

Oberhausen-Holten, den 29. Juli 1939.

~~000000~~

006370

Sekretariat Hg.
Eingang: 27. 8. 1939
Lfd. Nr.: 2245
Beantw.: /

Herrn Professor M a r t i n
" Doktor H a g e m a n n ✓
" Direktor A l b e r t s je besonders

Bericht über Versuche zur Isomerisierung von K.W.

Es ist aus der Literatur bekannt, daß bei Darstellung von Olefinen bzw. Isoolefinen aus den entsprechenden Alkoholen mittels wasserentziehender Katalysatoren wie z. B. Aluminiumphosphat neben den zu erwartenden Olefinen immer ein Teil des Isomeren mit anfüllt. So entsteht aus n-Butylalkohol neben n-Butylen ca. 20 - 30 % iso-Butylen, aus Isobutylalkohol neben iso-Butylen größere Mengen n-Butylen. Es war daher anzunehmen, daß unter ^{auch bei Refinen}Einfluß der Doppelbindung ein Austausch der Stellung zwischen der CH₃-Gruppe und einem am mittelständigen C-Atom sitzenden Wasserstoff erfolgen kann, wenn ähnliche Kontakte angewandt werden.

Die Versuche wurden zuerst auf C₄ K.W. abgestellt und in der Weise durchgeführt, das Gasol aus der Benzinsynthese mit ca. 30 - 40 % ungesättigten C₃ und C₄ K.W. nach Durchgang durch einen Wassersättiger und einen Verdampfer über ein Bett mit der entsprechenden Katalysatormasse geleitet wurde ^{vorher nach} das Restgas analysiert und unter Berücksichtigung der evtl. Konstruktions ^{Abscheidung der evtl. mit auffallenden Polymerisat wird} mit Ausgangsgas verglichen. (Anl. 2)

Die Isobutylenbestimmungen wurden zuerst im Orsat mit 67 % H₂SO₄ vorgenommen, die Werte waren nicht reproduzierbar, erst nach Einführung der Analysenmethode von Matuszak, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 30, 360, (1938), konnten einwandfreie Resultate erzielt werden.

Als Kontakte wurden Bleicheräten, wie Granusil, Superfiltrol verwandt, ferner Phosphorsäurekontakt (vergl. F.P. 823545 der Bataafschen O 1938 I 4406) Aluminiumphosphat R.P. 51181, desgl. das saure Phosphat u.a. Im günstigsten Fall konnten bei Verwendung von saurem Aluminiumphosphat ca. 10 % des n-Butylens in i-Butylen übergeführt werden. Erst nach Auffindung des Borylphosphates als Isomerisierungskontakt konnten größere Anteile n-Butylen in i-Butylen übergeführt werden.

So konnten nach einmaligen Überleiten über den Kontakt bis zu 40 % des C_4 zu *1-Butylen* ^(Abb. 3a) umgewandelt werden. Als günstige Temperaturen wurden 300 - 350°C ermittelt. Die Aufenthaltszeiten betragen ca. 20 - 30". Die Partialdrücke sind zweckmäßig niedrig zu halten, da anderenfalls die Polymerisation der $n-C_4$ K.W. schneller verläuft als die Isomerisierung. Die Versuche wurden bei Normaldruck ausgeführt; durch Gegenwart der C_3 und der ges. C_4 K.W. betrug daher der Partialdruck des unges. C_4 - je nach Gasölszusammensetzung - 150 - 200 mm Hg abs.

Bei Versuchen, die mit einem unges. C_4 -Partialdruck von ca. 500 mm Hg durchgeführt wurden, trat bereits eine erhebliche Polymerisation ein - die Kontraktion betrug ca. 30 %. Das Polymerisat war ein Benzol, das im wesentlichen zwischen 90 und 120° siedet und durch ^(Abb. 4a, 5) Dimerisierung von 1.-2. und iso-Butylen entstanden sein dürfte. Auch in diesem Fall hatte das im Endgas vorhandene Butylen noch einen Gehalt von 30 % 1-Butylen.

Nur wenige Anteile des Polymerisats siedeten außerhalb der Benzolsiedegrenzen, bis 200° siedeten 96 - 98 %. Die Fraktion bis 165° hat eine Dichte von ~ 0,710 und nach dem Hydrieren eine O.Z. von 86 - 87 nach Motor-N.

Eine auf vorherbeschriebene Art bei 320°C vorisomerisierte C_4 -Fraktion mit ~ 25 % iso-Butylen wurde am gleichen Kontakt bei 12 atü und 200 - 210°C und einem Durchsatz von ca. 300 l / Kontaktraum / h polymerisiert. Bei ca. 50 %iger Polymerisation enthielt das Butylen im Endgas noch 25 - 30 % 1-Butylen. Das Polymerisat, das wasserhell anfällt, hatte nach vollständiger Absättigung eine Dichte von 0,710, bei einem Siedende von 165°C und eine O.Z. von 87 n. Motor-Meth. Nach Zugabe von 0,9 cm³ Bleit./l stieg die O.Z. auf 101. Beim unhydrierten Re-Produkt liegt der 95 % Punkt bei 200° (Siedekurve 1 Abb. 5). Auch die bei einstufiger Behandlung - durch direkte Polymerisation einer C_4 -Fraktion bei 210 - 220° und 12 atü am Borphosphatkontakt - erhaltenen Benzine haben ein Siedende von nur wenig über 200°. Die Motor O.Z. liegt bei vollständig hydrierten Produkten bei 83 - 85. Eine vergleichsweise am üblichen Phosphorsäurekontakt polymerisierte C_4 -Fraktion hat bei gleicher Nachbehandlung in gleichen Siedegrenzen eine Motor O.Z. von 72. Abb. 4.

~~000000~~
000872

Die besten Kontakte wurden erhalten durch Verarbeitung äquivalenter Mengen Borsäure und Phosphorsäure. Unter Austritt von Wasser vereinigen sich diese zu $H_3PO_4 + H_3BO_3 \rightarrow BPO_4 + 3H_2O$. Es ist zweckmäßig so zu verfahren, daß die Borsäure zuerst in heißem Wasser gelöst wird, dann wird nach Zugabe der Phosphorsäure auf offener Flamme in einer Porzellanschale bis zu näher Konstanz eingedampft. Nach ca. 12 Stunden Trocknen bei ca. 200° wird möglichst gleichmäßig in einem gasbeheizten Ofen $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde auf 400° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Kontakt sehr fest und kann in geeigneter Weise gebrochen und gesiebt werden. Es wurden Korngrößen von 2 - 3 mm verwendet. Der Anfall von Staub ist gering. Die thermische Nachbehandlung des Kontaktes ist erforderlich, bei Überhitzung erhält man jedoch völlig inaktive Katalysatoren. Durch systematische Versuche wären die optimalen Bedingungen der Nachbehandlung noch zu klären. Eine Verbesserung der Kontaktoberfläche ist evtl. noch dadurch zu erzielen, daß das Wasser durch kurzes starkes Erhitzen im Vakuum entfernt wird. Auch eine Auflockerung des Kontaktes durch Zugabe von A.-Kohle und nachträgliches Ausbrennen (A.P. 2112931 Phillips Petr. C 1938 II 1826) könnte Vorteile bieten.

