

den 29. März 1939.

3453 - 30/5.01 - 11

Herrn Prof. Martin,  
Dr. Hagemann,  
Dir. Alberts.

Betr.: Katalytische Polymerisation von ungesättigten Kohlen-  
wasserstoffen. ( I. Teil ).

Die vorliegende Arbeit behandelt ein Polymerisationsver-  
fahren, bei dem der von Ipatieff entwickelte sogenannte feste  
Phosphorsäurekatalysator angewandt wurde. Zur besseren Über-  
sicht des Gesamtstoffes soll dieser in 3 zusammengefasste In-  
zelgruppen geteilt werden, und zwar:

- A.) Polymerisation von Kondensatbenzin,
  - B.) Polymerisation von Gasol,
  - C.) Polymerisation von Kond.B. + Gasol.
- 1) ohne  $C_2H_4$ -Zusatz,
  - 2) mit  $C_2H_4$ -Zusatz.

Zweck des Verfahrens: Herstellung von flüssigen, klopffesten  
Kohlenwasserstoffen, die innerhalb der Siedegrenzen von Motor-  
treibstoffen liegen, ausgehend von einer niedrigsiedenden Frak-  
tion des Kondensatbenzins einerseits oder gasförmigen Olefinen  
andererseits. Die Miteinbeziehung der Kond.-Benzine gibt die  
Möglichkeit der Umwandlung dieser niedrigsiedenden leichten  
Körper in hochsiedende schwere Benzine gleicher oder höherer  
Oktan-Zahl und damit eine Verbesserung des spez. Gew. der P.T.-  
Produkte.

Bevor die Unterteilung in Gruppen bei der weiteren Be-  
sprechung der Arbeit durchgeführt wird, sollen hier die für die  
3 Gruppen gemeinsamen Merkmale der Arbeitsweise vorweggenommen  
werden. Dies sind:

1.) Die Apparatur: Sie besteht aus 2 je 1000 mm langen Eisen-  
rohren mit einer lichten Weite von 22 mm  $\phi$ , die durch eine  
starke Kapillare miteinander verbunden sind. Am Anfang und Ende  
des Reaktionsrohres befindet sich ein Hofer-Ventil zwecks Re-  
gullierung der Zufuhr und Abnahme des Reaktionseinsatzes bei  
konstantem Druck. Jedes Rohr besitzt eine elektrische Beheizung

mit 2 Kerstellen für die Temperatur des Außenmantels. Es war wegen des geringen Durchmessers nicht möglich Innentemperaturmessung mittels eingebauten Thermoelementes durchzuführen. Die Heizstrecke des Ofens betrug ca. 1700 mm, sodass der Inhalt des Reaktionsraumes ca. 650 cm<sup>3</sup> betrug. Der Ofen war mit Katalysator gefüllt (ca. 600 - 700 g).

2.) Durchführung der Versuche. Aus einer Bombe mit Tauchrohr wird der zu polymerisierende Einsatz mittels N<sub>2</sub> in die Apparatur gedrückt und durchströmt die beiden schwach geneigten Ofen. Am Ende des 2. Ofens fließt das entspannte Polymerprodukt durch einen Kühler in eine Mess-Vorlage. Sie besitzt einen Rückflusskühler und ist geschlossen, um nicht kondensierbare Produkte als Gas messen zu können.

3.) Kontakt: Es wurde ein von Spatoeff angegebener Polymerisationsberiechtkontakt angewendet. Er hat folgende Zusammensetzung:

60 g Magnesiumchlorid  
50 g Magnesiumoxyd,  
100 g Kieselgur,  
50 g Stärke,  
20 g Tonerde,  
800 g Phosphorsäure 82%ig.

Die angegebene Menge entspricht ungefähr einem halben Liter Kontakt.

4.) Bedingungen der Versuche: nur die Temperatur wurde für die Hauptversuche bei 200°C gleichgehalten, da sie sich nach einigen Tastversuchen für unseren Ofen als optimum herausstellte. Druck und Aufenthaltsdauer wurden stark variiert, wie sich im folgenden zeigen wird.

