

Abteilung Mineralogie

3517-35

Protokoll der Kohlenwasserstoff-
Besprechung vom 24.-25.7.40
in Oppau

9091110

Nº 31

Exemplar Nr

Protokoll

der

Kohlenwasserstoff - Besprechung

am 24. und 25. Juli 1940 in Oppau.

Themen:

Isomerisierung

Dehydrierung

Alkylierung

Neohexan

Aromatisierung

Polymerbenzin

von Dr. Hofeditz und Dr. Hummel.

Protokoll
der
Kohlenwasserstoff - Besprechung
am 24. und 25. Juli 1940 in Oppau.

Themen:

Isomerisierung

Dehydrierung

Alkylierung

Neohexan

Aromatisierung

Polymerbenzin

von Dr. Hofeditz und Dr. Hummel.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Anwesenheitsliste	1
Vorwort	" 2
I. <u>Isomerisierung</u>	" 2-6
mittels Wolframsulfid (Leuna)	" 2
mittels $AlCl_3$ (Leuna)	" 3
Diskussion	" 5
II. <u>Dehydrierung</u>	" 7-16
Versuche Oppau	" 7
Versuche Leuna	" 9
a) n-Butan	" 9
b) i-Butan	" 10
Diskussion	" 13
III. <u>Alkylierung</u>	" 17-27
Versuche Oppau (mit Skizzen)	" 17
Versuche Abt. Hochdruck	" 18
Versuche Leuna	" 19
A. Laborversuche	" 19
B. Kleintechn. Versuche	" 21
C. <u>2 Stufen-Alkylierung</u> (mit Skizzen)	" 21
D. Kombinierte Isomerisierung und Alkylierung	" 24
Diskussion	" 24
IV. <u>Neohexan</u>	" 28-33
Katalyt. Herstellung (Versuche Oppau)	" 28
Thermische Herstellung in USA	" 29
Versuche Leuna	" 31
Thermische Herstellung (Versuche Oppau)	" 32
Zusammenfassung	" 32
V. <u>Aromatisierung</u>	" 34-37
Versuche Oppau	" 34
Diskussion	" 36
VI. <u>Polymerbenzin</u>	" 38-42
Betrieb der 30 at- und der 200 at-Anlagen in Ruhland	" 38
Kontaktversuche Oppau	" 39
Diskussion	" 41

1
5. Juli 1940

Kohlenwasserstoffbesprechung am 24. und 25.6.1940 in Oppau.

Gasverarbeitung,

Anwesend:

Dr. Ringer (Vorsitz) Spartenbüro
Dr. Hofeditz " "
Dr. Schellmann " "

Dr. Wietzel Ammonlabor

Dr. Ertel

Dr. Conrad

Dr. Andrussow

Dr. Hantge (zeitweise)

Dr. Helms

Dr. Hummel

Dr. Haubach

Dr. Jannek

Dr. Klein

Dr. Schulz

Dr. Schütze

Dr. Stüwener

Dr. Häuber Generator-Versuche Op.

Dr. F. Winkler

Dr. Hirschbeck

Dr. Kuhn Kokerei-D-Versuche

Dr. Rudorfer

Dr. Herold Leuna

Dr. Kolb (AWP)

Dr. Pohl, Hugo

Dr. Pohl, Franz

Dr. Strätz

Dir. Dr. Pier (zeitweise) Hochdruck-Versuche Lu 35

Dr. Bühr

Dr. Corr

Dr. Free

Dr. Göhre

Dr. von Hartmann

Dr. Donath (zeitweise)

Dr. K. Peters

Dr. Öttinger (zeitweise)

Herr Dr. Ringer eröffnet die Besprechung und hebt hervor, dass das Problem der Verarbeitung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, das bisher für Deutschland vorwiegend Bedeutung für die Verarbeitung der bei der Benzinsynthese nach dem Hochdruck- oder nach dem Fischer-Verfahren anfallenden Kohlenwasserstoffe besass, in Zukunft u.U. von besonderem Interesse für die Erd- und Raffineriegasverarbeitung werden kann, dann nämlich, wenn die I.G. sich zukünftig stärker in die Ölverarbeitung Europas einschaltet, und solche Verfahren entweder in eigenen oder in von ihr lizenzierten Anlagen verwendet. Auf der Tagesordnung der Kohlenwasserstoff-Besprechung standen folgende Probleme und Arbeitsrichtungen:

1. Isomerisierung
2. Dehydrierung
3. Alkylierung
4. Aromatisierung
5. Polymerisation zu Polymerbenzin.

I.

Isomerisierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Referat Dr. Pohl.

In Leuna wird die Isomerisierung von n-Butan in 2 Richtungen bearbeitet:

- A) Isomerisierung von n-Butan unter Wasserstoffdruck an Wolframsulfid-Kontakten.
- B) Isomerisierung mit Aluminiumchlorid bei niederen Drucken.

Isomerisierung von n-Butan mit Wolframsulfid.

Durch systematische Kontaktstudien und Weiterentwicklung der Ar-

Versuche in Richtung der Verwendung niedrigerer Drucke, die nach den bisherigen Arbeiten als aussichtsreich anzusehen sind, ausgebaut werden. Als Ausbeuten kann man mit 85 % rechnen.

Die Isomerisierungsversuche mit Aluminiumchlorid sind im Kleinen so weit, dass man beim Butan gute Isomerisierung erreicht, wobei die Ausbeuten anscheinend etwas höher liegen als beim Wolframsulfid. Die Schlammverluste an Aluminiumchlorid, die heute schon bei ca 1 % liegen, werden für die Kalkulation des Verfahrens nicht entscheidend sein. Da auch dieses Verfahren in Leuna in halbtechnischem Maßstab geprüft werden soll, können die beiden Verfahren in Bälde miteinander verglichen werden. Oppau setzt die Autoklavenversuche weiter fort, sodass hier keine Doppelarbeit geleistet wird.

Als Nebenproblem soll die Isomerisierung von Pentan und Hexan verfolgt werden. Die Patentlage sollte sowohl für Deutschland, wie auch für Europa untersucht werden.

II.

Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

I. Versuche Oppau.

Dr. Conrad berichtet über den Stand der Oppauer Arbeiten auf dem Gebiet der Dehydrierung von Butan:

Der in der KW-Besprechung in Leuna am 14./15.12.1939 beschriebene hochaktive Dehydrierungskontakt gab mit n-Butan, wie damals schon angegeben, folgende Werte:

<u>Belastung</u>	<u>Periode</u>	<u>Umsatz</u>	<u>Ausbeute</u>	<u>Versuchsgrösse</u>
500 fach	8 Std.	40 %	90 %	0,5 L
1000	5	33	90	0,5
1000	8	30	90-94	1

Den Angaben lagen Stockanalysen des Analytischen Labors Oppau zugrunde.

Der Kontakt konnte 44 mal ohne merkliches Abklingen reaktiviert werden.

Bei der Belastung 1:500 fällt dabei ein Butan- Butylen-Gemisch für eine etwaige Alkylierung an, das etwa 45 % C₄H₈ enthält. Die Angaben konnten bei einem Besuch von Dr. Rudorfer in Leuna experimentell bestätigt werden (vgl. Niederschrift vom 29.1.1940).

Da dieser hochaktive ^{Kontakt} jedoch hinsichtlich Härte, Abriebfestigkeit und Schleusfähigkeit für eine technische Verwendung nicht genügte, wurde versucht, einen Kontakt in der von Leuna gewünschten Kugelform herzustellen und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

Eine Tränkung von Kugeln aus aktiver Tonerde, die Dr. Stöwener hergestellt hatte und die sehr hart waren, führte nur zu sehr wenig aktiven Kontakten. Durch Herstellung einer Paste aus der reaktionsfähigen Tonerde von Dr. Stöwener und Chromverbindungen und Verformung dieser Paste zu Kugeln und geeignete Trocknung wurde ein Kontakt erhalten, der in der gewünschten Kugelform grosse Härte und ausreichende Aktivität vereinigte. Die katalytische Wirksamkeit erreicht annähernd diejenige des früheren Kontaktes der gleichen Korngrösse. Besonders geeignet ist dieser Kontakt für die katalytische Dehydrierung von Isobutan, wo er höhere Umsätze gibt. Es wurden folgende Werte erhalten, denen technische Analysen zugrunde liegen:

	Belastung	Periode	% C ₄ H ₈	Umsatz (ungefähr)	Ausbeute
n-Butan	500	8 Std.	26-21	30-35	(90)
	500	4	25	35-40	(90)
Isobutan	500	8	25	35-40	(90)
	500	4	29	45	

Reaktionstemperatur: ca 530°C.

Bei der Dehydrierung von Propan wurde mit dem hochaktiven Kontakt folgendes Ergebnis erhalten (Stoßanalysen):

500	8 Std.	C ₃ H ₆ 20.5	31	88
500	8	24.5	43	83
1000	7	17.0	24	90

Reaktionstemperatur: ca 560°C.

Im Anschluss an das Referat von Dr. Conrad wird die Frage der Lieferbarkeit von 1 ^{kg} des hochaktiven Oppauer Kontaktes in Kugel-

Kontakt	Bel.	Temp.	Laufzeit	Period. Länge	Umsatz	Ausbeute	% C auf Kontakt	% C_4H_{10}
140		530°	80	8	30,0	90 %	3,6 %	0,41
Opp.Kontakt)	500	530°	200	8	10,0		2,6 %	-
203-Cr ₂ O ₃ -K ₂ O		590°	720	8	35,0-40%	80 %	5,0 %	0,57
4,8% 2-2,5								
2230	1000	510	72	8	26,0	90-92 %	5,2	0,25
203-Cr ₂ O ₃ -K		525°	416	8	12,6	90 %	4,5	0,22
4-5% 2-2,5								

2. Halbtechnische Versuche.

In einem 25-l-Kontaktrohr wurde die Dehydrierung von n C_4H_{10} mit Kontakt Lu 235 in bewegtem System studiert. Über 200 Stunden Versuchszeit wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Belastung	Temperatur			Umsatz	Ausbeute	R Z A Raumzeitausbeute	Aufenthalt dauer d. Kt
	oben	mitte	unten				
560	500°	540	550°	22-24%	84-90%	0,260	5 Std.

Der Abrieb des Kontaktes war infolge der unregelmässigen Körnung (4-6 mm) und Oberfläche ca. 2-3 mal so gross wie bei kugelförmigem Kontakt. Brückenbildung trat nicht ein. Im wesentlichen wurden die Werte des Kleinversuches erreicht.

3. Dehydrierung von i C_4H_{10}

3.1. Laborversuche.

Die Untersuchung des in Leuna entwickelten Betriebskontaktes 1850 in Kugelform ist abgeschlossen. Der Kontakt zeichnet sich durch eine erhebliche mechanische Festigkeit und sehr hohe chem. Lebensfähigkeit aus, erreicht jedoch nicht die Aktivität der Stoewener Aktivtonerden.

Im Laufe der Kontaktentwicklung wurden die Stoewener Tonerden untersucht und der Einfluss der Alkalisierung studiert.

