch geeignete betriebliche Massnahmen herabzusetzen, wurde der Vorschlag gemacht (Dr. Hofeditz), das Verfahren der Butylen-Konzentrierung mit der Alkylierung derart zu kuppeln, dass man das bei der Alkylierung in grossen Mengen zwecks Temperatur-Abführung verdampfte Isobutan, das wieder kondensiert und in die Alkylierung zurückgegeben wird, zuvor durch die mit n-Butylen beladene Absorptionsflüssigkeit leitet, um durch Ausspülung des n-Butylens mit dem Isobutan die Austreibung des Olefins aus der Waschlösung zu erleichtern und damit die hierfür benötigten Energiekosten herabzusetzen. Das mit n-Butylen beladene Isobutan wäre nach seiner Verflüssigung in der üblichen Weise in das Alkylierungsgefäss zurückzuleiten.

Es wurden in Oppau Versuche über die Anwendbarkeit dieser Kombination aufgenommen, die jedoch noch nicht abgeschlossen sind. Da Herr Dr. Conrad aus der Besprechung dringend abberufen worden war, konnte über den Stand der Versuche in der

Besprechung nicht berichtet werden. Leuna hat im Anschluss an eine Besprechung mit Herrn Dr. Conrad gleichfalls Versuche in dieser Richtung aufgenommen, die jedoch auch noch nicht abgeschlossen sind.

Herr Dr. Häuber wird Versuche zur n-Butylen-Konzentrierung mittels äthanolaminhaltiger Kupferlauge vornehmen.

Schwefelsäure-Regeneration

Über die Frage der Schwefelsäure-Regeneration, der im Zusammenhang mit der Alkylierung besondere Bedeutung zukommt, soll zu gegebener Zeit eine Besprechung stattfinden, auf der Herr Dr. Schellmann auch über amerikanische Erfahrungen - soweit uns solche bekannt sind - berichten soll.

Säurepolymerisation in USA

Herr Dr. Hofeditz gibt einen kurzen Überblick über die Entwicklung des Cold Acid- und des Hot Acid-Verfahrens in USA. Die beiden Polymerisationsverfahren haben sich nacheinander aus der Butylalkohol-Herstellung auf Basis Isobutylen, n-Butylen, wie sie in Krackgasen vorkommen, entwickelt.

Für die Herstellung des Tert.-Butanols wurde das zu 10-20 % neben 20-40 % n-Butylen im C₄-Cut von Krackgasen enthaltene Isobutylen mittels 60-65 %iger H₂SO₄ bei 30-35°C selektiv extrahiert und die dabei erhaltene "fette" Säure durch Hydrolyse zum Alkohol gespalten.

Für die Gewinnung von Diisobutylen aus der "fetten" Säure wird die Säure durch kupferne Rohrschlangen, die sich in einem kochenden Wasserbad befinden, geleitet. Hierdurch wird das Isobutylen polymerisiert und von der Säure als Diisobutylen abgetrennt. Die verschiedenen Anlagen zur Herstellung von Diisobutylen

auf diesem Wege unterscheiden sich hinsichtlich des Polymerisationsvorgangs grundsätzlich nicht von einander. Dagegen bestehen verschiedene Arbeitsweisen für die selektive Absorption des Isobutylens aus dem C_4 -Cut. Für die Absorption des Isobutylens wird der C_4 -Cut durch Düsen mit der Säure gemischt und das Gemisch durch einen Wasser gekühlten Reaktor geleitet. Nach dem Verlassen des Reaktors wird die mit Isobutylen beladene Säure von den Rest- C_4 -Kohlenwasserstoffen in einem Abscheider getrennt und die Säure nach der Polymerisation des darin enthaltenen Isobutylens der Absorptionsstufe wieder zugeführt. Die verschiedenen hierbei angewendeten Arbeitsweisen unterscheiden sich vor allem dadurch, dass in der Absorptionsstufe bei einem Teil der Anlagen nur Schwefelsäure im Kreislauf geführt wird, während bei einem andern Teil der Anlagen sich Schwefelsäure-Kohlenwasserstoff-Emulsion im Umlauf befindet. Die letztgenannte Arbeitsweise hat sich zwar bei der Diisobutylen-Herstellung nach dem Cold Acid-Verfahren gleichfalls gut bewährt, führte aber bei Umstellung auf das Hot Acid-Verfahren zu erhöhten Korrosionsschwierigkeiten. Die Leistungen verschiedener Anlagen zur Herstellung von Diisobutylen nach dem Cold Acid-Prozess zeigt folgende Tabelle:

	Isobutylen im Eingang	- davon in H_2SO_4 ab- sorbiert	vom absor- bierten iC_4H_8 poly- merisiert	Diisobu- tylen im Polymerisat	Ausbeute Di- isobutylen bezogen auf eingesetztes Isobutylen
I	12 %	78 %	75 %	72 %	42 %
II	13 %	82 %	87,5 %	75 %	54 %
III	20 %	86 %	89 %	69,5 %	53,2 %

./.

Ein typisches Cold Acid-Rohpolymerisat enthält 8 % C₄, 75 % Diisobutylene, 17 % Trimeres + Höhere. Die O.Z. des hydrierten Diisobutylens beträgt etwa 99,5. Der Säureverbrauch (auf 93 %ige gerechnet) beträgt pro cbm fertiges Isooktan ca. 32 kg.

Hot Acid-Prozess

Der Hot Acid-Prozess unterscheidet sich vom Cold Acid-Prozess dadurch, dass man bei der Absorption höhere Temperaturen (77-85°C) anwendet. Hierdurch wird

- 1.) der Polymerisationsprozess in die Absorptionsstufe verlegt und
- 2.) wird ausser Isobutylene auch das n-Butylene von der Schwefelsäure absorbiert und beide Olefine zu Misch-Oktylene polymerisiert.

Die Umstellung der Anlagen auf den Hot Acid-Prozess war demgemäss nicht schwierig, doch traten im Gefolge dieser Umstellung einige besondere Komplikationen auf:

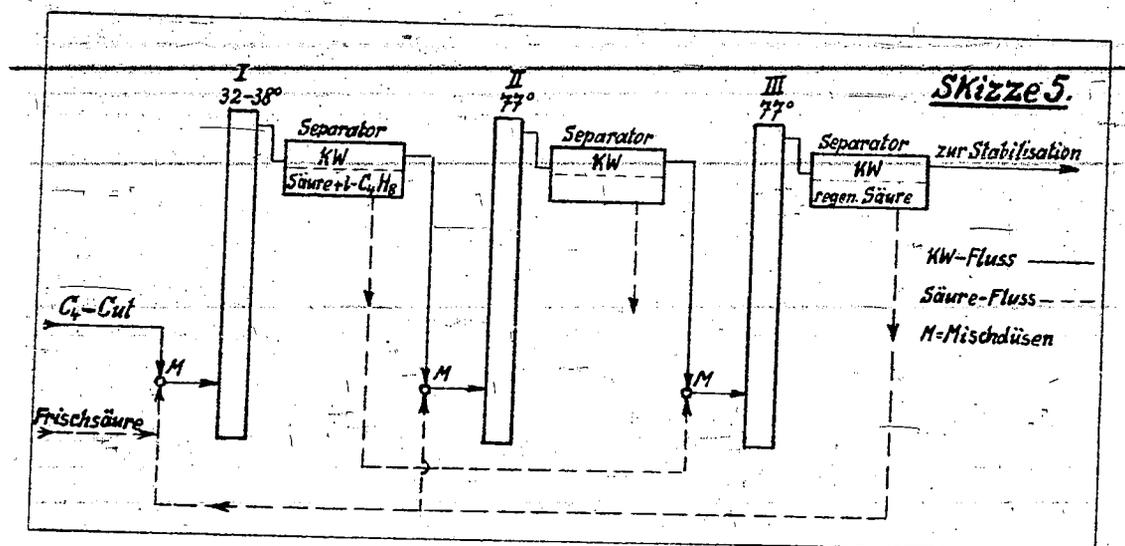
- 1.) Es stieg der Gehalt an Schwefelsäureverbindungen im Polymerisationsprodukt.
- 2.) Man begegnete grösseren Korrosionsschwierigkeiten.
- 3.) Es musste durch besondere Massnahmen dafür gesorgt werden, dass möglichst viel Isobutylene in Reaktion mit n-Butylene trat, um eine max. Ausnutzung des Isobutylens für die Herstellung des hoch-oktanzahligen Misch-Polymerisats zu gewährleisten.