5.) Methode: Als Motortreibstoffe sind von den Polymerisaten nur die innerhalb der Siedegrenze von 200°C liegenden anzusehen. Die Aufgabe war also bei weitgehender Aufarbeitung der Olefine zu flüssigen Polymerisaten die Polymerisation möglichst nicht über die Dimerisierung gehen zu lassen. Es wurde daher als Kennzeichen der Stärke und Güte der Polymerisation ein Verhältnis (K = Polymerisationsverhältnis) eingeführt, das angibt wieviel Volumprozent über 200° siedende Bestandteile den Volumprozent der durchpolymerisierten Anteile bei 70°C entsprechen.

Z.B. ein bis 70° siedendes Kondensatbenzin wird polymerisiert. Die Siedekurve des Polymerisates zeigt bei 70°C 40 Vol. und bei 200°C 90 Vol. Destillat. In diesem Falle ist:

$$K = \frac{10}{50} = 1 : 6$$

d.h., daß bei einer Polymerisation von 50 Vol. bei 70°C, 10° über 200°C sieden. Der Zähler soll bei einer guten Polymerisation demnach möglichst klein, der Nenner möglichst groß sein.

#### A.) Polymerisation von Kondensatbenzin.

Zur Abtastung des Gesamtgebietes wurde eine Reihe von Vorversuchen in einem stehenden Ofen mit 50 mm Lichterweite und einer Länge von 2500 mm durchgeführt, der ungefähr 1600-1700 g Katalysator fasste. Dabei wurde der Druck zwischen 1 at - 10 at, die Temperatur zwischen 150° - 250°C und die Geschwindigkeit des Durchsatzes zwischen 250 ccm - 800 ccm Kondensat/h variiert. Es zeigte sich, daß eine Erhöhung der Temperatur oder des Druckes oder eine Erniedrigung der Durchsatzgeschwindigkeit die Polymerisation vergrößerte. Doch stiegen in demselben Maße auch die Menge der über 200°C siedenden Anteile an, sodaß bei allen Versuchen in dem ersten Ofen das Polymerisationsverhältnis durchschnittlich 1 : 4 war, gleichgültig ob die Polymerisation stark oder schwach war. So zeigt zum Beispiel Versuch 17 bei 200°, 3 at und 400 ccm Kond./h ein  $K = \frac{10,5}{45} = 1 : 4,2$ , während Versuch 19/I bei 200°, 1,5 at und 800 ccm Kond./h ein  $K = \frac{5}{21,5} = 1 : 4,3$  hatte. Es war also im Versuch 17 die Polymerisation doppelt so stark wie im Vers. 19/I, während das Polymerisationsverhältnis bei beiden praktisch gleich war.

Es wurde bei diesen Vorversuchen ein Kondensatbenzin eingesetzt, das folgende Konstanten hatte:

Siedeanfang	= 25°C
Siedende	= 76°C
sp.-Gewicht	= 0,6470
Brechungsind.	= 1,3762
Dampfdruck	= 1,4 at, bei 33°C
Olefine	= 8%

Man erhielt daraus Polymere Poly.-Benzine, die je nach der Stärke der Polymerisation die Konstanten beispielsweise folgendermaßen geändert hatten:

Rohtprod.:	schw. pol. prod.	stark pol. prod.
sp.-Gewicht	0,660	0,715
Br.-Index	1,392	1,416
Dampfdruck	1,2	0,8
Olefine	64 %	46 %
Siedeanfang	25°C	32°C
Siedende	250°C	320°C

Die fraktionierte Destillation dieser Produkte von 20 zu 20°C ergab ein fast gleichmäßiges Ansteigen der Olefine Brechungsindex- und Spez.-Gew.-Kurve.

Die Analyse der eigentlichen Polymerprodukte (Anteile zwischen 80 - 200°C siedend) ergab folgende Daten:

$d_{20} = 0,7452$	$d_{20} = 0,7430$
$nd_{20} = 1,4255$	$nd_{20} = 1,4246$
Olefine = 78 %	Olefine = 81 %
O.-Z. = 94,5	O.-Z. = 94

Da das Polymerisationsverhältnis bei Versuchen in einem neuen Ofen mit 20 mm lichter Weite gleich am Anfang bedeutend günstiger lag, wurden die weiteren Versuche nur in dem oben beschriebenen Ofen von 20 mm l. w. durchgeführt.

Zur ersten Versuchsreihe wurde Kondensat-Benzin, bis 80° siedend, in den neuen Ofen eingesetzt. Auch hier konnte das Ansteigen der über 200° siedenden Bestandteile bei stärkerer Polymerisation beobachtet werden, wie die folgende Tabelle I an dem sinkenden Polymerisationsverhältnis zeigt.