Kontakt	Bel.	Temp.	Laufzeit	Period. länge	Umsatz	Ausbeute	%C auf Kontakt	%C ₄ H ₁₀
2230 (695a+K ₂ Cr ₂ O ₇)	1000	500°	8	8	27,0	93,3	4,4	0,21
	1000	505°	72	8	25,0	93,0	2,3	0,11
		550°	440	8	15,0	89,3	2,4	0,12

Die alkalisierten Kontakte mit Stoewener Tonerde sind bereits bei 500° hochaktiv, klingen jedoch verhältnismässig schnell ab. Spitzenwerte über 4 Stunden ergaben 35-40% Umsatz bei 550°C.

Ähnliche Ergebnisse brachten die in Leuna durch Fällung hergestellten aktiven Tonerden.

Kontakt	Temp.	Period. länge	Umsatz	Ausbeute	Bel.
Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ K ₂ O 3-5% 2=2,5%	560°	2	40 %	95 %	1000
Nr. 5245		4	34 %	94 %	1000

Jedoch bereitet die Reproduktion der Kontakte noch Schwierigkeiten. Die Kontakte sind hart, können jedoch noch nicht in Kugelform gebracht werden.

Das Studium des Einflusses geringer Feuchtigkeitsmengen im Butan zeigte, dass 0,1 mol % H₂O-Dampf noch keinerlei Einfluss auf die Dehydrierung ausübt. Höhere Feuchtigkeitsmengen erniedrigen die Kontaktaktivität.

2. Halbtechnische Versuche.

Im halbtechnischen Versuchsstadium kam der Kugelkontakt hinsichtlich

seiner Schleusbarkeit, Abriebfestigkeit und chem. Aktivität zur Untersuchung. Die Schleusbarkeit und Abriebfestigkeit des 6 mm Kontaktes erwiesen sich über 4 monatliche Versuchsdauer als gut. Der Abrieb im Einrohr-Ofen (52mm) beträgt pro Durchgang 0,06-0,08 vol %. Störungen durch Brückenbildung traten bei 6 mm Kugeln nicht ein.

Durch Verkürzung der Aufenthaltsdauer des Kontaktes von 6 Stunden auf 2 Stunden stieg der Umsatz um 20 %. Der C-Gehalt des ausge-tragenen Kontaktes sank von 18% auf 12% C. Regenerationsversuche ergaben den überraschenden Befund, dass ein nur teilweise reakti-vierter Kontakt noch die gleiche Aktivität besitzt. Ein C-Kern im Inneren der Kugel bis zu 4 % C bringt bei 2-3 stündiger Aufent-haltsdauer des Kontaktes im Ofen keinen Aktivitätsverlust. Der Um-satz bleibt gleich, während die C-Abscheidung zurückgeht.

Die partielle Reaktivierung bringt den Vorteil der geringeren C_4H_{10} - Zerspaltung und der verkürzten Reaktivierungszeit. Reakti-viert wird anfänglich mit Stickstoff von $\frac{1}{2}$ % Sauerstoffgehalt, ansteigend bis zum Sauerstoffgehalt der Luft. Es ist beabsichtigt, zukünftig mit einem 2-%-sauerstoffhaltigen Stickstoff ohne Verän-derung des O_2 -Gehalts zu regenerieren.

3. Technische Anlage.

Zur Herstellung von Isooktan ist in Leuna eine Anlage von 19000 Tato im Bau. Vorerst soll in 3 Stufen, Dehydrierung, Polymerisation, Hydrierung gearbeitet werden.

Die Dehydrierung erfolgt im bewegten System mit dem Kugelkontakt bei 2-6 stündiger Aufenthaltsdauer. Die Reaktivierung des Kontaktes er-folgt kontinuierlich in einem besonderen Ofen. Eine technische Ver-suchsanlage (1,5 Tato) nach diesem Prinzip ist gegenwärtig im An-fahren.

Der geplante Betriebsofen besteht aus 8 Röhrenbündeln zu je 16

Stahlröhren die 5 m lang sind und einen Durchmesser von 52 mm besitzen und innen mit einer Kupfer-Manganlegierung ausgekleidet sind. Die Beheizung erfolgt mit Gas. Der Kontakt wird durch geeignete Trichter auf die Röhren verteilt, für das Ausschleusen ist ein mechanischer Antrieb vorgesehen, wobei jedes Rohr in eine Ausschleusskammer mündet (128 Kammern), sodass jedes einzelne Rohr für sich kontrolliert werden kann. Der Regenerationsofen ist oben als Kammer, unten als Röhrenofen ausgebildet.

Diskussion:

Dr. Conrad weist darauf hin, dass der Kontakt bisher 45 mal regeneriert werden konnte; wenn er in seiner Leistung nachlässt, kann er durch Erhitzen auf ca 700° wieder auf die alte Ausbeute gebracht werden.

Dr. Stöwener wirft die Frage auf, warum der Kontakt Kugelform haben muss. Er schlägt die Verwendung von gleichseitigen Cylindern oder von Raschigringen vor.

Dr. Rudorfer erwähnt die Wichtigkeit der Verweilzeit der Gase bei ihrer Überhitzung, die Differenzen zwischen den Ergebnissen von Oppau und Leuna seien wahrscheinlich auf Überhitzungen zurückzuführen. Bei n-Butan kann man bis auf ca 580° gehen.

Es folgt eine längere Diskussion über die Zuverlässigkeit der Analysenmethoden für die Auswertung der Versuchsergebnisse, wobei von Herrn Dr. Klein die Stockanalysen und Analysen mittels fraktionierter Kondensation angegriffen und die Zuverlässigkeit einer weiterentwickelten sog. Labormethode hervorgehoben wird. Es wird zugegeben, dass die Destillationsanalysen besondere Sorgfalt und Übung des Ausführenden verlangen, wenn sie zuverlässig sein sollen. Die Frage soll zwischen dem analytischen Labor Oppau und

Merseburg noch eingehender geklärt werden.

Dr. Conrad: Es wurde festgestellt, dass ein Kontakt nach 45 maliger Regenerierung wieder auf seine alte Leistungsfähigkeit gebracht werden konnte, wenn er bei erhöhter Temperatur (700°C) einmal gründlich durchregeneriert wurde.

Dr. Strätz: Bezüglich des Wassergehalts im Gas wurde beobachtet, dass ein solcher bis zur Höhe von 0,1 Vol % bei der Dehydrierung noch zulässig ist. Höherer Wassergehalt ist schädlich.

~~Über die Versuche mit Kontakt Lu 235 berichtet Herr Dr. Strätz, dass dieser bei einer Belastung von 1:500 bis 600 während 5 Stdn. mit n-Butan einen Umsatz von 22-24% bei einer Ausbeute von 85-90 % ergab.~~

Die Versuche von Dr. Conrad wurden im 50 ccm-Maßstab gemacht, grössere Versuche im 25 Liter-Maßstab sollen folgen.

Dr. Ringer: Im Vergleich zu den Resultaten der U.O.P., die im Röhrenbündelofen von ca 5 m Länge und etwa 50 mm Rohrdurchmesser durchgeführt wurden und bei einer Temperatur von $560-600^{\circ}$ und einer Belastung von 1:1350 während 1 Stde einen Umsatz von 25-28% und eine Ausbeute von 91 % ergaben, ist festzustellen, dass unsere Resultate die Ergebnisse der U.O.P. mindestens erreichen. Es wird jedoch aus Gründen der Wärmeübertragung unsererseits eine wesentlich höhere Belastung als etwa 1:1000 für unzweckmässig gehalten. Desgl. ist die Dehydrierung und Kontaktregeneration im gleichen Rohr aus Materialgründen unvorteilhaft. U.O.P. wird das Arbeiten bei ruhendem Kontakt dem Arbeiten mittels Kontaktdurchschleusung wahrscheinlich wegen mangelnder Abriebfestigkeit des U.O.P. Kontakts vorgezogen haben.

Dr. Conrad gibt für die Dehydrierung von Propan folgende Zahlen:
(Versuche mit hochaktivem Kontakt)

<u>Belastung</u>	<u>Dauer</u>	<u>Propylen im Gas</u>	<u>Umsatz</u>	<u>Ausbeute</u>
500	8 Stdn.	20,5% C ₃ H ₆	31 %	88
500	8 "	24,5% "	43 %	83
1000	7 "	17,0% "	24 %	90

Dir. Dr. Pier:

Herstellung von Propylen hat besonderes Interesse für die Herstellung von Aromaten-Benzin. (Propylbenzol).

Dr. Herold:

wirft die Frage auf, was nach dem Kriege wichtiger sei, Dehydrierung + Alkylierung oder Herstellung von Aromaten-Benzin.

Dr. Ringer:

Man wird beide Wege verfolgen müssen, schon um die anfallenden Gase zweckmässig zu verwerten. Wie steht es mit der gleichzeitigen Dehydrierung von n-Butan und i-Butan?

Dr. Conrad:

Bei Versuchen an A Kohle liessen sich beide Kohlenwasserstoffe gut nebeneinander dehydrieren.

Dr. Strätz:

Bei Versuchen in Leuna mit einem Gemisch 75:25 i:n-Butan, fielen bei Belastung 1:1000 beide Olefine im obigen Verhältnis an.

Dr. Ringer

schlägt vor, n-Butan zuerst zu isomerisieren und dann das Gemisch der Dehydrierung zu unterwerfen, doch ist es nach Ansicht von Dr. Conrad besser von der Ausbeute her gesehen, zuerst die isomeren Butane zu trennen, da man das n-Butan, das nach

Dr. Pohl temperaturempfindlicher ist, dann vorsichtiger fahren kann.

Dr. Conrad

weist darauf hin, dass das Kohleverfahren an Propan entwickelt worden ist, doch sind die Ausbeuten nicht so gut wie bei den C₄-KW. Nach Dr. Ringer können durch katalytische Dehydrierung in 4 Gängen aus 1 kg Propan 0,88 kg Propylen erhalten werden, das durch Kupferwäsche auf 100 % iges Produkt verarbeitet werden kann. Nach Dr. Häuber gibt 1 kg Propan bei der thermischen Dehydrierung 31,4 Gew.% Äthylen und 33,8 Gew.% Propylen, doch lässt sich dieses Verhältnis bis auf 18,6 % Äthylen und 39,6% Propylen variieren. Auch mit dem Sauerstoffverfahren kann Propan in Propylen übergeführt werden (Dr. Klein).

Dr. Häuber

weist darauf hin, dass man bei der thermischen Spaltung auch bei ca 3 Atm. arbeiten kann, dies hat den Vorteil, dass man mit einem Druck durch den Cfen und die Kupferwäsche gehen kann, auch sind die Umsätze dabei höher. Das Gemisch aus Äthylen und Propylen ist dann leicht zu trennen.

III.

Alkylierung.