Zu 1): Die Entfernung der mit Natronlauge unter 100°C nicht zerstöbaren Schwefelsäure-Verbindungen aus dem Produkt wurde erreicht durch Behandlung des Polymerisats bei erhöhter Temperatur (140-160°C) mit NaOH unter entsprechendem Druck.

Zu 2): Die erhöhten Korrosionserscheinungen konnten nie ganz beseitigt werden. Es war festgestellt worden, dass sie besonders an Stellen turbulenter Strömung auftraten, also beispielsweise an und hinter den Mischdüsen für Kohlenwasserstoff

und Säure sowie hinter Querschnittsverengungen in den Rohrleitungen, etc. Da ausserdem die Korrosion in den Anlagen, in denen Säure-K.W.-Emulsion im Kreislauf geführt wurde, besonders stark war, ist für das Hot Acid-Verfahren die Arbeitsweise, nach der nur Säure im Kreislauf geführt wird, vorzuziehen. Hierbei haben sich auch geringere Schwierigkeiten bezüglich Abdichtung der Pumpen ergeben, die sich bei Emulsionsförderung als besonders schwierig gezeigt haben. Im übrigen hat man durch Vermeidung von turbulenten Strömungen Korrosionen nach Möglichkeit auf ein Mindestmass beschränkt.

Zu 3): Zwecks Erzeugung max. Mengen Misch-Polymerisat ist es notwendig, n-Butylen nach Möglichkeit in grossem Überschuss über Isobutylen zu haben. Um dies, insbesondere bei solchen C_4 -Kohlenwasserstoffen, in denen das Verhältnis n-Butylen: Isobutylen von Natur aus niedrig ist, zu erreichen, wurde folgende Arbeitsweise mit Erfolg versuchsweise angewendet:



Wie aus obiger Skizze ersichtlich, werden von dem eintretenden C_4 -Gemisch in der ersten Stufe bei 32-38°C etwa 30-40% des Isobutylen selektiv von Schwefelsäure absorbiert. Die Rest- C_4 -Kohlenwasserstoffe enthalten jetzt n-Butylen im Überschuss

über Isobutylen und werden nach Abtrennen von der isobutylenhaltigen Säure in der zweiten Stufe mit regenerierter Säure bei 77°C behandelt, wo praktisch alles Isobutylen und ein entsprechender Anteil n-Butylen in Polymerisat übergeführt wird. Das die zweite Stufe verlassende, praktisch nur noch n-Butylen enthaltende C₄-Gemisch wird in einer dritten Stufe mit der isobutylenhaltigen Schwefelsäure aus der ersten (Absorptions-) Stufe zusammengebracht, in der gleichfalls bei 77°C das Isobutylen der Säure mit weiteren n-Butylen-Mengen aus dem C₄-Gemisch polymerisiert wird.

Durch diese Arbeitsweise ist es möglich, bei der Polymerisation stets ein günstigeres n : iso-Verhältnis einzuhalten als bei der normalen Arbeitsweise. Die versuchsweise Verarbeitung eines C₄-Cuts, der etwa 31-32 % n-Butylen und 13-15 % Isobutylen enthielt, ergab bei normaler Arbeitsweise eine Polymerisatbildung von 170,5 %, bezogen auf polymerisiertes Isobutylen, und mit obiger Fahrweise eine Polymerisatbildung von 185 %, bezogen auf polymerisiertes Isobutylen.