Vers.	Bedingungen		Geschwindigkeit ccm/h	Volumenprozente		Polymerisationsverh.
	Temp.	Druck		Polym.	über 200°C	
16/1	200°	1at	250	7	-	0 : 7
16/2	"	2at	"	13,5	1,5	1 : 9
16/3	"	4at	"	17	2	1 : 8,5
16/4	"	10at	"	31	8	1 : 4,0

Doch war die Polymerisation bei allen Versuchen gering

Durchschrift

das Polymerisationsverhältnis dagegen bedeutend besser als im ersten Ofen.

Zu der 2. Versuchsreihe wurden als Einsatz eine von  $20^{\circ}$  -  $70^{\circ}$  siedende Fraktion eines Vorpolymerisates (5 at,  $200^{\circ}$ , 400 ccm,  $K = 1 : 5$ ) verwendet. Dabei wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Während bei den anderen Polymerisationen bis 10 at das Polymerisationsverhältnis fast konstant blieb, wurde es hier bei Anwendung von höheren Drucken immer besser. So das Beiblatt I zeigt, überschneiden sich die Fiedekurven zwischen  $100 - 130^{\circ}$ , um bei höherem Druck steiler und schneller anzusteigen. Die nachfolgende Tabelle II gibt das Ansteigen des Polymerisationsverhältnis gut wieder.

Vers.	Bedingungen		Volumen		K-Poly-Verh.	
	Temp.	Druck	ccm/h	Polym. über $200^{\circ}$		
20/1	$200^{\circ}$	4at	250	22	3	1 : 7,3
20/2	"	10at	"	42	6	1 : 7,0
20/3	"	20at	"	43,5	4,5	1 : 9,7
20/4	"	50at	"	48	4	1 : 12
20/5	"	100at	"	41	2,5	1 : 16,4

Man sieht hier trotz starker Polymerisation eine Verbesserung des Polymerisationsverhältnisses, das besonders auffallend bei hohem Druck ist, wie Versuch 20/5 zeigt. Dies hat seinen Grund darin daß die Polymerisation von Leichtbenzin bei  $200^{\circ}\text{C}$  bei Anwendung eines Druckes von 100 at nicht mehr in der gasförmigen sondern vollkommen in der flüssigen Phase stattfindet. Eine Anwendung von noch höherem Druck - wir sind bis auf 150 at heraufgegangen - zeigte sich, wie vor, auszusehen war, als zwecklos.

Die Anwendung von hohem Druck wurde nun auch bei der Polymerisation von Kondensatbenzin angewandt. Es war ebenso eine viel stärkere Polymerisation festzustellen und zwar bei einem steigenden Druck v. 10 at auf 100 at von 31 Vol. Polymerisat auf 58 Vol., wobei sich das Polymerisationsverhältnis von  $1 : 4$  auf  $1 : 6,5$  verbesserte. Die Vol. der über  $200^{\circ}$  siedenden Bestandteile erhöhte sich trotz verdoppelter Polymerisation von 8 auf 8,5 Vol. Die rote Kurve auf Beiblatt II gibt das Polymerisationsverhältnis gut wieder. Man sieht daraus, daß sie bei einsetzender stärkerer Poly-

merisation (bei 10 at) steil steigt, um nachher trotz weiterer Erhöhung der Polymerisation fast gleich zu bleiben.

Ein weiterer Vorteil des hohen Druckes war die größere Durchsatzmenge und damit verbunden die größere Menge Kondensat pro Stunde, die man bei gleicher Aufenthaltsdauer erhalten konnte. Mit der größeren Durchsatzgeschwindigkeit ging eine weitere Verbesserung des Polymerisationsverhältnisses Hand in Hand. Damit waren die Charakteristika für den weiteren Verlauf der Arbeit gegeben:

1. Hoher Druck

2. Große Durchsatzmengen.

Da in der 2. Versuchsreihe mit einer Fraktion des Vorpolymerisates gute Resultate erzielt worden waren, wurde in die nächste Versuchsreihe ein mit Tonsil in der Kälte behandeltes Kondensatbenzin eingesetzt. Wir glaubten nämlich daß bei der Vorpolymerisation die Gum- und Harz-bildenden Stoffe herausgelöst werden waren und wollten durch das Behandeln mit Tonsil in der Kälte denselben Effekt erzielen. Dies wurde nicht erreicht. Das Polymerisationsverhältnis wurde nicht verbessert und das Siedende sogar noch bis  $270^{\circ}$  hinausgeschoben. (Tabelle III, graphisch: Beiblatt II) Auch ein olefinarmer Mischeinsatz - erhalten aus 3 Teilen Kondensat-Benzin und 1 Teil Vorpolymerisat-Fraktion vom  $20^{\circ}$ - $70^{\circ}$  - zeigte keine Änderung im Polymerisationsverhältnis. (Tabelle III, graphisch: Beiblatt II)

Aus der beigelegten Tabelle III ist zu ersehen, daß auch bei Anwendung von hohen Drucken eine Veränderung der Temperatur oder der Geschwindigkeit des Durchsatzes eine verschiebung der Polymerisation nach sich zieht, ohne das Polymerisationsverhältnis stark zu verändern. Dies wird nur günstiger bei Einsatz von vorpolymerisierten Produkten. Wir kamen durch diese Erkenntnis nach Prüfung des Einflusses der Temperatur, des Druckes und der Geschwindigkeit bei der einstufigen Polymerisation zur zweistufigen.

Wir führten die zweistufige Polymerisation zuerst so aus, dass wir in demselben Reaktionsofen wie bei der Hauptpolymerisation bei ganz milden Bedingungen ( $150^{\circ}$ , 1at, 1000 ccm) das Einsatzbenzin schwach anpolymerisierten und die Fraktion  $20$  -  $70^{\circ}$  des Vorpolymerisates (ca. 90%) zur Hauptpolymerisation einsetzten. Es zeigte sich dabei, daß eine 2 - stufige Polymerisation und zwar schwache Vorpolymeri-

sation mit starker Hauptpolymerisation nur bei grosser Durchsatzgeschwindigkeit (2000 ccm) günstigere Resultate zeigte, während sch-on bei einer Geschwindigkeit von 1000 ccm/h die einfache Polymerisation etwas besser abschneidet. Das Beiblatt V stellt die Verhältnisse bei der 2-stufigen im Vergleich zur 1-stufigen Polymerisation graphisch dar.

Eine 2. Methode, die als Vorpolymerisation angesprochen werden kann, war die Behandlung des Kondensat-Benzins mit Granusil in der Dampfphase. Zu diesem Zwecke wurde das Leichtbenzin durch einen Überhitzer in das eigentliche Reaktionsrohr, das mit Granusil gefüllt war, fliessen gelassen. Der Durchsatz geschah bei einer Temperatur von 225° und einer Geschwindigkeit von ca. 2000 ccm/h.

Da dabei Benzine erhalten wurden, die ein Siedeende von 198° - 220°C hatten, entstanden in Bezug auf Motortreibstoffe keine Verluste. Beim Anfahren des Ofens erhielt man einen geringen Gewichtsunterschied zwischen dem Einsatz und dem Endprodukt, der immer kleiner wurde (abnehmende C-Ab-scheidung) und nach einigen Litern Benzin-Durchsatz ganz aufhörte, sodaß auch in dieser Beziehung, da keine Gasab-spaltung stattfand, keine nennenswerten Verluste entstanden. Die Konstanten des Produktes vor und nach der Behandlung waren:

Siedebeginn	38°C	Siedebeginn	38°C
Siedeende	73°C	Siedeende	198°C
Gasverlust	8,5 %	Gasverlust	5,5 %
d <sub>20</sub> =	0,6602	d <sub>20</sub> =	0,6723
nd <sub>20</sub> =	1,3871	nd <sub>20</sub> =	1,3911
Olefine =	80 %	Olefine =	77 %

Das vorbehandelte Produkt wurde bis 70° abdestilliert (es zeigte ein Siedekurve bis ca. 200°, wobei bis 70° ca. 85% übergingen) und das Destillat zur Hauptpolymerisation eingesetzt. Es wurde dann ein durchschnittliches Polymerisationsverhältnis von 1 : 10,5 erhalten. (graphisches Beiblatt III). Wie Beiblatt V zeigt liegen bei dieser Kombination Granusilbehandlung als schwache Vorpolymerisation mit nachfolgender starker Phosphorsäurepolymerisation die Verhältnisse am günstigsten.

ird dagegen das Vorpolymerisat (Siedeende 204°) nach

nach der Granusilbehandlung nicht bis  $70^{\circ}$  abdestilliert, sondern gleich in die Hauptpolymerisation eingesetzt, so füllt das Polymerisationsverhältnis - auch bei Anwendung von verschiedener Durchsatzgeschwindigkeit - wieder auf durchschnittlich 1 : 6. (Graphische Darstellung: Beiblatt IV).