Durch Bestimmung des Glühverlustes wurde der günstigste Restwassergehalt des Kontaktes mit 2 - 4 % bestimmt. Eine Regenerierung der Kontakte war in den bisherigen Versuchsperioden überflüssig. Während 250 - 300 Betriebsstunden, in der ein Kontakt teils als Isomerisierungs- teils als Polymerisationskontakt betrieben wurde, konnte ein Absinken der Aktivität nicht beobachtet werden. Abb. 3 b. Die Versuche wurden s.T. unter Zugabe kleiner ^{Wasser-}Mengen $\sim \frac{1}{2}$ Mol.-% durchgeführt, eine Notwendigkeit der Wasserezugabe scheint jedoch bei der Isomerisierung nicht zu bestehen, falls die Kontakte nicht bei zu hohen Temperaturen betrieben werden ($> 350^\circ C$). Die Zugabe größerer Wassermengen schädigt den Kontakt. Sollte die Aktivität des Kontaktes nach längerer Betriebszeit nachlassen, so kann er ohne Schädigung in der üblichen Weise - Ausbrennen mit Luft - regeneriert werden

Zur Sammlung von Betriebserfahrung über eine längere Versuchsperiode und zur Herstellung größerer Mengen Polymerbenzin zu Motorenversuchen wurde eine etwas größere Anlage erstellt, in der ca. 15 - 20 l hydriertes Polymerbenzin täglich erzeugt werden können. Die Anlage besteht aus 3 Stufen. Abb. 6. In der ersten Stufe wird das n-Butylen einer C_3C_4 -Fraktion isomerisiert in der nachgeschalteten 1. Abscheidungsstufe wird das mit anfallende Polymerisat abgetrennt und dem in der 2. Stufe des Verfalls anfallenden Benzins zugegeben. Anschließend wird die C_4 -Fraktion kondensiert und mittels Pumpe in die 2. Stufe geführt, in der es bei 200° und 8 - 15 atü selektiv polymerisiert wird. Der Druck in der Apparatur wird durch Kombination eines Drückerventils und eines Überströmventils auf der gewünschten Höhe gehalten. Das Polymerbenzin wird durch eine weitere Pumpe in eine 3. Apparatur gefördert, in der es bei einem Druck von 15 - 20 atü bei $120 - 150^\circ$ im Gegenstrom zum Wasserstoff über einen Nickelkontakt geführt wird. Das Flüssigkeitsniveau in der Hydrierung wird durch Steuerung der Förderpumpe über einen Niveauregler eingestellt. Abb. 7.

Die Versuche, die Kohlenstoffkette gradliniger K.W. zu verzweigen, wurden auch auf höhere ungesättigte und gesättigte K.W. ausgedehnt. Eine C_5 -u. C_6 -Fraktion des Crackbensins aus der Dubbsanlage mit ca. 70 % Olefinen wurde unter Zugabe von N_2 - zur Erniedrigung des Partialdruckes - bei 300° über Borphosphat geleitet. Das vollständig hydrierte Ausgangsprodukt, mit ca. 60 % Pentan und 40 % Hexan, hatte eine Motor O.Z. von 51, das gleichfalls vollhydrierte Endprodukt hatte eine O.Z. von 63. Abb. 8. Bei diesem Versuch traten noch einige apparative Schwierigkeiten auf, bei richtiger Wahl der Temperatur und Aufenthaltszeit bei Ausschaltung von Polymerisation dürfte eine bessere Umwandlung und höhere O.Z. zu erreichen sein.

A.K.-Benzin, Crackbenzin aus der Dubbsanlage wurden bei 350° bei atm.-Druck unter Zugabe von Wasserdampf über Borphosphatkontakt geleitet. Der Partialdruck betrug 500 mm, die Aufenthaltszeit 30''. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt. Beim A.K.Benzin tritt nur eine geringe Veränderung der Siedelage und O.Z. ein. Die O.Z. des T.V.P. Crackbensins steigt von 64 auf 76. Die O.Z. des bis 200° sied. Dubbscrackbensins steigt von 47 auf 80.

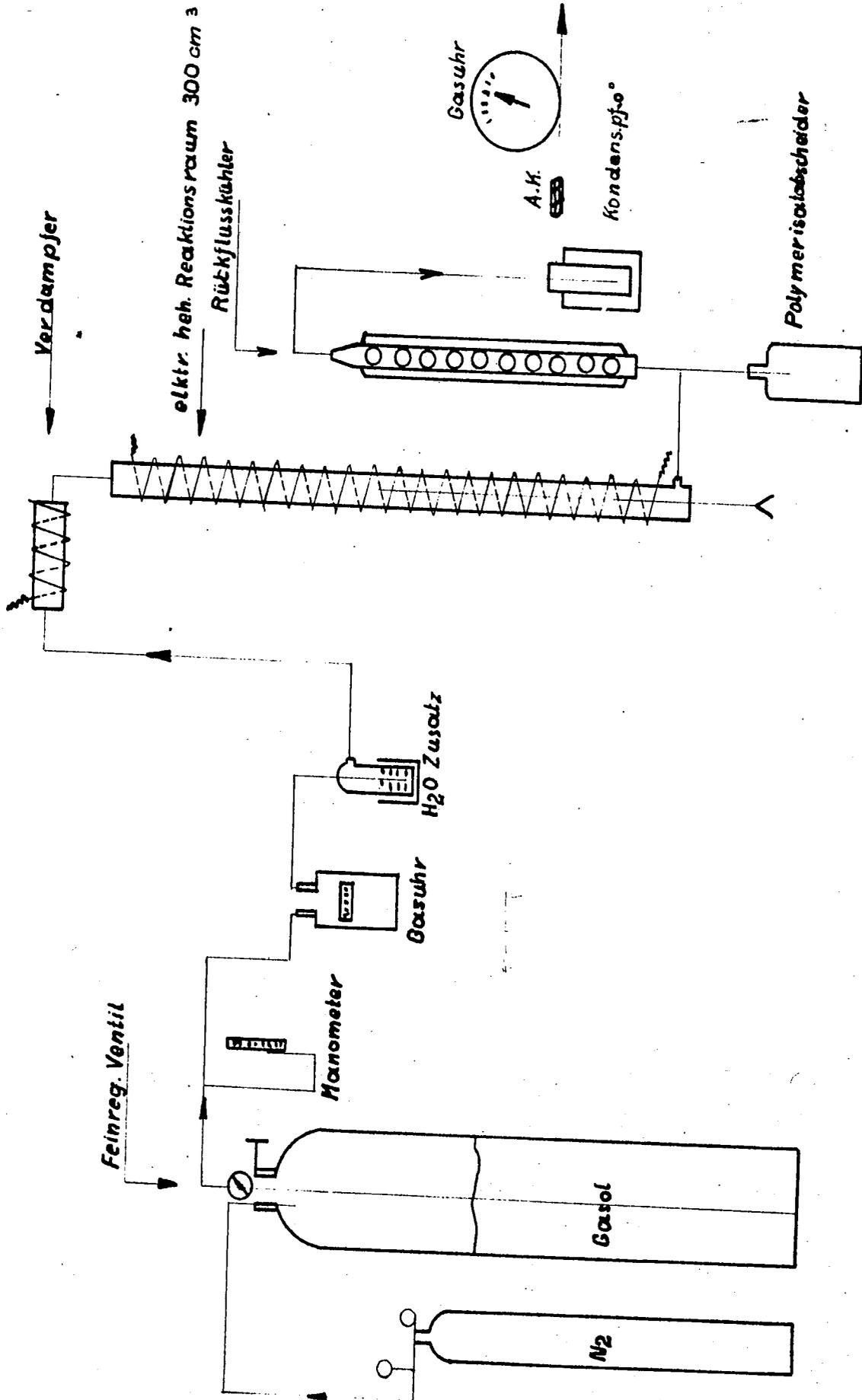
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