In der folgenden Tabelle sind einige typische Betriebsergebnisse aus technischen Hot Acid-Polymerisationsanlagen zusammengestellt:

Säure : K.W. im Reaktionsraum:	4-5 : 1	3,5 : 1
Säure-Konzentration:	70 %	70,5 %
Temperatur:	76-80°C	79-85°C
Gew.-% i-C ₄ H ₈ im Eingang:	13,7	13,3
Gew.-% n-C ₄ H ₈ im Eingang:	29,4	35,5
Gew.-% i-C ₄ H ₈ polymerisiert:	97,1	94,8
Gew.-% n-C ₄ H ₈ polymerisiert:	35,4	36,6
% Polymer bezogen auf i-C ₄ H ₈ :	196	202
Oktylgehalt im gasfreien Polymer:	81 Vol.-%	77 Vol.-%
1 kg H ₂ SO ₄ (93 %) erzeugt gasfreies Polymer:	28,7 ltr	32,5 ltr
O.Z. nach Hydrierung:	96,5	97,5

In der nachfolgenden Tabelle sind die Betriebsbedingungen für eine andere Anlage, in der ein C_4 -Gemisch von höherem Isobutylene: n-Butylene-Verhältnis (18 % i-, 27 % n-Butylene) verarbeitet wurde, dargestellt. In dieser Anlage wurde Emulsion im Kreislauf geführt (Säure: K.W.-Verhältnis 1 : 1). Bemerkenswert ist, dass bei einer Verweilzeit von 11,3 Min. nur 131,6 % Polymerisat ausbeute, bezogen auf i-Butylene, erhalten wurde, während nach Vergrößerung der Verweilzeit auf 20,9 Min. durch Einführung weiterer Time-Tanks die Polymerisat ausbeute auf 141,6 % verbessert werden konnte:

	<u>Alte Anlage</u>	<u>Erweiterte Anlage</u>	<u>% Steigerung</u>
Inhalt des Polymerisationssystems ltr	2850	5300	87
Vol. K.W. im Polymerisator, ltr	1420	2650	87
B.B.-Eingang ltr/Min.	125,6	126,8	0,9
Verweilzeit Min.	11,3	20,9	85
Kreislaufpumpenförderung ltr/Min.	1513	2725	80
Rückführungsverhältnis	5,0	9,8	96
Säure:K.W.-Verhältnis	1 : 1	1 : 1	0
H_2SO_4 -Verbrauch (100 %) gr/ltr Polymer	22,8	28,8	26
ltr Polymer/kg H_2SO_4	43,9	34,7	--
ltr Polymer/ltr. Isobutylene	1,316	1,416	7,7

Für die gleichfalls beobachtete starke Steigerung des H_2SO_4 -Verbrauchs konnte eine Erklärung noch nicht gegeben werden.

I S O M E R I S I E R U N G

Herr Dr. Hantge berichtet über die Versuche zur Isomerisierung von n-Butan mit Aluminiumchlorid in Oppau.

Die Versuche wurden sämtlich im V2A.Schüttelautoklaven von 1/2 ltr Inhalt im 100 ccm Masstab durchgeführt. Als Katalysator dienten 10 % Al Cl₃, die mit 30 % Diatomit-Pulver verdünnt wurden. (Ohne Diatomit waren die Ergebnisse schlechter, desgl. mit Kieselgel, ebenso bei 5 % und 2,5 % Al Cl₃). Es wurde mit Veränderung der Zeit und Temperatur in flüssiger Phase bei Eigendruck gefahren.