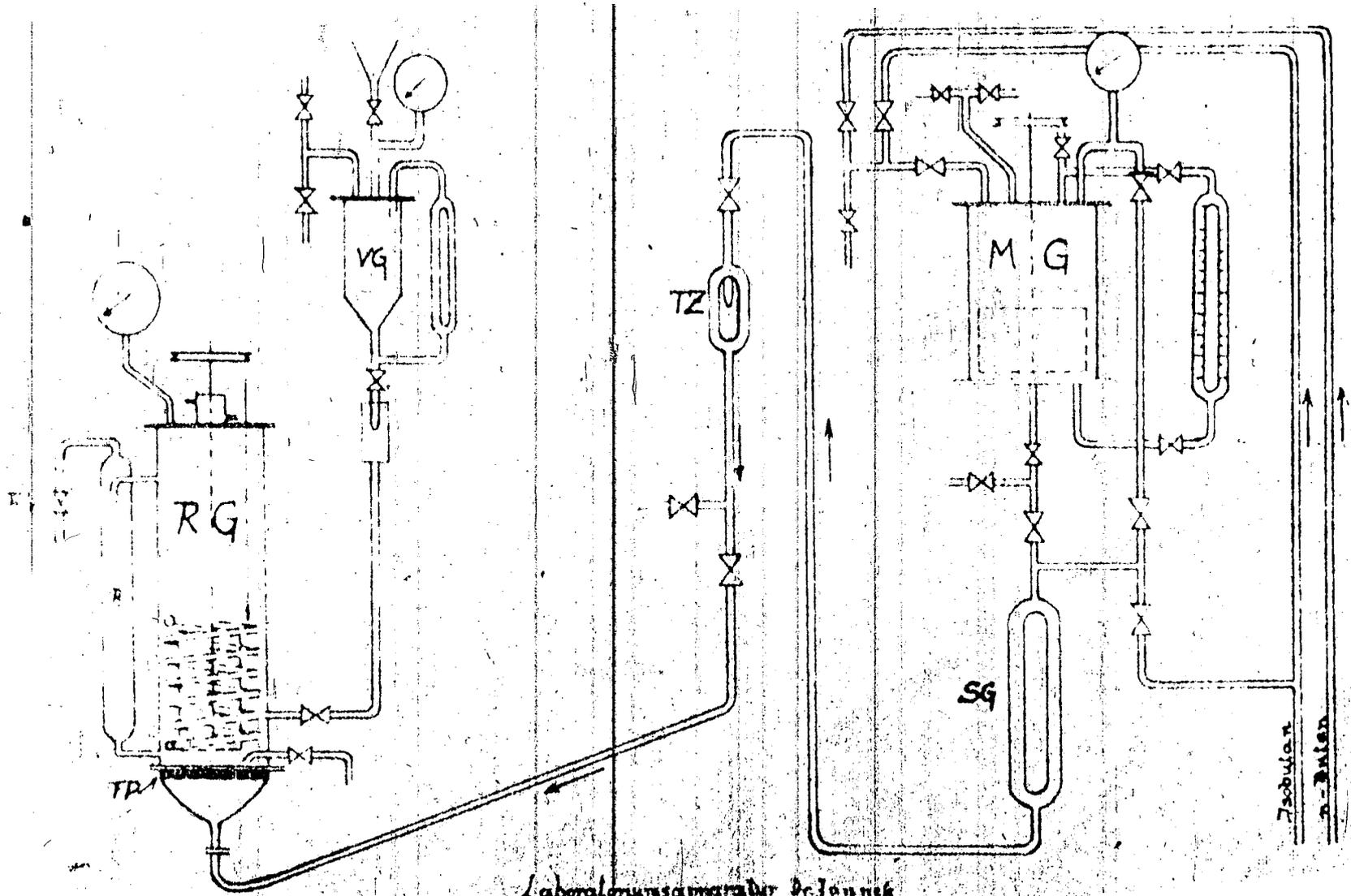
Dr. Jannek berichtet über die im Ammonlabor. durchgeführten Arbeiten über die Alkylierung mit Hilfe von Schwefelsäure. Vorzugsweise wurde mit Isobutan und n-Butylen gearbeitet. Die anfänglichen Versuche, Isobutylen mit Isobutan zu alkylieren, gaben nur schlechte Ausbeuten und Produkte mit schlechten Oktanzahlen.

Die Versuche mit Isobutan und n-Butylen wurden drucklos gefahren bzw. unter dem Eigendruck der Kohlenwasserstoffe. Das Arbeiten in flüssiger Phase gibt bessere Ausbeuten und Produkte mit höheren Oktanzahlen. Das Mengenverhältnis zwischen Isobutan und n-Butylen wird zur Vermeidung der Polymerisation des Olefins so eingestellt, daß das Isoparaffin in großem Überschuß vorhanden ist, z.B. 10-20 zu 1. Als Katalysator bewährte sich mit sehr gutem Erfolg 96-97%ige Schwefelsäure, deren Konzentration aber im Verlauf der Alkylierung sinkt, sodaß es notwendig ist, einen Teil der Säure mit konz. Schwefelsäure oder mit rauchender Schwefelsäure oder mit Schwefeltrioxyd auf den optimalen Gehalt von 96-97% aufzukonzentrieren. Dabei hat sich gezeigt, daß die Aufkonzentrierung mit SO_3 einer Aufkonzentrierung mittels rauchender H_2SO_4 vorzuziehen ist, da bei Verwendung von SO_3 die Oktanzahl des Alkylats erhalten bleibt bzw. sogar noch eine Steigerung derselben eintritt:

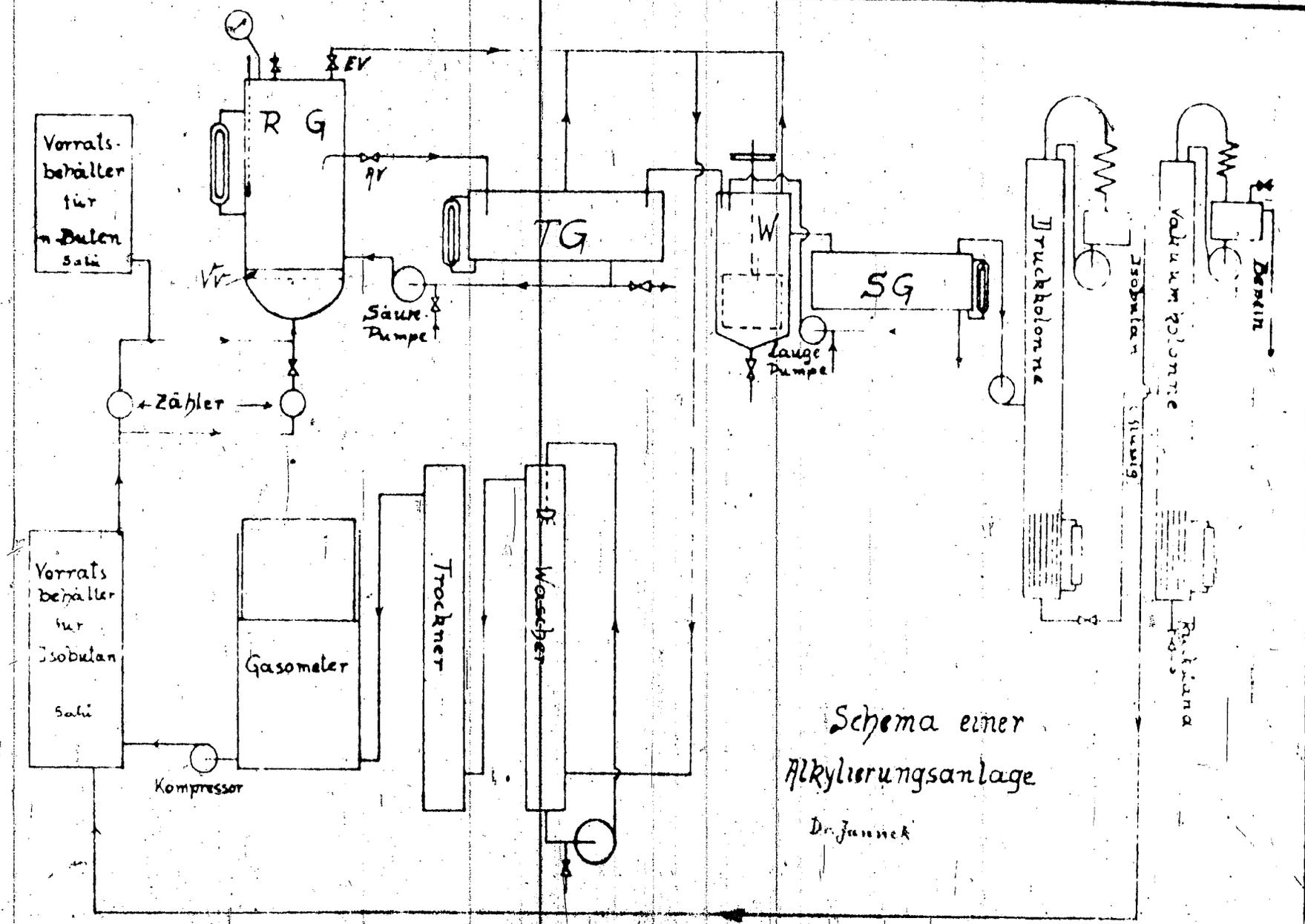
frische Schwefelsäure 98%	O.Z. 95
mit SO_3 aufgefrischt	97, allerdings etwas verringerte Ausbeute.

Bei der Alkylierung ist es wichtig, für eine gute Emulsionsbildung Sorge zu tragen, das Gemisch der Kohlenwasserstoffe muß in der Säure gut verteilt sein. Ein Zusatz von ca. 1% Emulphor erhöht z.B. die Laufzeit der Schwefelsäure um ca. 40% von 100 Stunden auf 140. Der Schwefelsäureverbrauch beträgt für 100 kg Alkylat 10 kg H_2SO_4 , bei Verwendung von Emulphor nur 7 kg.

Besonders wichtig für die Durchführung der Alkylierung ist die Einhaltung des als günstig erkannten Temperaturbereiches von 0-2°. Am besten bewährte sich bei den Versuchen im Labor ein Durchsatzverhältnis von 110-130 ccm flüssigem Olefin pro Stunde für 600 ccm Schwefelsäure. Der bis 185° übergehende Anteil des Alkylats ist praktisch olefinfrei (Bromzahl unter 1) und hat einen Schwefelgehalt von kleiner



Laboratoriumsapparatur Dr. Jannsch



Schema einer Alkyierungsanlage

Dr. Junnek

als 0,01%. Die Motoroktanzahl ist 95. Nach der Siedeanalyse gehen über:

10% von 30-95°		
16	95-105	Motoroktanzahl 96,5
44	105-115	96,5
15	115-126	95,5

Die Alkylierungsbenzine haben eine sehr gute Bleiempfindlichkeit; 1 ccm Bleitetraäthyl pro Liter erhöht die Motoroktanzahl von 93,5 auf 107. Der über 185° übergehende Teil ist braun gefärbt und enthält hochsiedende Olefine.

Die im Labor ermittelten günstigsten Arbeitsbedingungen für die Alkylierung von Isobutan und n-Butylen sind:

96-97%ige Schwefelsäure, Bildung einer Emulsion Säure-Kohlenwasserstoffe, kontinuierliche Zuführung eines flüssigen Gemisches von Butan und Butylen im Verhältnis 5:1, Temperatur 0-2°, Druck 1,6-1,8 Ata. Durchsatz pro Liter Schwefelsäure und Stunde ca. 200 ccm flüssiges Olefin. Die im Labor verwendete Alkylierungsapparatur wurde durch eine Skizze veranschaulicht.

Eine halbtechnische Anlage für 50 l Schwefelsäure mit einer Leistung von 20 kg Alkylat/ Stunde, das sind 1/2 tato, ist in den Kokeri D-Versuchen (Dr.Kuhn) im Bau.