~~000074~~

Die Veränderung der O.Z. ist also offensichtlich von der Olefinkonzentration abhängig. Ob der Nachbehandlung mit BPO_4 gegenüber Gramsil besondere Vorteile anhängen, müßte durch einen Vergleichsversuch noch festgestellt werden. Zur Umwandlung von Paraffinen sind erst einige Vorversuche gemacht worden, die jedoch erkennen lassen, daß eine Isomerisierung hier wesentlich schwieriger ist.

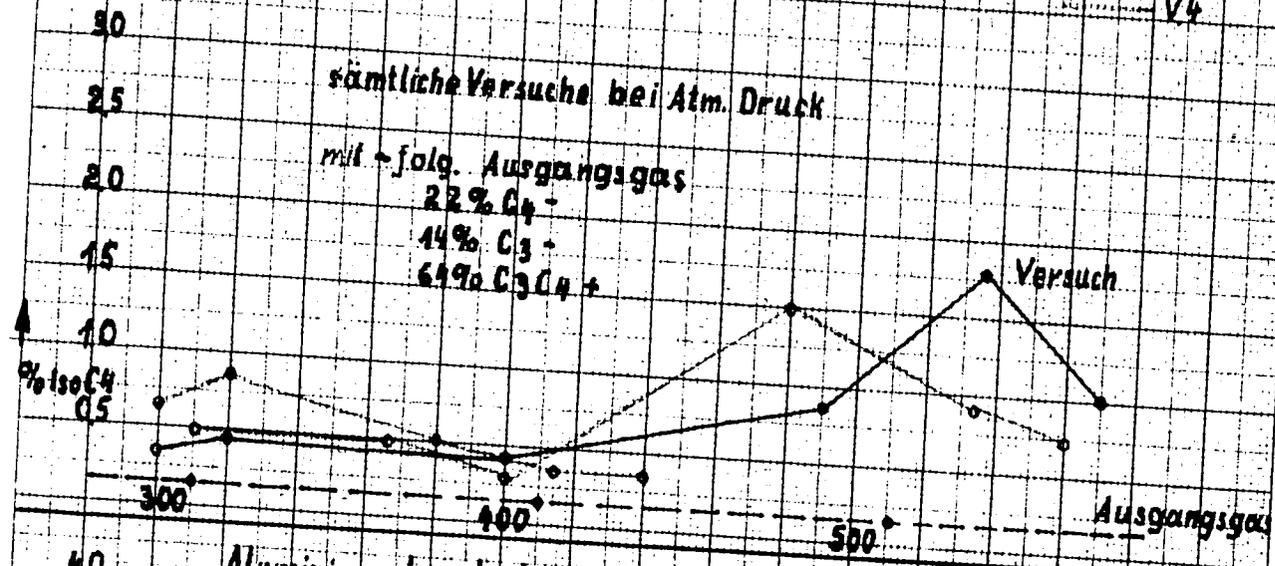


Bemerkung:



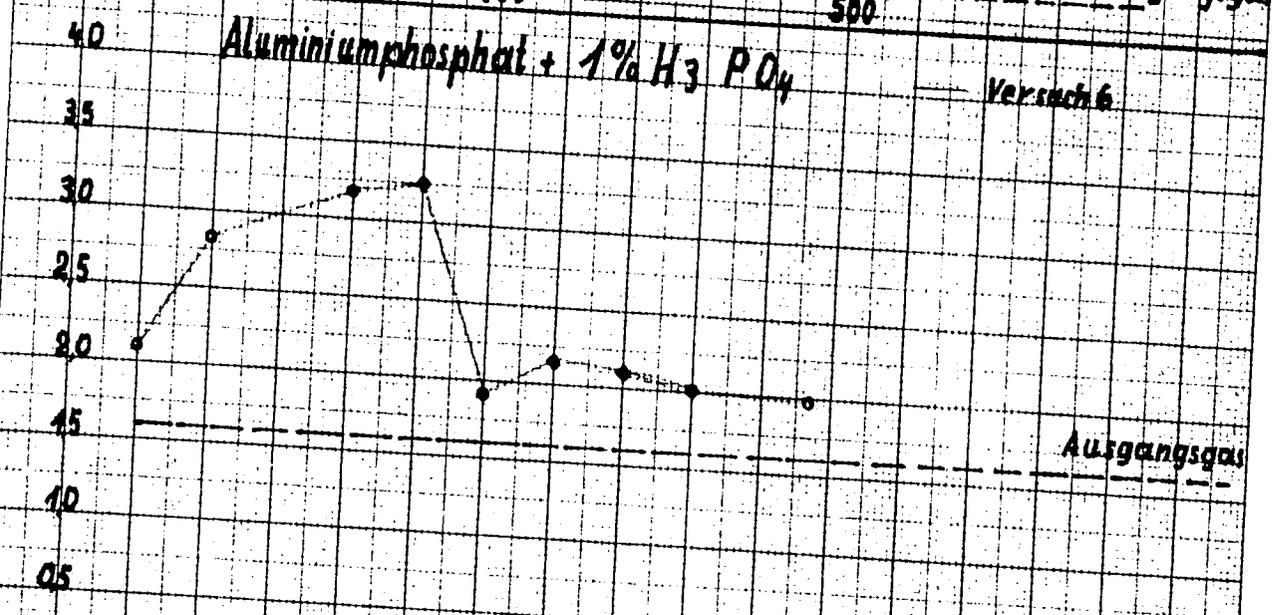
Granusil mit ca. 2% H_3PO_4 imprägniert.
 Phosphorsäure auf Kieselgur (Speziell Kontakt)
 $Al_2O_3 + AlPO_4$