In 10 Stunden wurde bei 105°C ein Umsatz zu 60 % 1-Butan, 1 % Propan und 7 % höher-siedenden K.W. (=88 % i-Butanausbeute) erhalten. Zusatz von Chlorwasserstoff als Aktivator verkürzte die Zeit und erhöhte Umsatz und Ausbeute. Mehr als 1 atü HCl (bei den Apparaturabmessungen entsprach 1 atü HCl gerade 1 % HCl bezogen auf Kohlenwasserstoffe) ist zur Erzielung bester Ausbeuten und Umsätze nicht erforderlich. Günstigste Reaktionszeit ist 1-2 Stunden.

Zeit Std.	Temp. °C	atü-% HCl	% Umsatz			% i-C ₄ Ausbeute
			% i-C ₄	% C ₃	% C ₅ u. höhere	
1	105	1	58	1	2	95
2	105	1	63	1	1	97

Anwendung von Wasserstoff zeigt im ganzen nur wenig Einfluss. Sie wirkt sich in kürzerer Reaktionszeit, guter Ausbeute und gutem Umsatz bei etwas erhöhter Temperatur aus. (Versuche im Rührautoklaven 1 Std., 120°C, 1 atü HCl).

H ₂ atü	% Umsatz			% i-C ₄ Ausbeute
	i-C ₄	C ₃	C ₅	
-	71	7	7	84
20	63	0	1	98
50	66	1	1	97

Eine Reihe von weiteren Fragen soll in einer kleinen, kontinuierlich laufenden Apparatur geklärt werden.

Herr Dr. Hantge hält es für möglich, dass der Kontakt am Schluss der Versuche noch nicht erschöpft ist.

Herr Dr. Herold teilte über die Versuche in Leuna zur Isomerisierung von n-Butan mittels $AlCl_3$ mit, dass die auf der letzten K.W.-Besprechung von Leuna vertretene Ansicht, dass die Isomerisierung nicht von Aluminiumchlorid, sondern von dessen Kohlenwasserstoff-Anlagerungsverbindung katalysiert wird, sich bei der weiteren Untersuchung als nicht haltbar erwiesen hat. Der seinerzeit mit 1 % angegebene Kontaktverbrauch hat sich auch bei den weiteren Untersuchungen nicht geändert. Nach den Erfahrungen von Leuna ist es zweckmässig, dem Gas etwa 10-20 % HCl zuzusetzen.

Da es unzweifelhaft einen grossen Vorteil bedeuten würde für die Isomerisierung einen festen Kontakt zur Verfügung zu haben wurden in Leuna entsprechende Versuche gemacht, Aluminiumchlorid auf Träger aufzubringen. So z.B. wurde mit einem Kontakt, bestehend aus 17 % Aluminiumchlorid, das auf einem bei 450° im Vacuum getrockneten Al_2O_3 niedergeschlagen war, gearbeitet. Die Versuche befinden sich noch im Anfangsstadium, sodass Näheres hierüber noch nicht gesagt werden kann.

Herr Dr. Ringer weist darauf hin, dass auch in USA Versuche mit Aluminiumchlorid auf Trägern durchgeführt wurden. Von den verschiedenen Sorten Aluminiumoxyd, die für die Mischung mit Aluminiumchlorid in Frage kamen, soll sich besonders das in dem Abschnitt über katalytische Dehydrierung (S.15) bereits erwähnte Aluminiumoxyd eignen. Die Herstellung dieser Isomerisierungskontakte geschah in einem Fall z.B. durch einfache Mischung der Kontaktbestandteile und nachfolgende

Verformung in Pillen. Der Aluminiumchloridgehalt des Kontakts wurde bei diesen Untersuchungen variiert von 30-70 %; man hat zum Schluss einen 50 % Al Cl_3 -haltigen Kontakt verwendet. Die Temperatur bei der Isomerisierung soll nicht über 105°C sein, Druck 14 at, HCl am Anfang nicht über 2 Mol.-%, bezogen auf n-Butan. Nach den in USA gemachten Erfahrungen schädigt ein grösserer HCl-Zusatz den Kontakt und wirkt auf das zu isomerisierende Gas spaltend. Es wurde aber erkannt, dass es zweckmässig ist, den Kontakt von Zeit zu Zeit zwecks Regeneration einer HCl -Behandlung zu unterwerfen.