Die Ausbeuten an Gesamtalkylat betragen mit frischer Schwefelsäure 169% (auf eingesetztes Olefin bezogen), 86% des Alkylats sind bis 165° siedendes Benzin. Ein Mischgas von Dr.Gonrad mit 47% Butylenen ließ sich glatt alkylieren, jedoch waren die Ausbeuten nur ca. 120% mit einem Benzinanteil von 80-90%.

Dr.Bähr berichtet, daß in den Hochdruckversuchen Lu 35 eine Apparatur im halbtechnischen Maßstab seit 3/4 Jahr in Betrieb ist. Es wurden n-Butylen mit Isobutan, Isobutylen mit Isobutan, Propylen mit Isobutan untersucht. Die Temperaturen betragen bei n-Butylen/Isobutan 0-5°, bei Isobutylen mit Isobutan ist die beste Temperatur bei -5°. Isobutylen ist bei der Alkylierung etwas empfindlicher als n-Butylen. Die Alkylierungsprodukte wurden zwischen 100 und 165° herausgeschnitten und haben Oktanzahlen von 91-92.

Die Ausbeuten betragen bei Isobutan + Isobutylen 190% (bezogen auf Olefin), davon sieden bis 165° 75-80%. Der Säureverbrauch ist 0,3 kg; bei Isobutan und n-Butylen 190-200%. davon 90% bis 165° siedend; Säureverbrauch 0,2 kg. Wegen des sehr hohen Säureverbrauches wurde diese Arbeitsweise aufgegeben. Bei der neuen Arbeitsweise ist das Reaktionsprodukt viel kürze-

re Zeit mit der Schwefelsäure in Berührung. Die Schwefelsäure wird mit dem Isobutan emulgiert und ein Gemisch von n-Butylen und Isobutan mit dieser Emulsion in einer Reaktionsstrecke zwischen 2 Pumpen zur Reaktion gebracht. Bei diesem Verfahren ist der Schwefelsäureverbrauch nur 0,1 kg /kg Alkylat. Auf 1 Gewichtsteil Olefin laufen in dieser Apparatur 20-30 kg Schwefelsäure um. Das umlaufende Isobutan beträgt bis zum 100fachen des Olefins; günstig ist etwa die 30-40fache Menge. Die Konzentration der Schwefelsäure muß auf einer bestimmten Höhe gehalten werden. Sinkt die Schwefelsäurekonzentration unter 90%, so wird der Säureverbrauch zu hoch.

Ein für die Alkylierung geeignetes 100%iges Butylen kann mit Hilfe des Chlorierungsverfahrens gewonnen werden.

Über die auf dem Alkylierungsgebiet in Leuna ausgeführten Arbeiten berichtet Dr. Pohl.

A. Laboratoriumsmäßig durchgeführte Versuche.

Diese Versuche wurden in Dreihalskolben und Autoklaven, die mit intensiver Rührung ausgestattet waren, durchgeführt. Als Olefin wurde n-Butylen, als Isoparaffin i-Butan verwendet. Als Katalysator diente 97-98%ige H_2SO_4 .

Die wesentlichen Reaktionsbedingungen sind folgende:

1. Hohe i-Butankonzentration.

~~Die i-Butankonzentration bezogen auf die im Reaktionsraum befindlichen gesamten Kohlenwasserstoffe muß mindestens 60% sein. Günstiger sind Konzentrationen von 70-80%.~~

2. Gute Emulgierung von H_2SO_4 und Kohlenwasserstoffe durch intensive Rührung.
3. Feinverteilt einbringen des Olefins in den Reaktionsraum, am besten durch vorheriges Auflösen in der mehrfachen Menge i-Butan.
4. H_2SO_4 -Kohlenwasserstoffverhältnis im Reaktionsraum ungefähr 1:1.
5. Günstigste Reaktionstemperatur $+ 20^\circ$. Da keine große Temperaturabhängigkeit besteht, arbeitet man, des H_2SO_4 -Verbrauches wegen, zweckmäßig bei Temperaturen um $0^\circ C$.
6. Erforderliche H_2SO_4 -Konzentration 90-98%ig. (für den halbkontinuierlichen Betrieb erwies es sich als zweckmäßig, bei einer scheinbaren Konzentration von 90-92% zu arbeiten).

7. Über Raumzeitausbeuten können zurzeit noch keine genauen Angaben gemacht werden.

Ausbeute und Beschaffenheit eines bei -2° im laboratoriumsmäßigen Maßstab hergestellten Alkylates

Ausbeute in % bez. auf einges. -n-C ₄ H ₈	Siedegeg.	Kolonnendestillation					Jodzahl	Oktan- zahl Motor- methode
		-98°	98-120°	120-170°	170°			
260	80°	5,2%	80,8%	8,9%	5,1%	0,4	95,0	

Eine befriedigende Erklärung für die hohen Alkylatausbeuten (theoretisch 204%) kann noch nicht gegeben werden.

Der Säureverbrauch.

In mehreren Dauerläufen (periodische Fahrweise, einmaliger H₂SO₄-Einsatz) wurde der Säureverbrauch bestimmt. Es gelang, bei einer Versuchstemperatur von -2° pro 1 kg 98%iger H₂SO₄ 14-16 kg Alkylat zu gewinnen, bevor eine merkliche Verschlechterung der Alkylatausbeute sowie der Alyklatbeschaffenheit eintrat. Die ausgebaute H₂SO₄ hatte eine scheinbare Konzentration von 87,3%, einen C-Gehalt von 4,3%.

Säureregeneration.

~~1. Diese Versuche wurden nach Vorschrift eines amerikanischen Patentes der Texas Co. durchgeführt. Hiernach wurde beispielsweise eine Säure mit einer scheinbaren Konzentration von 87,5% und einem C-Gehalt von 5,1% durch Zugabe von Wasser auf 50% verdünnt, dann 1 Stunde auf 120° erwärmt. Dabei scheidet sich ein Säureteer ab, der die Hauptmenge des Kohlenstoffs enthält. Nach Abtrennen dieses Säureteers wird auf 98% aufkonzentriert. Der Kohlenstoffgehalt ist nun 0,3%, die Dichte 1,836. Die Ausbeute an regenerierter Säure, bezogen auf die zur Alkylierung eingesetzte Menge war 87,4%.~~

2. Der Säureverbrauch betrug bei Isobutylen im kontinuierlichen Betrieb (3 Monate) ca. 1 kg für 19 kg Alkylat, der Kohlenstoffgehalt der ausgebrauchten Säure war 3,8%, die Säurekonzentration 92% und die scheinbare Dichte 1,750. Für n-Butylen fehlt noch ein entsprechender Dauerversuch.

B. Versuche im kleintechnischen Maßstabe.

(Reaktionsraum 560 l Inhalt: tägliche Produktion 500-1000 kg Alkylat)

Bei der Konstruktion einer kleintechnischen Alkylieranlage wurde am Prinzip, die Emulgierung durch Rührung (Hoesch-Rührer) zu bewirken, festgehalten. Die erhebliche Wärmetönung der Alkylierungsreaktion wird durch innere Isobutanverdampfung abgeführt.

Ausbeute und Beschaffenheit zweier unter gleichen Bedingungen im kleintechnischen Maßstab hergestellter n-Butylen- und i-Butylen-Alkylate:

Olefin	Alkylatausbeute i. % bez. auf einges. Olefin	Kolonnendestillation				Oktanzahl Motormeth.	Bromzahl
		-98°	98-120°	120-170°	170°		
n-C ₄ H ₈	324	3,4%	87,4%	5,0%	4,2%	97	0,1
i-C ₄ H ₈	232	11,7%	69,7%	9,6%	9,0%	95	0,1

Der hauptsächliche Unterschied der Alkylierung von i-Butylen gegenüber der Alkylierung von n-Butylen liegt in der komplexeren Natur der erhaltenen i-Butylenalkylate. Um den C₈-Anteil (98-120° siedend) des i-Butylalkylats zu erhöhen, sind größere i-Butankonzentrationen erforderlich. Die tiefer und höher als C₈ siedenden Anteile des i-Butylenalkylats sind klopfester als die entsprechenden Anteile des n-Butylenalkylats.

C. Alkylierung in zwei Stufen.

Durch Dehydrierung von n-Butan erhält man ein n-Butylen n-Butan-Gemisch. Eine einfache Trennung durch Destillation oder selektive Lösung ist bisher noch nicht befriedigend gelungen. Man ist deshalb bei der Alkylierung von n-Butylen in einer Stufe gezwungen, das n-Butan mit in die Alkylierung zu fahren. Abgesehen von einer Verschlechterung der Alkylatausbeute und der Alkylatbeschaffenheit erfor-

bedeutet dies anschließend eine sehr teure Destillation, in der das n-Butan von einem großen i-Butanüberschuß getrennt werden muß. Es wurde deshalb versucht, das in dem Gemisch von n-Butan und n-Butylen enthaltene n-Butylen durch Überführung in den sauren oder neutralen Butylschwefelsäureester in einer ersten Stufe von dem n-Butan zu trennen und dann in einer zweiten Stufe mit diesem Ester Isobutan unter Verwendung weiterer Schwefelsäure zu alkylieren. Dieser Weg ist grundsätzlich möglich; beide Stufen konnten durchgeführt werden. Es wurden nach diesem 2-Stufenverfahren Ausbeuten von 205-217% erzielt. Das Alkylat hatte folgendes Siedeverhalten:

-98°	6,9%
98-120°	75,4
120-170	11,5
170	6,2

Durch Arbeiten über den Dibutylschwefelsäureester wurde gleichzeitig eine Aufkonzentrierung der Schwefelsäure versucht, da bei der Alkylierung dieses Dibutylsulfats mit Isobutan 100%ige Schwefelsäure frei wird. Trotz der zunächst günstigen Ergebnisse wurde die 2-Stufen-Alkylierung vorläufig aufgegeben, da im kontinuierlichen Betrieb eine starke Abnahme der Absorptionskraft der Säure für das n-Butylen und damit ein hoher Säureverbrauch stattfand.

Nachfolgende in der Diskussion entworfenen Skizzen stellen die grundsätzliche Arbeitsweise der 2-Stufen-Alkylierung dar.