— V1
 - - - V3
 V4



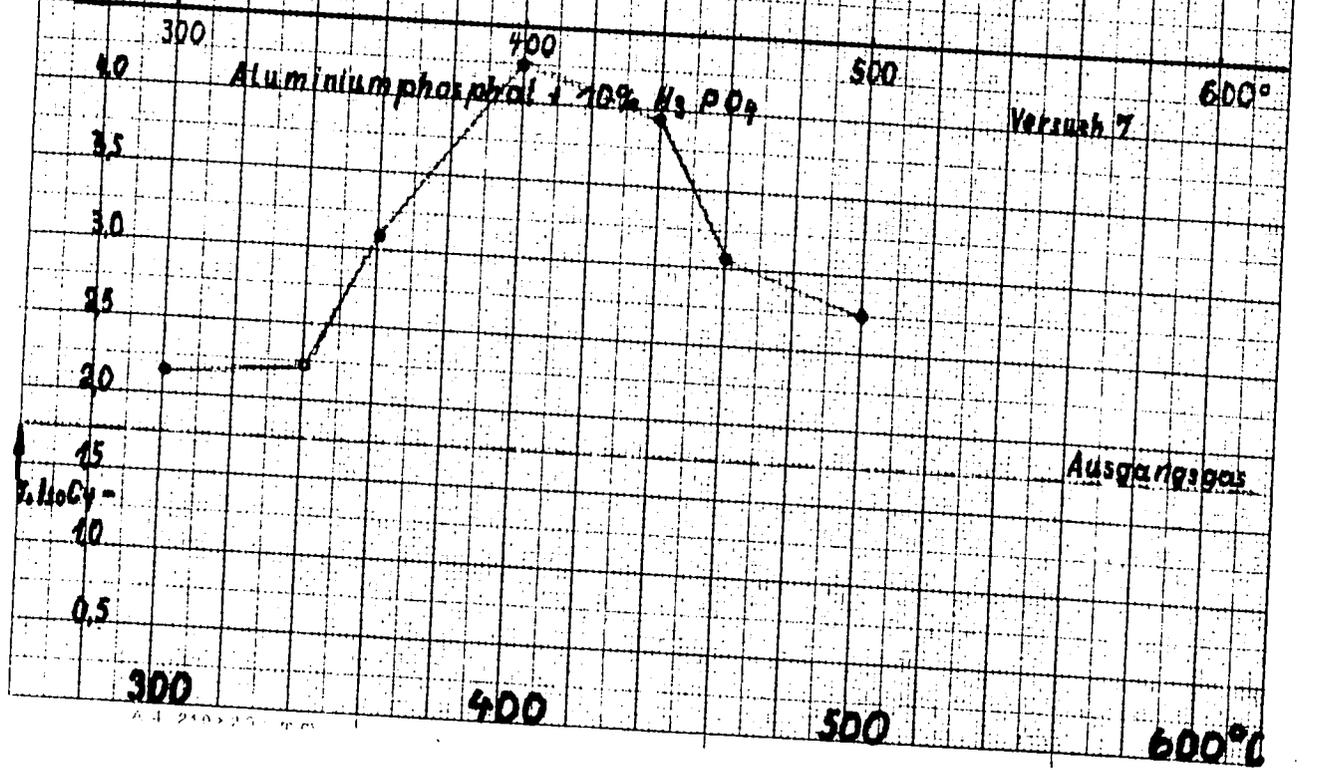
Aluminiumphosphat + 1% H_3PO_4

Versuch 6



Aluminiumphosphat + 10% H_3PO_4

Versuch 7



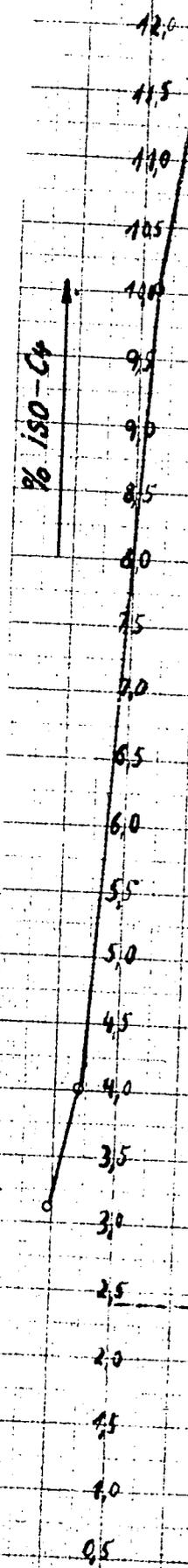
3/a

350°
17%

V.9

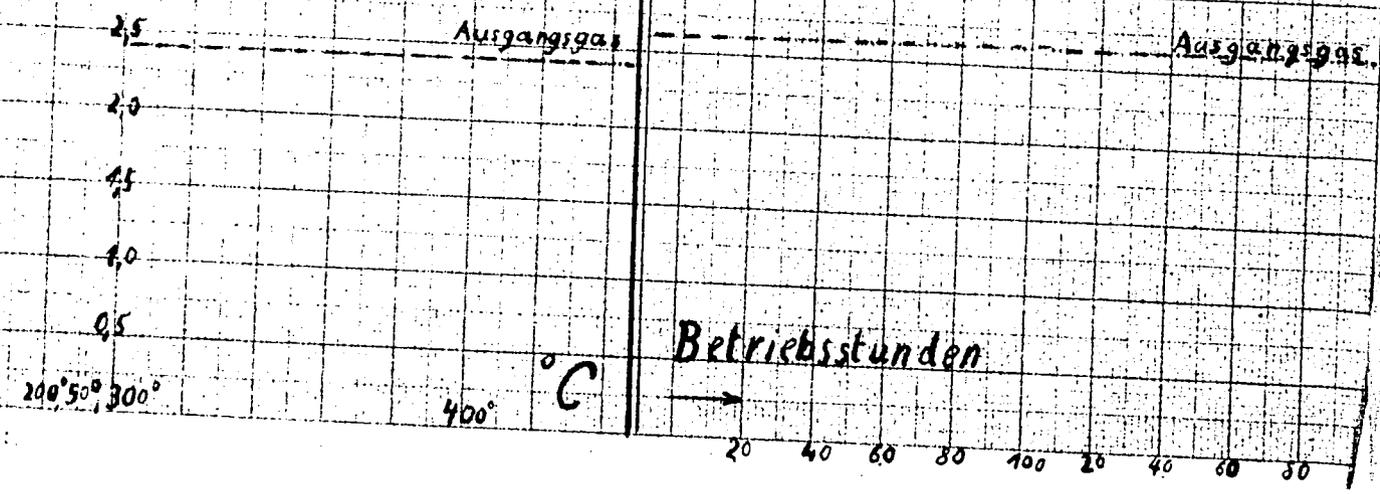
3/b

Dauerversuch mit BPO_4 Kontakt
Kontaktaktivität über 250 Betriebsstunden
bei Temperatur von 350°
Atm.-Druck