Eine als besonders vorteilhaft angesehene Arbeitsweise besteht darin, dass man die HCl-Konzentration während des Prozesses steigert in demselben Mass, in dem die Kontakt-Aktivität abzunehmen beginnt. Man ist dabei bis auf 20 Mol.-% HCl gegangen. Ein derartiger fester Aluminiumchlorid-Kontakt war 2000 Stunden in Betrieb, wobei der Umsatz von anfänglich 65 % auf 45 % zurückging. Der Kontakt hat 1800 kg Isobutan pro kg Aluminiumchlorid produziert. In der ersten Zeit wurde der Kontakt jeweils nur über das Wochenende mit HCl regeneriert, späterhin wurden dem Gas allmählich ansteigende HCl-Mengen zugesetzt. Es ist wichtig, mit dem HCl-Zusatz nicht zu früh, andererseits aber auch nicht zu spät zu beginnen.

Nach amerikanischen Versuchen kommen andere Trägermaterialien als Al_2O_3 , ferner Noritkohle und vorbehandelter Bauxit für die Herstellung von Kontakt nicht in Frage.

Interessant ist es, dass bei den amerikanischen Isomerisierungsversuchen sich des öfteren Schwierigkeiten infolge der zu starken Wärmetönung der Reaktion ergeben haben, wodurch der Umsatz zurückging und die Lebensdauer der Kontakte beeinträchtigt wurde. In Leuna hat man derartige Schwierigkeiten bisher noch nicht beobachtet. Es wird sich jedoch empfehlen, im Einklang mit den amerikanischen Erfahrungen, für die Isomerisierungsreaktion nicht zu grosse Rohrdurchmesser zu wählen (nicht über 50 mm) Die Frage der Herstellung von

Mischkontakten für die Isomerisierung ist auch in USA noch nicht gelöst. Man hat Versuche gemacht mit imprägnierten, getauchten und gemischten Kontakten. Bei der Kontaktherstellung ist darauf zu achten, dass Wasser eine gewisse Rolle spielt. Als sehr zweckmässig hat sich erwiesen, 100 %iges Aluminiumchlorid zur Vorreinigung des Eingangsgases vorzulegen.

Die Isomerisierungsversuche in Leuna und Oppau sollen im Hinblick auf die Entwicklung fester Kontakte weiter fortgesetzt werden, wobei es erwünscht wäre, wenn man einen anderen Träger als Tonerde auffinden würde.

Im Rahmen des Alkylierungsprojektes kommen die Arbeiten über Isomerisierung jedoch erst in zweiter Linie in Frage.

Im Einklang mit amerikanischen Ergebnissen wurde auch bei uns gefunden, dass die Isomerisierung höherer Kohlenwasserstoffe zu sehr viel schlechteren Ergebnissen führt. Nach amerikanischen Versuchen soll sich für die Isomerisierung höherer Kohlenwasserstoffe ein Gemisch von Aluminiumchlorid mit Aluminiumspänen besonders geeignet haben. Die Selektivität der Isomerisierung soll hierbei von 92-93 % zu Anfang auf 98-99 % angestiegen sein.

Herr Dr. Bähr weist darauf hin, dass bei der Alkylierung von Benzol gefunden wurde, dass mit verschiedenen Aluminiumchlorid-Sorten verschiedene Resultate erzielt worden sind. Beispielsweise erhielt man mit dem einen Aluminiumchlorid 5 %, mit einem anderen 3 % Nebenprodukte.

POLYMERBENZIN-HERSTELLUNG

Herr Dr. Schütze berichtet über den Stand des Polymerbenzinverfahrens.