Zur grundsätzlichen Arbeitsweise: (vgl. Skizze)

Bei der Diester-Bildung wird das n-Butylen aus dem Gemisch mit n-Butan mittels 87%iger Schwefelsäure über den Monoester in den Diester übergeführt und kommt nach Passieren des Absitzgefäßes in die Alkylierungsstufe. Die Konzentration der 87%igen Schwefelsäure in der Diesterstufe sinkt, da sich ihr Wassergehalt in der vom Diester abgetrennten Säure anreichert, auf ca. 55%. In der Alkylierungsstufe da-

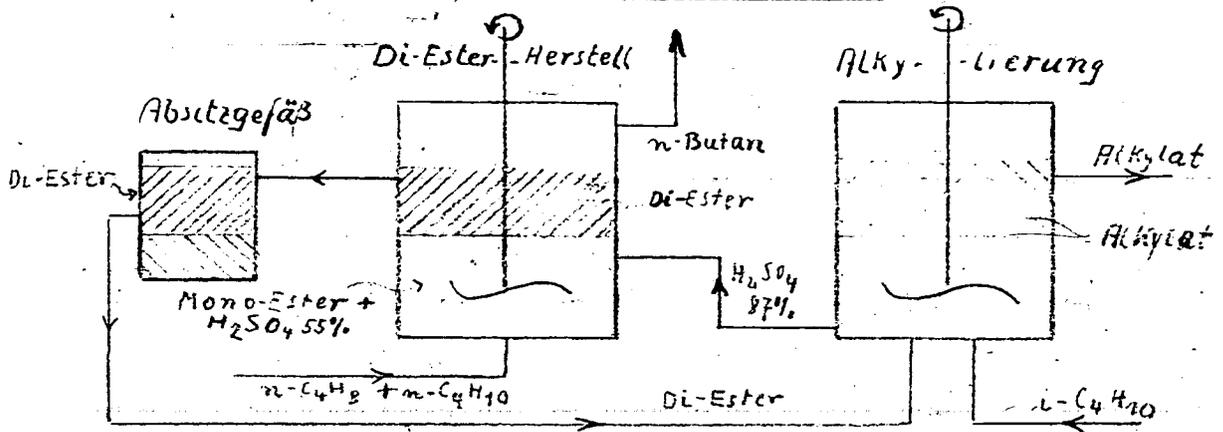
gegen steigt die Konzentration der Schwefelsäure entsprechend infolge Einbringens des Diesters, der einer 100%igen Schwefelsäure gleichzusetzen ist. Unter Ausnutzung dieser Konzentrationsverschiebung ergibt sich daher das Schema von Herold-Pohl für eine Kontinuierliche Arbeitsweise: (vgl. Skizze).

Hier wird in der Diesterstufe das Frischgas aus der Dehydrierung mit monoesterhaltiger Schwefelsäure in Diester umgewandelt. Das gesamte Reaktionsprodukt, also Diester, Monoester, Schwefelsäure und nicht umgesetztes n-Butylen + Restbutan gehen in den Absitzer, werden dort in Diester + Butan + Butylen und in Monoester + H_2SO_4 (55%ig) zerlegt. Der Diester geht nach seiner Befreiung von Butan + Restbutylen im Abtreiber zur Alkylierung, das abgetriebene Restgas geht in die Monoester-Stufe zur Absorption des Restbutylens mit frischer Säure. Die im Absitzer abgetrennte 55% H_2SO_4 + Monoester geht wieder in die Monoester-Stufe zurück und wird vor Eintritt in diese mittels konzentrierter Schwefelsäure aus der Alkylatstufe auf eine Konzentration von 87% gebracht. Das vom n-Butylen befreite n-Butan entweicht am Kopf der Monoester-Stufe und kann zur Dehydrierung zurückgehen.

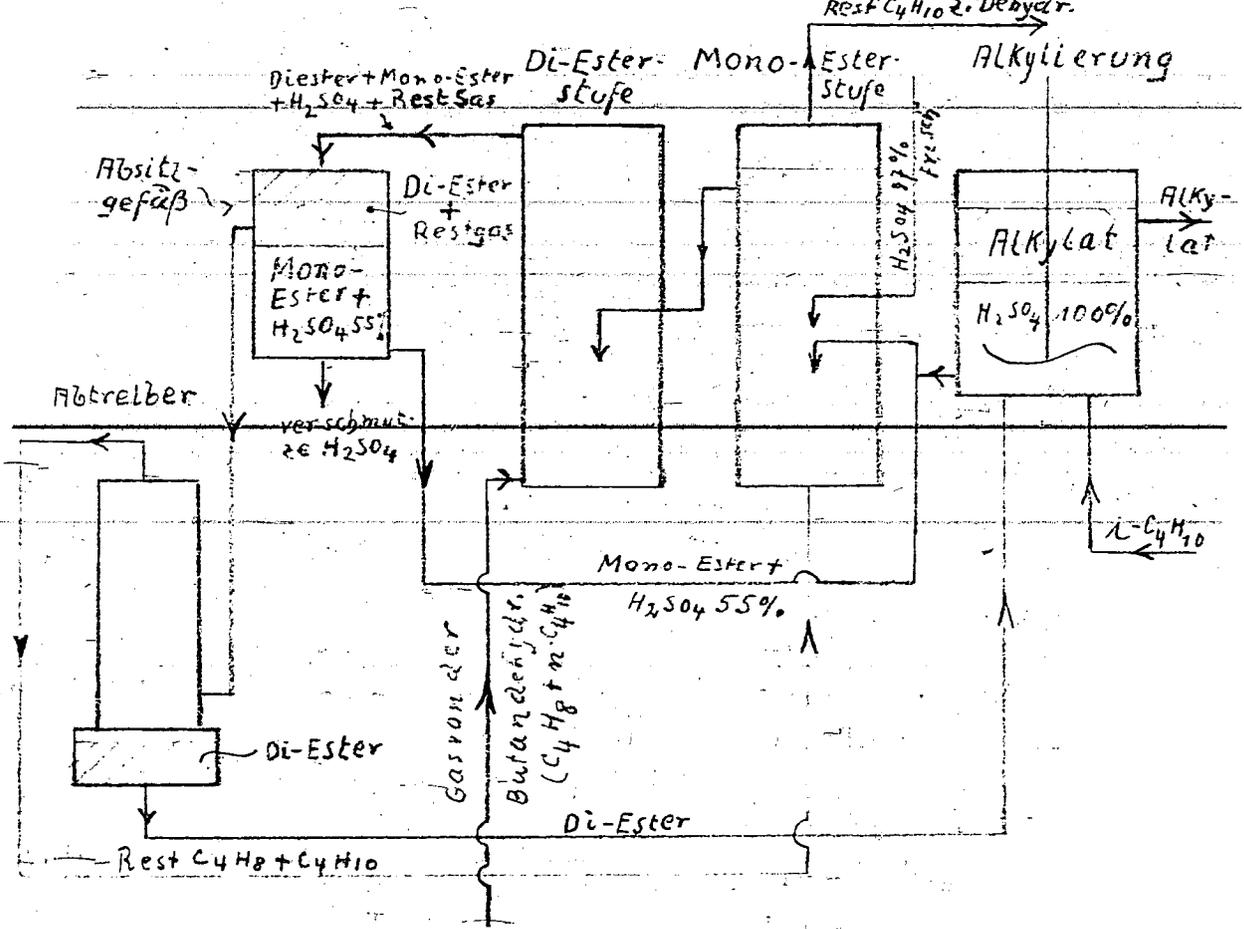
Der Arbeitsweise steht hindernd entgegen, daß die Absorptionskraft der Schwefelsäure für n-Butylen stark nachläßt, und die Diester-Bildung bald zum Stillstand kommt.

Alkylierung nach dem 2-Stufenverfahren

Grundsätzliche Arbeitsweise.



Kontinuierliche Arbeitsweise.



Die Alkylierung in Verbindung mit der Isomerisierung von n-Butan.

Ein weiterer Weg, die n-Butylen-n-Butan-Trennung sowie eine kostspielige Destillation von i-Butan und n-Butan zu umgehen, gibt die Isomerisierung von n-Butan. Nach erfolgter Isomerisierung und destillativer Trennung des i-Butan von n-Butan (wesentlich kleinere Destillation als die oben beschriebene) wurde nur noch i-Butan dehydriert. Das Gemisch i-Butylen-i-Butan ist ohne jeden weiteren Arbeitsgang direkt alkylierfähig. Ein weiterer Vorteil, den Weg über die Isomerisierung zu wählen, ist die vollkommene Unabhängigkeit des Rohstoffanfallverhältnisses von i-Butan zu n-Butan. Obiger Weg wurde in Leuna zuletzt vorwiegend verfolgt.

In der Diskussion fragt Dr. Hofeditz, ob der Zusatz von polymerisationsverhindernden Stoffen, wie CuSO_4 zur Schwefelsäure (Shell) für den Ablauf der Alkylierung vorteilhaft sei, was Dr. Jannek verneint. Dr. Bähr berichtet über Versuche, die Absorption von Butylen in der Alkylierungsschwefelsäure durch Zusatz von CuSO_4 , Ag_2SO_4 , CdSO_4 u.ä. zu verbessern. Silbersulfat erhöht die Absorption des Butylens außerordentlich und ermöglicht die Verwendung von weniger konzentrierter Schwefelsäure, doch ist dies ohne Vorteil für die Alkylierung, da infolge der verwendeten niederen Säurekonzentration die Alkylierung nicht anspringt. Es wird auf Arbeiten von Leverkusen hingewiesen, wonach die Hydratation von Äthylen zu Äthylalkohol mit silbersulfathaltiger Schwefelsäure durchgeführt wurde.

Bezüglich der Verwendung anderer Kombinationen von Isoparaffin und Olefin zur Alkylierung erwähnt Dr. Kolb, daß die Alkylierung Isopentan und Propylen wohl ein Isooktan ergibt, das aber nur eine Oktanzahl von 72 hat. Dr. Jannek verweist auf die Alkylierung von Propylen mit Isobutan, die nach eigenen Versuchen bei einer theoretischen Aus-

beute von 238% folgende Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktions-
temperatur gab:

bei + 10°	50%
20	80
30	141, davon 95% Benzin mit O.Z.88
40	123

Dr. Klein fragt nach der Bedeutung von höheren Olefinen als C_4 (C_5, C_6)
für die Alkylierung.

Dr. Ringer erwähnt Arbeiten der Bataafschen, die bei der Alkylierung von
Äthylen mit Isobutan mittels Aluminiumchlorid Ausbeuten von 270% bezogen
auf Äthylen ergaben; davon waren 75% Hexane und 25% Oktane mit Oktan-
zahl 92.

Dr. Ringer:

Unter der Annahme, daß wir vor die Frage gestellt werden, ein
Isobutan-Butangemisch vom Verhältnis 1:1 zu verarbeiten, ergeben sich
folgende Möglichkeiten, um hieraus maximale Mengen "Isooktan" herzustellen.

I. Dreistufenverfahren bestehend aus:

1. Isomerisation von Butan zu Isobutan. Weg ist heute als
praktisch gelöst zu bezeichnen. Ausbeute kann mit 90% angenommen werden
bei guten Umsätzen.

2. Dehydrierung des Isobutans zum Isobutylene. Verfahren ver-
läuft im wesentlichen wie die Dehydrierung von n-Butan. Es kann bei 25%
Umsatz eine Ausbeute von 85% angenommen werden. Erwartet werden indes-
sen 35-40% Umsatz und 90% Ausbeute. Die Dehydrierungsstufe ist zwar
praktisch gelöst, verursacht aber die höchsten Kosten.

3. Alkylierung von Isobutylene mit Isobutan zeigt gegenüber
der normalen Alkylierung (n-Butylene + Isobutan) keine grundsätzlichen
Schwierigkeiten, liegt aber etwas ungünstiger als diese. Nach Leuna
werden bei einer gleichen Gesamtausbeute von 97% bezogen auf eingesetz-

Die C₄-Kohlenwasserstoffe im Fall n-Butylen + Isobutan 300% Ausbeute (bezogen auf Olefin) und im Fall Isobutylen + Isobutan nur 230% Ausbeute (bezogen auf Olefin) erhalten. Im zweiten Fall ist die Natur des Benzins komplexer, Oktanzahl nur 92-95 gegenüber einer O.Z. 95-97 im Fall 1. Es weisen jedoch die unterhalb und oberhalb C₈ siedenden Alkylatanteile im Falle II eine höhere Klopfestigkeit auf als bei dem aus n-Butylen + Isobutan erhaltenen Alkylat. Zwischen den beiden Wegen bestehen keine wesentlichen kostenmäßigen und praktischen Unterschiede.