Abhängigkeit des
Isobutylgehaltes
von der Reaktions
temperatur.
Ausgangsgas
70% C_4^-
30% C_4^+
Infolge hohen C_4^-
Partialdruckes trat
eine Kontraktion von
ca 40% durch Poly-
merisation ein.

Ausgangsgas:
ca 30% C_4^-
30% C_3^-
40% $C_4^+C_3^+$



Betriebsstunden

°C

200° 50° 300°

20 40 60 80 100 20 40 60 80

Siedeanalysen:

1) mit Borylphosphat polymerisierte C₄ Fraktion

2) mit Phosphorsäure-Kontakt " "

vollhydriertes Benzin 1 O.Z. 85-86

vollhydriertes Benzin 2 O.Z. 72-73

Motor-Methode

100 Vol. %

90

80

70

60

50

40

30

20

10

50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200°C

- Kp.
- 2, 2, 4 Trimethylpentan 99,3°C
 - 2, 2 Dimethylhexan 107,0°
 - 2, 4 Dimethylhexan 110,0°
 - 2, 3, 3 Trimethylpentan 114,6°
 - 2 Methylheptan 117,2°
 - 3, 4 Dimethylhexan 118,°
 - 3 Methylheptan 119,°
 - 2, 7 Dimethyldekan 160,°
 - 3, 6