Selbst eine Erhöhung der Geschwindigkeit auf 4500 cm/h, die maximale die wir bei unserer Apparatur erreichen konnten, ergab bei schwacher Polymerisation die Bildung von Produkten, die über  $200^{\circ}\text{C}$  siedeten. Es muß daher angenommen werden, daß in dem Einsatzbenzin Stoffe sind, die mit viel grösserer Geschwindigkeit zu höheren Polymerisaten sich zusammenfinden als die normale Polymerisation verläuft. Daher wird es auch bei starker Polymerisation nicht möglich sein, das Siedende genau bei  $200^{\circ}\text{C}$  einzuhalten. Bei den Versuchen mit dem 2-stufigen Verfahren mit Granusil erhielten wir Produkte mit Siedenden, die zwischen  $210 - 220^{\circ}$  lagen, also praktisch als Motortreibstoffe zu verwenden sind.

#### B. Polymerisation von Gasol.

Zur Durchführung dieser Versuche wurde, wie schon oben erwähnt, derselbe Reaktionsofen genommen und der Einfluß von Temperatur, Druck und Geschwindigkeit des Durchsatzes systematisch untersucht. Die zahlenmäßige Zusammenstellung einzelner charakteristischer Versuche liegt in Tabelle IV vor. Die wesentlichsten Beobachtungen, die sich daraus ergaben, sollen hier einzeln aufgezählt werden:

Das Einsatzgasol enthielt 60 %  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$  und 4,5 %  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

#### Änderung der Geschwindigkeit bei 100 at und 10 at.

In der ersten Versuchsreihe der Tabelle wird bei gleicher Temperatur ( $200^{\circ}\text{C}$ ) und gleichem Druck (100 at) die Geschwindigkeit des Durchsatzes/h variiert. Man erkennt sehr deutlich den gleichmässigen Abfall der  $\text{C}_3 + \text{C}_4$ -Polymerisation mit steigender Menge Kondensat/h, während bei der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Polymerisation zwischen 500 und 1000 cm Polymerisat/h eine grosse unregelmässige Abnahme stattfindet.

Bei niedrigem Druck (10 at) ist eine Geschwindigkeits-  
änderung mit einem grossen Abfall der Gesamtpolymerisation  
verbunden. Die in Versuch 47/III angewandte Geschwindigkeit  
von 600 ccm Kond./h war die grösste, die bei diesem Druck  
erreicht werden konnte.

Änderung der Druckes bei 250 ccm und 1000 ccm Kond/h.

Eine Erhöhung des Druckes bei niedriger Geschwindig-  
keit zieht eine gleichmässig steigende Polymerisation der  
 $C_3 + C_4$  Olefine nach sich, während hier die unregelmässige  
Zunahme der Polymerisation von  $C_2H_4$  zwischen 10 und 50 at  
liegt.

Man ersieht aus der Zusammenstellung gewisse Paralle-  
len zwischen den beiden Gruppen: Änderung der Geschwindig-  
keit und Änderung des Druckes.

Als Beispiel folgen die Daten von 2 erhaltenen Polymerbenz-  
zinen (Rohprodukt) aus Gasol:

schwach polymerisiert (48/II) stark polymerisiert (44/I)

spez. Gewicht	= 0,7165	0,7433
Br.-Index	= 1,4164	1,4273
Olefine	= 79 %	70 %
Siedeanfang	= 23°	35°
Siedende	= 252°	261°
Gasverlust	= 7 %	6
50% Punkt	= 107°	137°
Bis 200°C	= 91 Vol %	87 %

Die Oktanzahl aller Polymerbenzine aus Gasol liegt  
zwischen 96 - 98 nach der Research - Methode.