II. Dehydrierung nur des n-Butananteils zu einem Gasgemisch mit 25-40% n-Butylen und Alkylierung des n-Butylens mit dem restlichen Isobutan.

Hier sind 2 Wege möglich:

a) sog. 2-Stufenverfahren über den Diester. Ein an sich sehr aussichtsreicher Weg, der jedoch an der Schwierigkeit bisher gescheitert ist, daß die Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure für das n-Butylen stark nachläßt.

b) Direkte Alkylierung des n-Butylen/n-Butangemisches, und Trennung des n-Butans vom Isobutan nach der Alkylierungsstufe. Die Schwierigkeit dieses Weges liegt darin, daß die Alkylierung in Anwesenheit von n-Butan schlechter geht. (Es können nur bis maximal 30% n-Butan im Kreislaufgas gelassen werden. Man muß außerdem eine Erhöhung der Destillationskapazität für n-Butan/Isobutanzerlegung mit in Kauf nehmen.)

Bezüglich der Bearbeitung der einzelnen Probleme wurde folgendes festgestellt:

Weg I (Isomerisation + Dehydrierung + Alkylierung) wird in Leuna bis zur technischen Reife entwickelt.

Weg IIa. (2-Stufenverfahren über Diester) ist in Leuna vorläufig zurückgestellt. Es wird von Herrn Dr. Wietzel zu entscheiden sein, ob und

inwieweit es möglich ist, dieses Problem im Ammonlabor mitzubearbeiten, wobei jedoch hervorzuheben ist, daß weitere Versuche nur Zweck haben, wenn sie in halbtechnischem Maßstab fortgesetzt werden.

Weg IIb (Alkylierung in Gegenwart von n-Butan) wird von Herrn Dr. Jannek im Ammonlabor bearbeitet.

Daneben werden die Versuche zur Isomerisierung mittels Wolframsulfid bei Drucken von 50 at und darunter noch fortzusetzen sein. (Isomerisierung bei 200 at ist als praktisch gelöst zu betrachten).

Außerdem werden die halbtechnischen Versuche zur Isomerisierung mittels $AlCl_3$ in Leuna fortgesetzt. (Autoklavenversuche in Oppau).

Zu untersuchen ist weiter das Problem der Alkylierung von Äthylen und Propylen mit Isobutan.

Dehydrierung von Isobutan/Butangemischen ist weiter zu verfolgen und zu prüfen, wie sich das Dehydrierungsgemisch bei der Alkylierung verhält.

IV.

Neohexan.

Vorausgeschickt sei, daß unter Neohexan zwei isomere Körper verstanden werden, von denen der eine, das eigentliche Neohexan der Phillips Petroleum Co. (2,2-Dimethyl-Butan), durch thermische Alkylierung aus Isobutan + Äthylen erhalten wurde, während der andere, 2,3 Dimethyl-Butan, (von uns gleichfalls kurz als Neohexan bezeichnet) durch katalytische Alkylierung von Isobutan + Äthylen mittels Aluminiumhalogeniden erhalten wird.

2,2 Dimethylbutan	2,3 Dimethylbutan
Siedepunkt: 49.7° C	Siedepunkt: 58,5°
O.Z.CFR Motor: 94	O.Z. CFR Motor: 94

Dr. Jannek berichtet über die Versuche zur Herstellung von 2,3 Dimethylbutan im Ammoniaklaboratorium. Die Versuche wurden lediglich als Autoklavenversuche durchgeführt. Es wurde jeweils mit 500 ccm eines 20-25% Äthylen enthaltenden Isobutan-Äthylengemisches unter Verwendung von 10% AlCl_3 gearbeitet. Druck 20 ata. Der Umsatz des Äthylens betrug 90-95%. Gegenüber einer theoretischen Ausbeute von 307% (bezogen auf Olefin) wurden Ausbeuten von 300-340% erhalten. Das AlCl_3 konnte für mehrere Alkylierungen verwendet werden; noch nach siebenmaligem Gebrauch wurden noch Ausbeuten von ca. 290% erreicht. Senkt man die angewandte AlCl_3 -Menge auf 6%, so werden nur noch 26% des Äthylens umgesetzt, bei 2% AlCl_3 nur noch 16%.

Die Alkylierung erfordert lange Zeiten (20 Stunden bei Zimmertemperatur). Das Gesamtalkylat hat eine Oktanzahl von 92. Ca. 40% davon sind 2,3 Dimethylbutan, 65% sieden bis 100°. Bei der Alkylierung ist eine ziemliche Propanbildung zu beobachten.

Die Alkylierung läßt sich auch mit Komplexverbindungen von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen durchführen; nach siebenmaligem Gebrauch konnte noch kein Abfall der Leistung festgestellt werden. Bei Temperaturen von 200° verläuft die Reaktion in 3-4 Stunden vollständig, dabei werden bei einem Umsatz von 80-90% Ausbeuten von 250% erreicht.

In der letzten Zeit wurde mit Arbeiten begonnen, drucklos mit auf Trägern aufgebrachtem AlCl_3 bei gewöhnlicher Temperatur zu

arbeiten. Während der Alkylierung steigt dabei die Temperatur von selbst auf 40-60°. Man erhält nach dieser Arbeitsweise ein sehr gutes Alkylierungsbenzin in guten Ausbeuten. Bestimmung des Umsatzes und der Oktanzahl fehlen noch.

Über die thermische Herstellung von Neohexan in Amerika wird zusammenfassend in einer Notiz des A.W.P., (Dr. Kolb) Leuna, wie folgt berichtet: (11.6.40)

In der Fachliteratur 1939/40 ¹⁾ wird über die Herstellung und Eigenschaften des 2,2 Dimethyl-Butans, genannt "Neohexan", berichtet. Über diese Veröffentlichungen hinaus sind der I.G. noch Berichte der Polyco zugegangen, die sich ganz oder zum Teil mit dem gleichen Gegenstand befassen. ²⁾ Dieser isoparaffinische Kohlenwasserstoff soll als Mischpartner für Fliegerbenzin insofern überragende Eigenschaften aufweisen, als er in Mischung mit Isooktan und gegebenenfalls auch mit Isopentan ohne Zusatz klopfwertmindernden straight-run Benzins die Erstellung hochklopfester Flieger-Benzine richtiger Siedelage zuläßt; mit Bleitetraäthyl-Zusatz sollen Klopfwerte bis etwa O.Z. 115 erreicht werden.

Eigenschaften: (lt. lb)

Siedepunkt	49,7°C
Spez. Gewicht 20°	0,6494
Gefrierpunkt	- 98,2° C
Brechungsindex n ²⁰ _D	1,36887
Dampfdruck	9,5 lbs sq.in/100°F. 0,7 at bei 40°C
O.Z. (ASTM)	94

- 1) a "Phillips to make new Aviation Gasoline Ingredient from Natural and Refinery Gases" (aus Oil and Gas Journal v. 5.10.1939).
b "Thermal Alkylation and Neohexane" (Oberfell and F.E. Frey, Refiner and Natural Gasoline Manufacturer- Vol. 18, Nr. 11 (Nov. 39).
- 2) Zusammenstellung von Veröffentlichungen und Polyco-Berichten (siehe A.N. Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck, Op., betr. Neohexan, vom 8.2.40 und 30.4.40).

Darstellung, Ausbeute.

Nach den Angaben der Phillips Petroleum Co. wird Neohexan durch thermische Alkylierung von Isobutan mit Äthylen bei etwa 500°C und 200-350 at gewonnen. Eine Kellogg-Schätzung (L.O.232 vom 22.11.38) für die Verarbeitung von je 2 140 kg Äthylen und Isobutan stündlich fußt auf diesen und nicht veröffentlichten Entwicklungsarbeiten der Phillips. Um die gleichlaufende Bildung von Polymer-Benzin-Anteilen außerhalb des Neohexan-Siedebereiches möglichst zurückzudrängen, wird mit dauerndem Isobutanüberschuß und intermittierender Äthylenzugabe (Phillips) oder unterteilter Äthylenzugabe an 15 Stellen des Alkylierungssofens (Kellogg) gearbeitet; nähere konstruktive Angaben fehlen.

Seit Anfang 1940 soll die Phillips eine Anlage für die Herstellung von Neohexan in Betrieb haben (1b); aufgrund letzter Mitteilungen ³⁾ hat die U.O.P. die Rechte für die thermischen und katalytischen Verfahren der Phillips zur Herstellung von Motortreibstoffen aus Öl und Gasen - demnach also auch für Neohexan-erhalten.

Nach Angabe der Phillips (lt. 1b) führt die Alkylierung von
 88,2 Gewichtsteilen Isobutan
 und 11,5 " " Äthylen
~~also erheblichem Äthylen-Überschuß- bei Unterstellung der~~
 100%igen Rückführung der nicht umgesetzten Anteile zu
 75,8 Gew.% Gesamtbenzin
 entsprechend 32,1 " " Neohexan ⁴⁾.
 Es werden 44,8% des umgesetzten Isobutans
 und 20,2% " " Äthylens
 in Neohexan übergeführt.

Aus der schon genannten Kellogg-Schätzung für die Verarbeitung von je 2 140 kg/h Äthylen und Isobutan ergeben sich folgende Ausbeutezahlen: ⁴⁾

	79,4 Gew.% Gesamtbenzin
entsprechend	39,7 " " Neohexan
	6,8 " " Heizöl
	86,2 " " Gesamtausbeute flüssig
wobei	53,5 " " des umgesetzten Isobutans
und	25,8 " " " " Äthylens

in Neohexan übergeführt werden.

³⁾ Petroleum-Times 43 vom 6.4.40, Seite 306

⁴⁾ Detaillierte Auswertungen finden sich in den unter 2) genannten A.N.-Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck

Auf Grund der amerikanischen Angaben wurde von Leuna eine Gesteckostenrechnung für Neohexan durchgeführt, aus der hervorgeht, daß, abgesehen von der schlechten Rohstoffausnutzung, die die Anwendbarkeit des thermischen Verfahrens für deutsche Verhältnisse von vornherein ausschließt, auch von der wirtschaftlichen Seite kein Anreiz zur Ausübung des Verfahrens vorliegt, da die Gesteckosten für Neohexan auch unter Annahme günstigster Verhältnisse gleich oder über den Gesteckosten von T 52 liegen.

Über Versuche von Leuna zur Neohexanherstellung berichtet Herr Dr. Kolb:

Orientierende Versuche im geraden Durchgang bei 700 at über Kontakt 5058.

