

O.Z. 8906

110000613

3/-	I.-G.-Nr 2246	1941	D. R. P.	BAG vom Target
I 52 516 IVa/120(19/01)			Ertelt	2403 Ausgg. 0/4.03
Priorität			Erlöschen	
Eingereicht 7.6.35.			Dr. Hans Klein, Chem. Dr. Wilh. Hofeditz, Chem. Mannheim.	
Bekanntgemacht 21.8.41.			Dr. Ferdinand Haubach, Chem. Ludwigshafen a. Rh.	
Einspruch bis 21.11.41.				
Zurückgezogen			Versagt	

Ne/M.

Daten nach dem Patentblatt

I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a.M.-Ludwigshafen

Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus gas- oder dampfförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen

## PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus gas- oder dampfförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen (ausser Methan) durch Zugabe von gegebenenfalls vorgeheiztem Sauerstoff zu den getrennt vorgeheizten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff beim Zusammentreffen mit den Kohlenwasserstoffen durch Zuführen wenigstens eines der Gase mit hoher Strömungsgeschwindigkeit oder durch Mischung der Gase bei Unterdruck oder durch Anwendung beider Mittel sofort so stark verdünnt wird, dass Flammenbildung oder lokale Überhitzung nicht eintritt.

Es ist bekannt, gas- oder dampfförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen unter Zuführung von Sauerstoff in Olefine überzuführen. Dabei werden die Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls auch der Sauerstoff, vor Eintritt in das Reaktionsgefäß vorgewärmt. Wird diese Aufheizung der Gase getrennt vorgenommen und dabei eine Temperatur erreicht, bei welcher die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff ohne weitere äussere Wärmezufuhr erfolgt, so entsteht bei der bisher üblichen Arbeitsweise an der Stelle, an der die Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff zusammentreffen, eine Flamme oder, wenn sich diese, was unter bestimmten Umständen gelingt, vermeiden lässt, wenigstens eine lokale Überhitzung. Während nun diese Flammenbildung oder lokale Hitzeerzeugung bei den bekannten Verfahren zur Umwandlung von gesättigten Kohlenwasserstoffen in Acetylen erwünscht ist, wird die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu Olefinen dadurch erheblich gestört. Die Ausbeute an Olefinen geht zurück und ausserdem tritt Ölbildung und Kohlenstoffabscheidung ein.

Es wurde nun gefunden, dass diese Nachteile bei der aus wärmewirtschaftlichen Gründen vorzuziehenden getrennten Aufheizung von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff vermieden werden, wenn dafür gesorgt wird, dass der Sauerstoff an der Stelle des Zusammentreffens mit den vorgeheizten Kohlenwasserstoffen sofort so stark verdünnt wird, dass Flammenbildung oder lokale Überhitzung nicht eintreten können. Diese Verdünnung des Sauerstoffs kann dadurch bewirkt werden, dass man die Kohlenwasserstoffe oder den Sauerstoff oder beide mit hoher Strömungsgeschwindigkeit in das Reaktionsgefäß einführt. Durch

tangentiale

tangentiale Einführung eines oder beider Gase kann die Vermischung noch weiter beschleunigt werden. Der Zutritt der Gase zur Mischstelle kann auch durch Düsen oder poröse Wände erfolgen, wobei es wesentlich ist, dass eine homogene Mischung beider Gase in so kurzer Zeit erreicht wird, dass Gasschlieren sich nicht auswirken können. Bei Versuchen mit vorgeheiztem technischem Propan, das eine Strömungsgeschwindigkeit von 7 m/sec. besaß, traten Entzündungen bei der Vermischung mit ebenfalls vorgeheiztem Sauerstoff erst bei einer Mischtemperatur von etwa 720° auf.

Ein weiteres besonders geeignetes Mittel zur Erzielung einer raschen Verdünnung des Sauerstoffs ist die Vermischung der heißen Gase bei Unterdruck, wobei es gleichgültig ist, bei welchem Druck die Vorheizung vorgenommen wurde. Die Vorteile der Unterdruckmischung können durch die vorher beschriebenen Hilfsmittel noch erhöht werden. So zeigte ein vorgeheizter Propanstrom von einer Geschwindigkeit von 17 - 18 m/sec. und 400 mm Quecksilberdruck bei der Vermischung mit dem ebenfalls vorgeheizten Sauerstoff auch bei einer Temperatur von 750° an der Mischstelle noch keinerlei Anzeichen einer unzulässigen örtlichen Temperatursteigerung oder gar Flammenbildung. Die Anwendung von Unterdruck beim Mischvorgang bietet weiter den praktischen Vorteil, dass man die zu mischenden Gase in sehr einfacher Weise durch das vorhandene Druckgefälle auf hohe Geschwindigkeit bringen kann.