Die beiden Polymerbenzinaanlagen bei der Brabag in Schwarzheide (Hoch- und Mitteldruckanlage) laufen seit Inbetriebnahme ohne Störung. Bei der dritten (Hochdruck-) Anlage für die Verarbeitung von 15-25 tato Gasol für die Gewerkschaft Victor in Rauxel soll in diesem Frühjahr mit der Montage begonnen werden. Die Anlage soll um die Jahresmitte angefahren werden.

Interesse für eine Polymerbenzinaanlage besteht auch seitens der Mineralölwerke Stettin-Pölitz. Die Anlage soll Paraffin-Spaltgas mit etwa 45 % $C_3 - C_4$ -Olefinen neben etwa 25 % Äthylen verarbeiten. Es wird eine Produktion von etwa 4000 tato Benzin erwartet. Laboratoriumsversuche mit einem diesem Gas entsprechenden höheren Äthylengehalt bestätigten unsere Erwartung, dass das Äthylen, wenn es in grösserer Konzentration angewendet wird, zu einem Teil (im vorliegenden Falle 50 %) mit polymerisiert wird. Die Oktanzahl des Benzins wird hierdurch nicht beeinflusst, doch fällt der bis 200° siedende Anteil des Rohpolymerisats von etwa 93 % auf 87 %.

Weiteres Interesse für eine Polymerbenzinaanlage zur Verarbeitung von Krackgasen aus Rohöl (Olefingehalt 25-30 %) besteht auch seitens der Apollowerke in Pressburg. Es würde zunächst eine Anlage für die Erzeugung von 1500 tato Benzin in Frage kommen.

Die Versuche zur Weiterentwicklung des Polymerisationskontaktes haben jetzt dazu geführt, dass die Herstellung einer grösseren Charge Magnesiumkontakt beginnen kann, mit dem im Frühjahr ein Grossversuch in der Hochdruckanlage in Schwarzheide durchgeführt werden soll. Nach den Ergebnissen der Laborversuche

wird es zur Erreichung einer langen Kontaktlebensdauer vorteilhaft sein, Magnesiumphosphat-Kontakte bei 180-190°C zu fahren. Bei der bisher üblichen Reaktionstemperatur von 220°C verläuft die Umwandlung des Magnesiumorthophosphats in das inaktive Metaphosphat anscheinend zu rasch. Eine Probe von 1 ltr Magnesiumphosphat-Kontakt war am 30. 7. des vergangenen Jahres nach Leuna geschickt worden zwecks Untersuchung auf seine Verwendbarkeit für die Isobutylene-Polymerisation.

Herr Dr. Herold teilt dazu mit, dass der Versuch befriedigend verlaufen sei; es hätten sich keine Unterschiede gegenüber dem in Leuna gebräuchlichen Phosphorsäure-Asbest-Kontakt gezeigt. Leuna möchte eine grössere Probe von 300 ltr des Kontaktes für einen Grossversuch haben.-

Gelegentlich eines kurzen Besuchs in der Besprechung wurde Herr Direktor Dr. Bütetisch zusammenfassend über den derzeitigen Stand der Versuchsarbeiten, insbesondere soweit sie für das Alkylierungsprojekt von Leuna von Wichtigkeit sind, unterrichtet. Herr Direktor Dr. Bütetisch hob bei der Gelegenheit noch einmal hervor, dass der Bau der Alkylierungsanlage in Leuna infolge einer Auflage seitens des Reichs jetzt schnellstens vorangetrieben werden müsse, und begrüsst es in diesem Zusammenhang besonders, dass die Frage eines geeigneten Kontaktes für die Dehydrierung von n-Butan durch die Versuchsarbeiten von Oppau gelöst und dass Oppau in der Lage ist, diesen Kontakt auch in grossem Masstabe für die Beschickung der Dehydrierungsanlagen zur Verfügung zu stellen.

Die nächste Erfahrungsaustauschsitzung soll in etwa einem halben Jahr stattfinden.

Herold