Ausgangsmaterial		Belastg. kg/l Kon-	Temp. oC	Benz./Durchgg.		Ausbeute % d. Theorie	Neo-C ₂ H ₄ -Geh.		
Gew. %	C ₂ H ₄			gefd.	theoret.		an (45-55) Gew. % im Flüs- sigan- fall	Vol. % Eing. gas	Vol. % Ausg. gas
iC ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	takt/h							
95%									
94,2	5,8	1,10	500	11,9	17,8	67	18,5	11,1	0,7
94,5	5,5	1,10	490	11,6	16,9	68	18,3	10,6	0,9
95,0	5,0	2,21	480	7,9	15,3	52	23,4	9,9	1,2
98,0	2,0	2,24	500	5,1	6,1	84	20,5	4,2	0,8

Die durch Feinfraktionierung aus den flüssigen Anfällen gewonnene Neohexanfraktion zeigte unraffiniert und unhydriert (Olefin-Gehalt ca. 4-8%) Klopffwerte von 92-94 (Motormethode) in ungefährrer Übereinstimmung mit den Angaben der Phillips (O.Z. ASTM-Methode=94). Es konnte jedoch weder in Oppau noch in Leuna unter Versuchsbedingungen, die allerdings in verschiedenen Punkten von denen der Phillips und Kellogg abweichen, die dort genannte Neohexan-Ausbeute (42 Gew.% und mehr vom gesamten Benzin-Anfalls) erhalten werden.

Neohexan als Bestandteil von Flugbenzin.

Klopffwertbestimmungen von Neohexan (aus Versuchen in Me 907) in verbleiten Mischungen mit Isooktan und L II-Benzin bestätigten wohl dessen hohe Bleiempfindlichkeit; die Anforderungen an Flugbenzine hinsichtlich Siedeverhalten (höchstens 10% bis 70° siedend nach ASTM-Destillation) und der zwangsläufig davon abhän-

gige Dampfdruck erlauben jedoch nur begrenzte Zumischungen von Neohexan (Siedepunkt $49,7^{\circ}$ S.P.) und erfordern die Herausnahme wesentlicher Mengen leichtsiedender Benzinanteile, besonders des klopffesten Isopentans⁵⁾. Ob unter diesen Umständen und für unsere Verhältnisse Neohexan als Flugbenzin-Komponente wesentliche Vorteile bietet, erscheint daher sehr fraglich.

Benzingemisch	Vol. %	Bleitetra-	Oktanzahl	Dampf-	ASTM-Destillation	
Neo- Di 1000 L II Bi	Neohexan OZ=96,5	hexan OZ=71,5	(Motoren- methode)	druck at/ $37,8^{\circ}$	bis 70° übergehend	
-	40	60	0,09	96 \pm 1	ca.0,35	ca.6%
20	20	60	0,09	96,5	0,415	ca.35%
25	25	50	0,027	92,0	ca.0,45	ca.38%

Herr Dr. Häuber berichtet über eigene Versuche zur thermischen Neohexanherstellung bei 175 at Druck⁶⁾. Hierbei wurden aus Isobutan + Äthylen etwa 80% Benzin (O.Z.= 78) erhalten, von dem 40% Neohexan waren. (Rest 60% Benzin von der O-Z.= 72). Es wurden also in Neohexan umgewandelt:

vom Isobutan: 53,5%

" Äthylen : 25,8%.

Zusammenfassend kann man über die Neohexanherstellung folgendes sagen:

Unter den gegebenen Voraussetzungen ist die Möglichkeit und der Anreiz zu einer Herstellung von Neohexan im großen und ganzen zu verneinen. Zweifellos dürften aber andere klopffeste Kohlenwasserstoffe als Zusatz zu Flugbenzinen, die hinsichtlich Verfügbarkeit und Preis der Rohmaterialien und deren Ausnutzung bei der Weiterverarbeitung Vorteile gegenüber dem Neohexan bieten, von Interesse sein. So könnte das 2,3-Dimethylbutan (Siedepunkt $58,5^{\circ}$, O.Z.94), das aus Isobutan + Äthylen mittels Aluminium-Halogeniden

5) siehe auch Oberfell und Frey (1b) Seite 113, Tabelle 8

6) Aktennotiz betr. Neohexan, Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck v. 30.4.40

hergestellt werden kann⁷⁾, möglicherweise als aussichtsreichere Mischung zu Flugbenzin angesehen werden. Im gleichen Zusammenhang soll auf einen neuen Treibstoff der U.O.P. hingewiesen werden, das 2,2,3-Trimethylbutan (Tryptan), das eine Oktanzahl von 125 aufweisen soll⁸⁾. Z.Zt. ist allerdings noch nichts Näheres über Art und Umfang der Darstellung und Ausbeute bekannt.

7) Nach orientierenden Versuchen in Me 907; Vers.Op. siehe weiter vorn.

8) Engloff, Mech. Engng. Juli 39, Fuel 18 (1939) S.257

V.

A r o m a t i s i e r u n g (Cyklisierung).

Herr Dr. Helms berichtet über die Arbeiten des Ammoniaklaboratoriums auf dem Gebiet der Cyklisierung:

Die Probleme der Aromatisierung sind in den letzten Jahren in Rußland und U.S.A. in mehreren Arbeiten behandelt worden; in U.S.A. wurden auf diesem Gebiet eine Reihe von Patenten erteilt.

Mit den Versuchen in Oppau sollten die für diesen Zweck brauchbar erscheinenden Kontakte studiert und im Hinblick auf Durchsatz, Umsatz etc. verbessert werden. Die ersten orientierenden Versuche wurden mit reinem n-Heptan durchgeführt. Es wurde bei gewöhnlichem Druck bei Temperaturen von ca. 500 gearbeitet. Als brauchbare Kontakte für die Aromatisierung kommen praktisch alle

Oxyde der allgemeinen Formel Me_2O_3 (mit Ausnahme von Al_2O_3) entweder für sich oder auf Tonerde als Träger in Frage. Andere Träger als Al_2O_3 (SiO_2 , Bimsstein u.a.) bewährten sich nicht. Besonderes Interesse bietet Cr_2O_3 als Aromatisierungskontakt. Nach der Art der Herstellung ließen sich die Kontakte in 3 Gruppen einteilen:

1) Tränkkontakte mit Al_2O_3 als Grundlage und Tränkungen mit Chromsäure oder deren NH_4 -, Alkali-, Erdalkali-usw.-Salzen,

~~2) Fällkontakte, etwa zu Cr_2O_3 , Mo_2O_3 oder aber z.B. $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ gemeinsam,~~

3) ~~Anteilkontakte~~, die durch Mischen und Kneten der verschiedenen Bestandteile erhalten wurden, etwa $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (ev. MgO).

Aus 100 gr n-Heptan werden bei einem Durchsatz von 0,2 erhalten:

35 gr	Toluol
50	unverändertes n-Heptan
15	Gas und Ruß (das Gas besteht zu 90% aus Wasserstoff).

Der Kontakt muß nach ca. 12 Stunden regeneriert werden; die Regenerationstemperatur beträgt 700° .

Bei Versuchen mit einer zwischen 90 und $160^\circ C$ siedenden Benzinfraktion der Ruhrchemie (Oktananzahl 0) wurde in länger dauernden Versuchen (Dauer 30 Tage) eine Erhöhung der Oktananzahl auf 45 erreicht. Der Aromatengehalt ist in den höher siedenden Fraktionen des Produkts größer, woraus angenommen werden kann, daß

die höheren Paraffine leichter cyclisieren. Die näheren Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuchsbedingungen	n-Heptan	Benzin der Ruhrchemie
Siedebereich	98°	90° - 160°
Dichte	0.685	0.695
Oktanzahl	± 0	± 0
Durchsatz f. 100 cm ³ Kontakt	~ 20 cm ³ /St.	~ 20 cm ³ /St.
Umsatz	Aus 100 g Heptan 35 g Toluol, 50 g Heptan. 15 g wurden in Gas und Ruß um- gewandelt.	Aus 100 g Benzin der Ruhrchemie wurden ~ 35 g Aromaten, 45 g nicht umges. Produkt, 20 g Abgas und Ruß erhalten.
Kontakt	Cr ₂ O ₃ , getränktes Al ₂ O ₃ usw.	Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ gefällt, getr. Al ₂ O ₃
Dauer der Versuche	etwa 8 Tage	etwa 30 Tage
Zeitdauer bis zur Regeneration	" 12 Stunden	" 12 Stunden
Regenerationstem- peratur	< 700°	< 700°
Dichte des Reaktions- produktes	~ 0,745	0,745-0,755
Gaszusammensetzung	~ 90% H ₂	60% H ₂ , 15% Olef., 25% Paraff.
Oktanzahl des Reaktions- produktes	~ 40,0	~ 45 C ₂ , 5-C ₃ .0

Zu obiger Tabelle ist zu bemerken, daß die angegebenen Werte für den Aromatengehalt den jeweiligen Tages- bzw. Wochen- oder Monatsdurchschnitt darstellen. Anfangs ist die Aromatenausbeute und der Umsatz bedeutend günstiger, insbesondere in der ersten halben Stunde.

Nach Ringer liegen die Zahlen der Shell wesentlich günstiger:

Mit Chrom-Molybdän-Oxyd wurden im 1 Liter-Ofen aus V₂A-Stahl aus Heptan bei 480-500°, Druck 5 atm, und einem Durchsatz von 0,4 Ausbeuten von 80-90% erhalten, davon waren 85% Aromaten (bei einmaligem Durchsatz !).

Helms bestätigt, daß die Ausbeuten beim Arbeiten unter Druck höher liegen.

Nach Conrad geben die hochaktiven Dehydrierungskontakte bei einem Durchsatz von 0,4 ca. 85% Aromaten.

Herold erwähnt das Verfahren der Ruhrchemie. Dieses arbeitet in 2 Stufen; in der ersten Stufe wird drucklos dehydriert und dann in der 2. Stufe bei 30-40 atm cyclisiert.

Stöwener weist darauf hin, daß alkalifreie Kontakte hohe Aromatenausbeuten geben.

Peters berichtet von Aromatisierungsversuchen unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas. Hierbei gab Kontakt 3510 (Mg-Zn-molybdat) bei 0.15 Durchsatz sehr gute Ergebnisse (Temperatur 470°); die Konzentration an Aromaten beträgt anfangs 90%, sie klingt aber nach 20 Stunden Fahrzeit auf 30% ab. Sehr aktive Kontakte sind die Kohlekontakte, sie sind aber nicht regenerationsfähig, z.B.:

Kontakt 7019 (A-Kohle mit Vanadium-Chrom, bester Kontakt, jedoch nicht regenerierbar)

8 Betriebsstunden	78% Aromaten aus Heptan
-------------------	-------------------------

Kontakt 3510

4 Betriebsstunden	65,5 "
-------------------	--------------------------

Wird in dem Kontakt 3510 das Zink durch Cadmium ersetzt, dann werden die Kontakte hinsichtlich der Aromatisierungsfähigkeit besser, sie halten aber nicht, da das Cadmium "ausläuft". Der Kontakt 7019 liefert in der ersten halben Stunde bei der Dehydrierung von Heptan reines Toluol (Temperatur 460°).

Conrad weist darauf hin, daß Wasserstoff die A-Kohle bei der Dehydrierung verdirbt.

Nach Peters geht die Aromatisierung beim Übergang von Heptan zu Benzin sehr viel schlechter.

Herold erwähnt, daß bei dem der Aromatisierung ähnlichen Prozeß des "Hydroforming" Ausbeuten von 70-80% mit ca. 60% Aromaten erhalten werden.

Ringer weist darauf hin, daß die höheren Aromaten als Benzinbestandteil in Zukunft wahrscheinlich zunehmende Bedeutung haben werden, weshalb die Weiterverfolgung dieses Problems geboten erscheint.