Die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu Olefinen wird zweckmäßig in Reaktionsgefäßen aus nichtmetallischem Werkstoff, wie Quarz, Ton oder Schamotte, vorgenommen. Für die Aufheizung der Gase sind dagegen wegen des besseren Wärmedurchgangs metallische Vorrichtungen, z. B. aus Eisen-Chrom-Legierungen, und für die Sauerstoffaufheizung solche aus zunderfesten Edeltählen besser geeignet. Eine Verschlechterung der Olefinausbeute oder Störungen wie Kohleabscheidung, wie sie bei der Durchführung der Reaktion in Metallgefäßen oder auch schon beim Aufheizen von Kohlenwasserstoff-Sauerstoffgemischen auftreten können, werden bei getrennter Aufheizung der Gase in metallischen Vorrichtungen und Durchführung der Umsetzung in nichtmetallischen Gefäßen nicht beobachtet.

**Beispiel 1:** Durch ein Quarzrohr von 40 qmm Querschnitt werden bei 400 mm Quecksilberdruck je Stunde 30 Liter auf 650° vorgeheiztes technisches Propan geschickt. In diesen Gasstrom werden durch eine Kapillarrohr und 2 qmm Querschnitt je Stunde 10 Liter kalter Sauerstoff tangential eingeführt. Das Gemisch erreicht im Reaktionsraum ohne äussere Wärmezufuhr eine Temperatur von 880°, wobei sich auf 100 Liter angewandtes Propan 80 Liter Olefine bilden, neben  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und wenig  $\text{CO}_2$ .

**Beispiel 2:** In zwei getrennten Röhren werden bei 400 mm Quecksilberdruck je Stunde einerseits 40,7 Liter Propan, andererseits 14,5 Liter Sauerstoff auf 700° vorgeheizt und dann durch kapillare Verengung der Röhre auf 2 mm Durchmesser an der Mischstelle auf eine Geschwindigkeit von ungefähr 20 m/sec. gebracht. Das Gemisch durchströmt dann bei ruhiger Reaktion ein auf 20 mm Durchmesser erweitertes, mit Quarzstücken beschicktes Quarzrohr, wobei eine Höchsttemperatur von 870° erreicht wird. Die Ausbeute an Olefinen beträgt 79 Vol.%, auf das eingesetzte Propan berechnet.

Beispiel 3.

**B e i s p i e l 3:** In der in Beispiel 2 beschriebenen Vorrichtung werden je Stunde 45 Liter Athan und 19,3 Liter Sauerstoff getrennt auf  $700^{\circ}$  aufgeheizt und dann gemischt. Das Athan strömt mit einer Geschwindigkeit von etwa 14 m/sec. zur Mischstelle. In dem anschliessenden, auf 100 mm Durchmesser erweiterten Reaktionsrohr wird eine Höchsttemperatur von  $920^{\circ}$  erreicht. Die Ausbeute an Athylen beträgt trotz der hohen Reaktionstemperatur 64,5% der Theorie.

**B e i s p i e l 4:** In das zentrale Rohr eines Mischers nach Art einer Wasserstrahlpumpe werden stündlich die Dämpfe von 3,1 kg Mittelöl, das durch Hydrierung von Kohlenoxyd gewonnen wurde, eingeleitet, während durch den Mantel des Mischers stündlich 530 Liter Sauerstoff (gemessen bei gew. Druck und  $20^{\circ}$ ) zugeführt werden. Das zentrale Rohr des Mischers hat einen Querschnitt von 20 qmm, der Mantel einen solchen von 230 qmm. Der Öldampf wird in einem Vorheizler auf  $600 - 650^{\circ}$ , der Sauerstoff in einem anderen Vorheizler auf  $500^{\circ}$  erhitzt.

Das Gas-Dampf-Gemisch strömt durch ein Zuführungsrohr von 6 mm Durchmesser und eine trichterförmige Erweiterung in ein Quarzrohr von 1,20 m Länge und 60 mm Durchmesser, das mit Porzellankugeln von etwa 10 mm Durchmesser gefüllt ist und zur Verhinderung der Wärmeabstrahlung von aussen elektrisch beheizt wird.

Im Quarzrohr erreicht das Gemisch eine Temperatur von  $820^{\circ}$ . Das Reaktionsprodukt wird nach Kühlung und Abscheidung der flüssigen Bestandteile durch eine Vakuumpumpe abgesaugt, die so eingestellt ist, dass der Druck an der Mischstelle von Öldampf und Sauerstoff etwa 200 mm Hg beträgt.

Man erhält stündlich 3 cbm Gas (gemessen bei gew. Druck und  $20^{\circ}$ ) das 33 Vol.% Athylen und 20 Vol.% höhere Olefine, die fast ganz aus Propylen und Butylen bestehen, enthält. Bezogen auf eingebrachtes Öl entstehen bei einmaligem Durchleiten etwa 75 Gew.% Olefine. Das flüssige Kondensat kann nach Abtrennen des Wassers in den Reaktionssofen zurückgeführt werden.

Ohne Zeichnung.