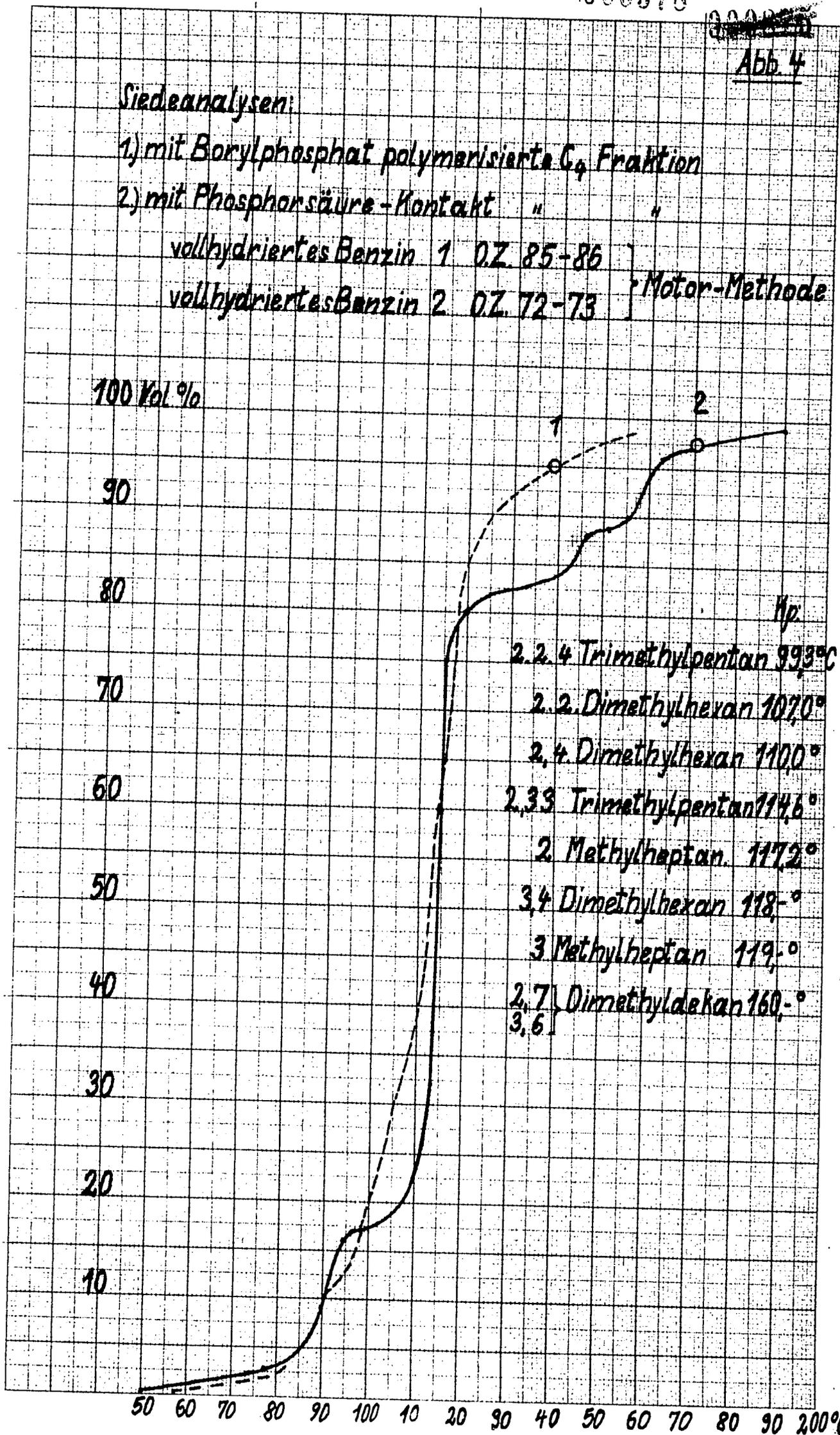


Abb. 5

selektive Polymerisation von 2-Butylen u. i-Butylen

1) Rohprodukt unhydriert

2) hydriertes Produkt bis 165° destilliert

2) $d_{20} = 0.709$

$n_{D20} = 1.4330$

100 Vol. %

90

O.Z. (Motor) = 87

0.9 cm³/O.Z. (Motor) = 101

80

70

60

50

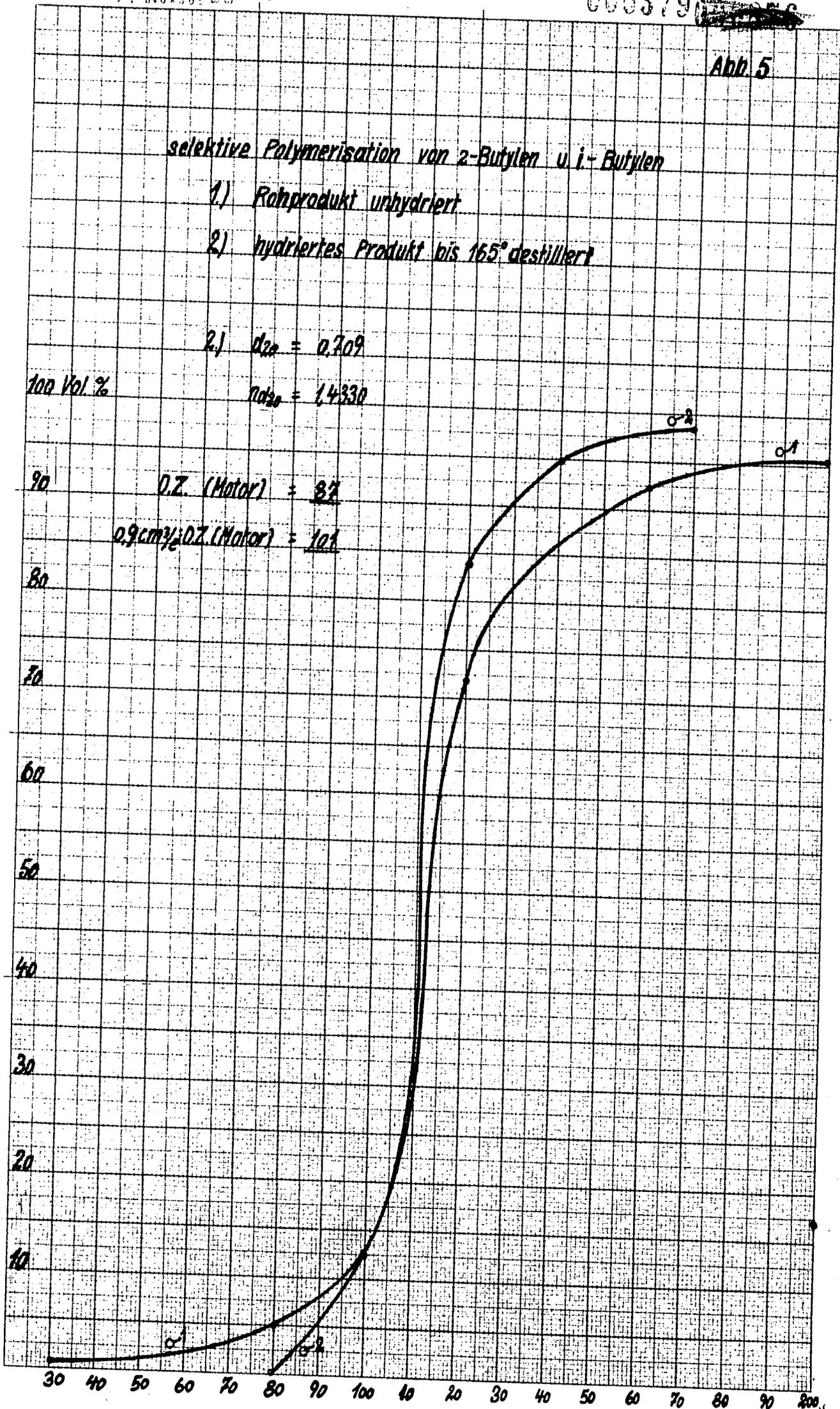
40

30

20

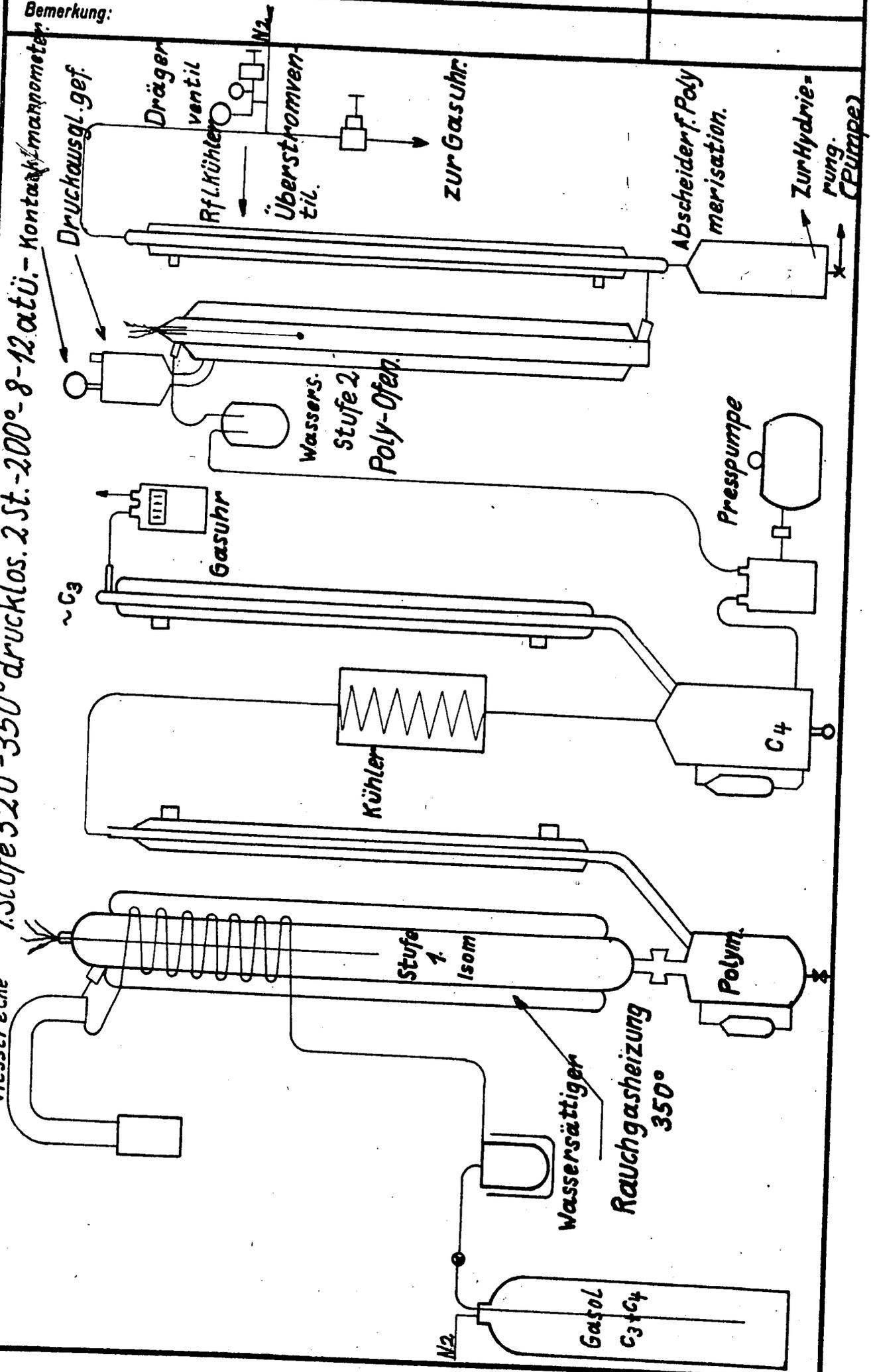
10

30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200



Bemerkung:

Messtreiche
1. Stufe 320-350° drucklos. 2. St. -200°-8-12 atü. - Kontaktmanometer.