VI.

P o l y m e r b e n z i n .

Über die Oppauer Arbeiten zur Herstellung von Polymerbenzin berichtet Haubach, daß das Hauptproblem bei der Übertragung in den großtechnischen Maßstab in der reibungslosen Abführung der überschüssigen Reaktionswärme liegt. Es werden z.B. beim Umsatz eines 42% Olefine enthaltenden Gasols je kg Benzin 265 WE gebildet. D.h. es würde die Temperatur im Ofen von 180° (Eingangstemperatur) ohne Kühlmaßnahmen um ca. 150°C auf 330° ansteigen. Bei dieser Temperatur von ca. 330° werden aber alle Polymerisationskontakte unwirksam, die Grenze liegt bei ca. $220\text{--}230^{\circ}$.

In der bei 30 atm arbeitenden Mitteldruckanlage in Ruhland werden die Gase zwischen den Kontaktöfen in Röhrenkühlern, in denen Öl als Kühlmittel umläuft, heruntergekühlt. Auf diese Weise kann für jeden Ofen die Eintrittstemperatur so eingestellt werden, daß am Austritt aus dem Ofen 220° herrschen. Bei der Hochdruckanlage (200 atm) wird die Reaktionswärme mittels Luft, die außen am Ofenmantel in raschem Strom vorbeistreicht, abgeführt; die Luft erwärmt sich dabei auf ca. 100° . Die Hochdrucköfen haben 200 mm Innendurchmesser und enthalten eine 6,4 m hohe Kontaktschicht. Der Versuch hat gezeigt, daß diese Art der Wärmeabführung, über die bis jetzt praktische Erfahrungen nicht vorlagen und die auch der Rechnung nicht zugänglich war, den beabsichtigten Zweck vollständig erfüllte. Die Öfen waren mittels Luftkühlung auf der gewünschten Kontakttemperatur zu halten. In einigen von U.O.P. gebauten Hochdruckanlagen werden als Kontaktöfen Röhrenbündelöfen verwendet, die von einem Wassermantel umgeben sind. Dasselbe Prinzip wird bei der Isooktananlage, allerdings nur für 20 atm, in Leuna angewendet.

Die Mitteldruckanlage, die für einen Tagesdurchsatz von 85 t Gasol konstruiert ist, wurde am 9. Januar 1940 angefahren und läuft seitdem reibungslos. Die Anlage erfüllt sowohl in chemischer als auch in apparativer Hinsicht die gestellten Anforderungen. Die Oppauer Versuche, die mit einem Tagesdurchsatz von 200 kg Gasol gefahren worden waren, konnten in jeder Hinsicht reproduziert werden. Als Kontakt dient Phosphorsäure auf Wasserdampf-aktivierter Buchenholzkohle, das Schüttgewicht der Aktivkohle ist 150 g/L.

Bei einer Belastung von 300 g Gasol/ 1 Kontakt und Stunde beträgt die Olefinausbeute 85%. 88-90 Teile des Rohpolymerisats sieden bis 200° , die Research-Oktananzahl ist 94. Der Kontakt liefert bis zu seiner Verwerfung 110 kg Polymerisat pro Liter. Er wird nicht regeneriert.

Außer der Mitteldruckanlage wurde in Ruhland noch eine Hochdruckanlage für 15 tate Gasol aufgestellt. Auf Grund von Laboratoriumsversuchen ließen sich für die Polymerisation unter Anwendung höherer Drucke (200 atm) folgende Vorteile erwarten:

- 1) Die Bildung der oberhalb 200° siedenden Benzinbestandteile wird zurückgedrängt.
- 2) Der Kontakt kann höher belastet werden, und zwar auf etwa das 4-5fache der Belastbarkeit bei 30 atm.
- 3) Die Lebensdauer der Kontakte wird verbessert, sie beträgt ca. das 2fache des Mitteldruckverfahrens. Hinzu kommt noch als apparativer Vorteil, daß die Benzinabscheidung und die Kühlung zwischen den Öfen fortfällt, was geringere Baukosten und eine Vereinfachung der Anlage mit sich bringt.

Die Hochdruckanlage in Ruhland wurde am 19.4.40 angefahren und läuft seitdem ohne Störung. Auch beim Hochdruckverfahren konnten die mit 0,3 Liter Kontakt angestellten Laborversuche voll-auf bestätigt werden. Die Ausbeuten liegen beim Hochdruckverfahren um 5% höher als bei der mit 30 atm arbeitenden Mitteldruckanlage.

Außer diesen beiden Anlagen in Ruhland ist noch eine weitere Hochdruckanlage auf der Zeche Viktoria in Rauxel im Bau.

Ein Vergleich mit den uns aus amerikanischen Veröffentlichungen bekannten Ergebnissen zeigt, daß unsere Resultate von den von U.O.P. angegebenen Werten für Olefinausbeute, Zusammensetzung des Polymerisats und Lebensdauer der Kontakte in keiner Weise abweichen.

Schütze berichtet über Arbeiten zur Herstellung und Verbesserung der Polymerisationskontakte:

Die Zielsetzung dieser Arbeiten war die Entwicklung von Kontakten, deren Lebensdauer die von Kohlekontakten übertrifft, und mit denen Produkte mit einem möglichst geringen Gehalt an über 200° siedenden Bestandteilen erzeugt werden konnten. Letzteres würde ganz allgemein eine Steigerung der Benzinausbeute und darüber

hinaus für die Hochdruckanlage eventuell den Fortfall der Destillation bedeuten. Die Versuche wurden bei 30 atm durchgeführt, da aus eigenen Arbeiten bekannt war, daß Kontakte, die bei 30 atm gut laufen, auch den Anforderungen bei 200 atm genügen.

Versuche in Oppau hatten ergeben, daß saures primäres Magnesiumphosphat, bei dem das Verhältnis von $MgO: P_2O_5$ bei etwa 1:1,2 liegt, einen vorzüglichen Polymerisationskontakt darstellt. Jedoch zerfällt dieser Kontakt leicht während der Polymerisation und liefert - bei allerdings höchster Aktivität - ein schlechtes Benzin. Verwendet man Mischungen dieses Kontaktes mit Kieselgelpulver oder mit Kieselgur, so geht zwar die Aktivität des Kontaktes zurück, die Qualität des Polymerisats wird aber bei noch durchaus guten Umsätzen besser. Es gehen beispielsweise vom Produkt bei der ASTM-Siedeanalyse statt 85 Teile 91-92 Teile bis 200° über. Derartige Kontakte liefern gegenüber den Aktivkohlekontakten um 5% besseres Benzin; sie sind aktiver und damit höher belastbar und zeigen vor allen Dingen eine wesentlich höhere Lebensdauer. Ein über 168 Tage gehender Dauerversuch gab bei 30 atm und einer durchschnittlichen Reaktionstemperatur von 185° 90% Umsatz, 91,5 Teile bis 200° siedendes Benzin. Pro kg Kontakt wurden 850 kg Rohpolymerisat, bzw. auf den Liter Kontakt umgerechnet, 580 kg Rohpolymerisat erhalten, d.h. also auf das Volumen bezogen die 5fache, auf das Gewicht bezogen die doppelte Leistungsfähigkeit der Kohlekontakte. Der Gasol-durchsatz betrug pro Liter Kontakt 1400 kg (Olefingehalt 28,51%), die Belastung betrug pro Liter Kontakt und Stunde bis zu 470 g; sie kann wahrscheinlich bei Erhöhung der Temperatur über 185° hinaus noch wesentlich gesteigert werden. Der Kontakt besaß beim Einbau einen Zertrümmerungsdruck von 2 - 10 kg/cm^2 , nach dem Ausbau des in seiner Form vollkommen erhaltenen Kontaktes betrug der Zertrümmerungsdruck noch 1-2 kg/cm^2 . Dieser Wert erschien für die Hochdruckanlage noch nicht ausreichend; ein Zertrümmerungsdruck von 3 kg/cm^2 , der eine 8fache Sicherheit bieten würde, wurde daher angestrebt. Eine Verbesserung der Kontakthaltbarkeit wurde dadurch erzielt, daß bei der Herstellung einige Prozente Kohlenstoff als lösliche organische Verbindungen zugesetzt wurden, die dann bei der Wärmebehandlung des Kontaktes verkohlen. Es kann auch elementarer Kohlenstoff als Ruß oder Aktivkohlepulver zugesetzt werden. So wurden

Kontakte hergestellt, die nach 12tägiger Laufzeit noch Zertrümmerungsdrucke von über 10 kg/cm^2 aufwiesen. Desgleichen ließ sich bei Calciumphosphatkontakten durch Kohlenstoffzusatz eine wesentliche Erhöhung der Haltbarkeit erzielen; nach Handversuchen gilt dasselbe auch für Cu-Pyrophosphatkontakte, während bei U.O.P.-Kontakten Kohlezusatz nach unseren Untersuchungen ohne Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften zu sein scheint. Die Versuche wurden auch auf saures primäres Ca-Phosphat mit gutem Erfolg ausgedehnt.

Das nunmehr in Angriff zu nehmende Problem ist die Ausarbeitung eines technischen Herstellungsverfahrens für diese Kontakte, ausgehend von technischem Magnesiumoxyd und Phosphorsäure. Nach den bisher in Oppau vorliegenden Erfahrungen hängt eine gute mechanische Dauerfestigkeit des Kontakts wesentlich von der Art der Darstellung und Abscheidung des Magnesiumphosphates ab.

In der anschließenden Diskussion faßt Ringer den derzeitigen Stand der Polymerbenzinherstellung dahin zusammen, daß die Arbeiten im wesentlichen abgeschlossen sind. Besonders hervorzuheben ist die reibungslose Überführung der Laborversuche in den großtechnischen Maßstab.

Auf die Anfrage von Ringer, ob der Klopffwert des erhaltenen Benzins vom Kontakt abhängt, erklärt Schütze, daß zwischen den Kohle- und den Phosphatkontakten keine großen Unterschiede bezüglich der Oktanzahlen beobachtet wurden.

Ringer weist darauf hin, daß bei der Polymerisation mittels Al-Silikat-Kontakten nach der Hydrierung des Polymerisats bessere Oktanzahlen erzielt werden. Die Kontaktarbeiten sollen daher auch im Hinblick auf den Klopffwert der erzeugten Produkte fortgeführt werden.

Hofeditz weist auf 2 Fragen hin, die für den Betrieb technischer Anlagen wichtig sind und daher geklärt werden sollten:

1) Ist die Anwesenheit von Amylen in den zu verarbeitenden Gasen schädlich? Bisher wurde angenommen, daß Amylen die Lebensdauer des Kontakts beeinträchtigt.

2) Wird Äthylen, wenn es in größeren Mengen vorliegt, in merklichen Mengen mitpolymerisiert und wie beeinflusst es gegebenenfalls die Qualität des Polymerisats? Das Problem ist für die Ver-

arbeitung bestimmter Spaltgase von Interesse.

Herold bittet um Überlassung einer Probe des Magnesium-biphosphatkontaktes zwecks Prüfung auf seine Verwendbarkeit für die Isobutylene-Polymerisation.

Die Kohlenwasserstoff-Besprechung wird geschlossen.

gez. Hummel

gez. Hofeditz