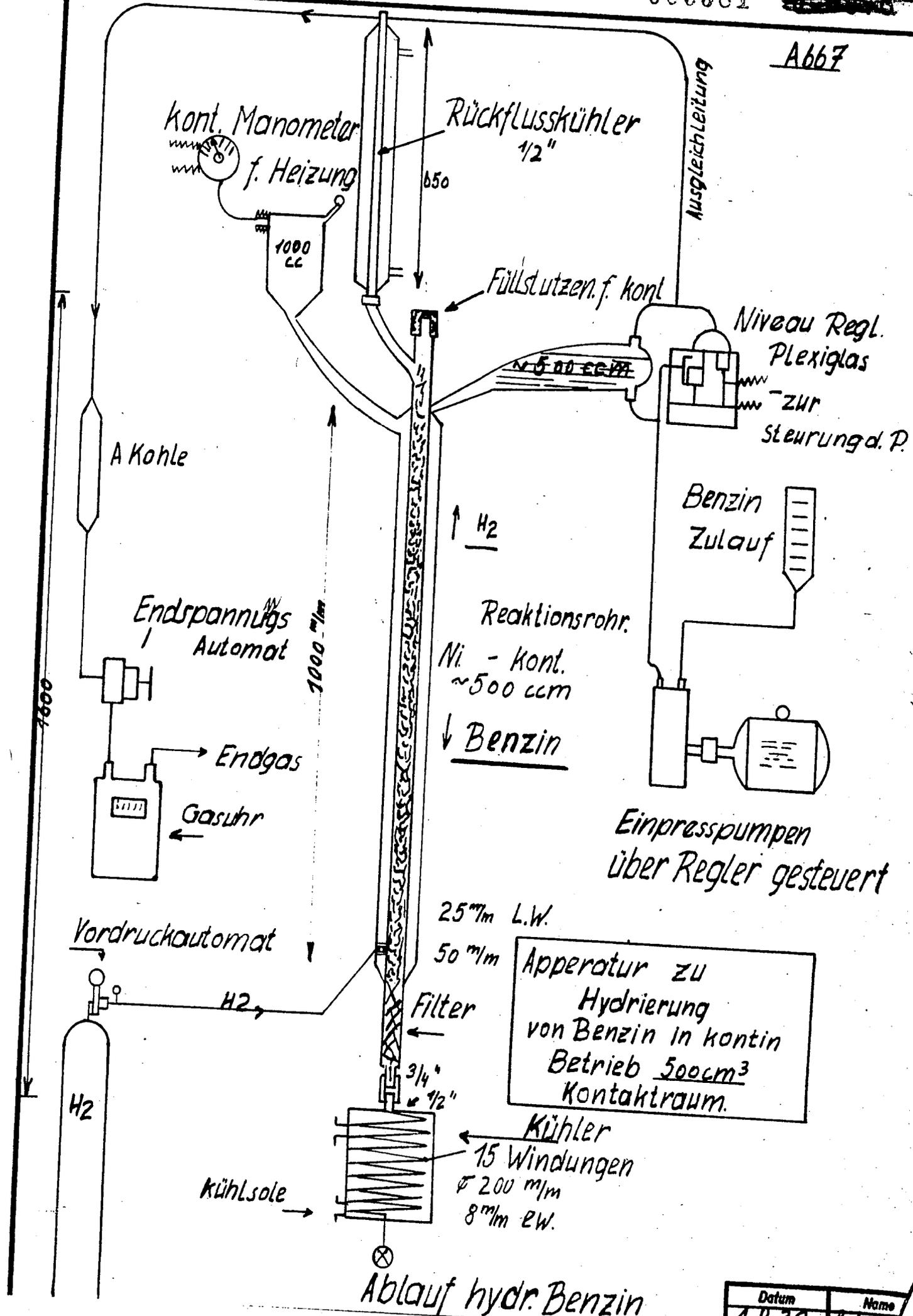


Zur Hydrierung (Pumpe)

Bemerkung:

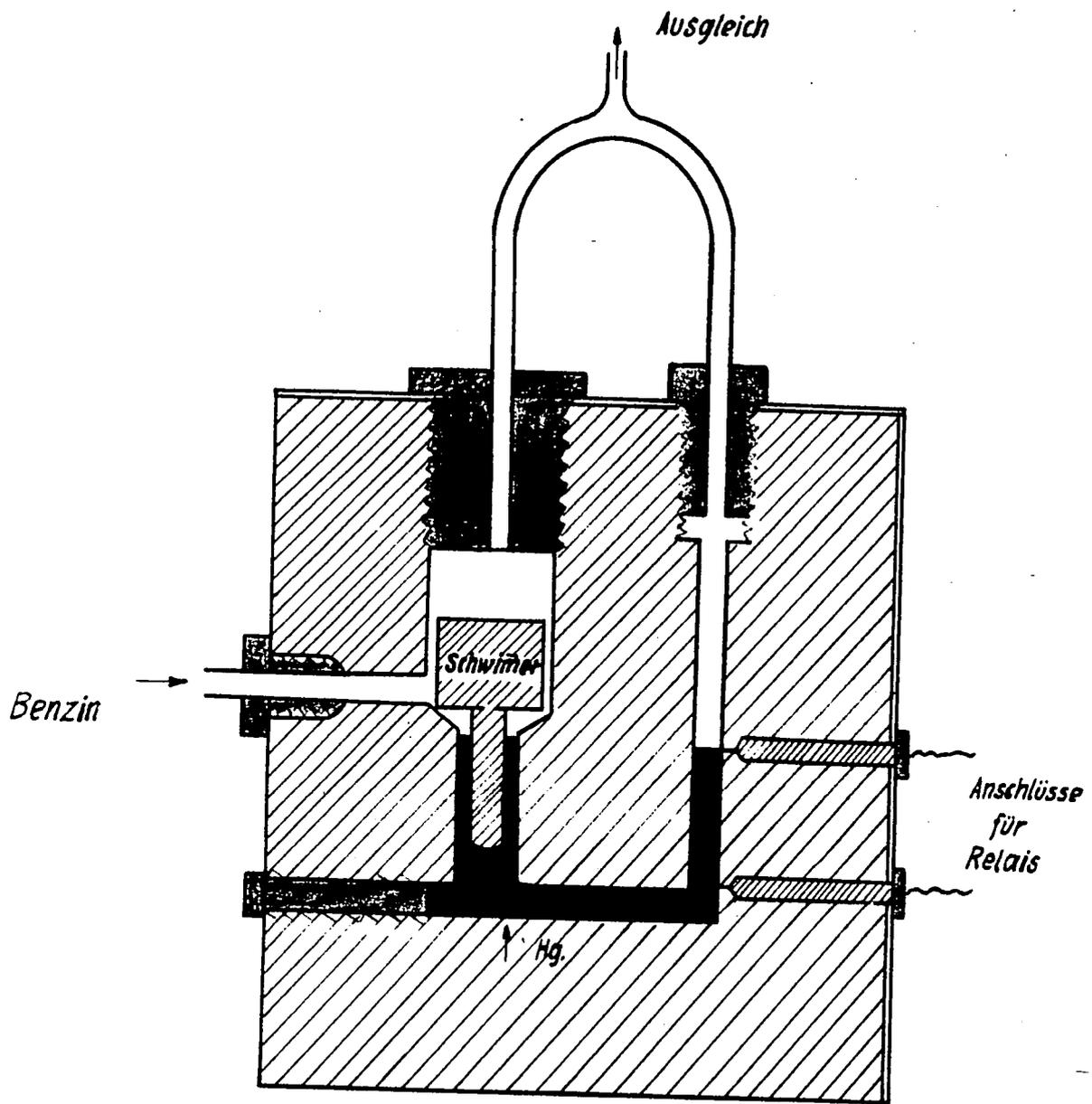
006381

Abb 7



Datum	Name
1.8.39.	Schmitt

Bemerkung:

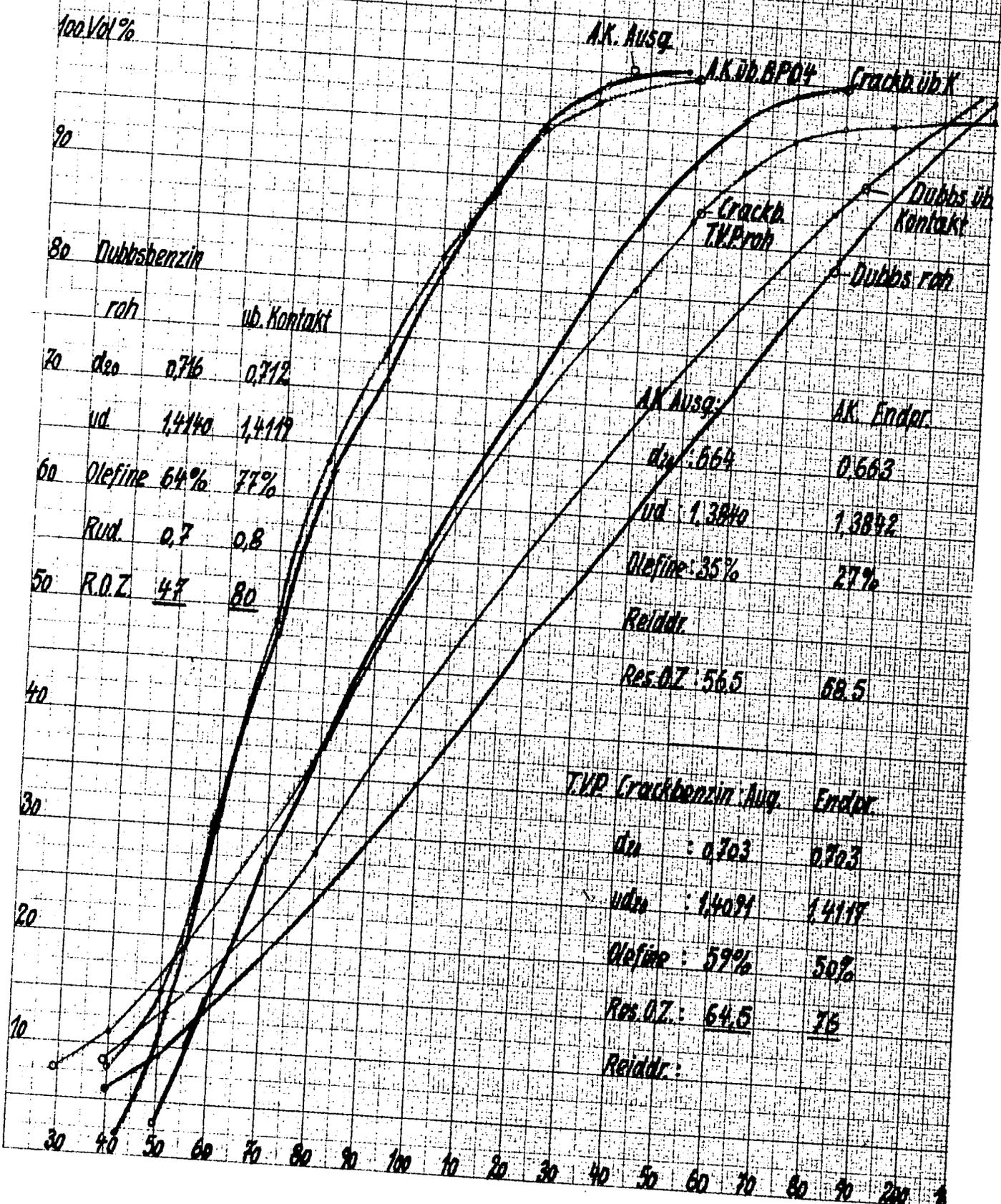


mit VA Relais betr.

Niveauregler aus
Plexiglas
100 · 100 · 30 mm
~ 1 : 1

Datum	Name

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



Dubbsbenzin		
roh	üb. Kontakt	
deo	0,716	0,712
ud	1,4140	1,4119
Olefine	64%	77%
Rud.	0,7	0,8
R.O.Z.	47	80

AK Ausg.	AK. Ender	
deo	0,664	0,663
ud	1,3840	1,3892
Olefine	35%	27%
Reiddr.		
Res. O.Z.	56,5	68,5

TVP Crackbenzin: Ausg.	Ender	
deo	0,703	0,703
ud	1,4091	1,4119
Olefine	59%	50%
Res. O.Z.	64,5	76
Reiddr.		