C. Polymerisation von Kondensat - Benzin und Gasol.

1.) Ohne Zusatz von  $C_2H_4$

Es wurde in der Bombe ein Mischungsverhältnis von 1 : 1  
hergestellt. Die Gasanalyse ergab:  $C_3H_6 + C_4H_8 = 43 %$ . Wie  
aus der Tabelle V hervorgeht, findet man genau die selben Er-  
gebnisse wie bei der Polymerisation von Gasol allein wieder.

So z.B. die gleichmässige Abnahme der  $C_3+C_4$  Polymerisation bei Vergrösserung der durchgesetzten Menge, bei 100 at, der schnelle Abfall bei Änderung der Geschwindigkeit bei niedrigerem Druck u.s.w. Auch keine wesentliche Verschiebung des  $200^\circ$ -Punktes ist beim Einsatz dieser Mischung zu verzeichnen. Er liegt z.B. bei einer starken Polymerisation (92 %ige Olefinaufarbeitung) bei 86 Vol %, während er bei einer schwachen Polymerisation (23 %ige Aufarbeitung der Olefine) auf 93 Vol % ansteigt. Man sieht auch hier die günstigsten Resultate bei Anwendung von hohem Druck verbunden mit grosser Durchsatzmenge.

## 2.) Mit Zusatz von $C_2H_4$

Da in dem Gemisch Gasol und Kondensatbenzin der  $C_2H_4$ -Gehalt so niedrig war, dass man den Verlauf der  $C_2H_4$ -Polymerisation nicht exakt messen konnte, wurde zur Klärung dieser Frage - die für die direkte Verarbeitung von Crückgasen in der Anlage unter Erhaltung des Aethylens einerseits und zur Klärung der Frage der Möglichkeit der vollständigen Mit-Polymerisation des Aethylens andererseits wichtig erschien - ein Dreier-Gemisch hergestellt. Das Gasgemisch hat folgende Olefinzusammensetzung:  $C_3H_6 + C_4H_8 = 42,1\%$  und  $C_2H_4 = 2,2\%$ .

Tabelle VI zeigt eine Versuchsreihe mit steigendem Druck und zunehmender Durchsatzmenge. Die Polymerisation von  $C_3 + C_4$ -Olefine läuft in den bekannten Bahnen, während die Polymerisation von  $C_2H_4$  bedeutend geringer ist, aber auch mit zunehmender  $C_3$ -Polymerisation wächst. Bei niedrigem Druck 5 - 10 at ist sie praktisch Null, um bei einer 90 %igen  $C_3 + C_4$ -Polymerisation auf 18 % anzusteigen.

Tabelle VII zeigt das Ergebnis der Untersuchung dreier Poly-Benzine aus Gasol und Gasol + Kondensatbenzin in verschiedenen Verhältnissen.

Aus Tabelle IX ist die Klopffestigkeit der verschiedenen Benzine zu erssehen.

Tabelle X zeigt einige Restgasanalysen bei der Polymerisation von Kond.-Benzin und Gasol und Gasol allein.

Tabelle VIII gibt die Eigenschaften einiger Benzine bis  $200^\circ C$  geschnitten und der höheren Poly-Produkte wieder.

Verfahren mit dem Phosphorsäurekatalysator.

essentlich für seine Wirksamkeit und lange Haltbarkeit ist die Form in der die Phosphorsäure vorliegt. Die richtige Zahl der Entwässerungstemperatur ist dafür ausschlaggebend. Wir haben ein Optimum bei 250° gefunden. Bei einem Versuch wurde die Temperatur auf 310° ansteigen gelassen. Die Wirksamkeit des Katalysators nahm rapid ab.

Einige Versuche den Katalysator durch Zugabe von geringen Mengen H<sub>2</sub>O (0,5 - 1% des Durchsatzes) längere Zeit aktiv zu erhalten, scheiterten bei der geringen Leichte von 20 mm unserer Röhre nach kurzer Zeit an einem Verlegen des Durchganges durch zusammengebackenen Katalysator. Man müsste für diesen Zweck direkt Dampf einleiten oder das H<sub>2</sub>O durch einen Überhitzer schicken. Diese Versuche die zu sehr guten Ergebnissen führten, werden in der folgenden Arbeit über Polymerisation behandelt werden.

Da wir den Reaktionsofen nicht kontinuierlich laufen lassen, wurde er jeden Tag am Ende der Versuche mit Stickstoff bei etwas erhöhter Temperatur ca. 230° C umgeblasen, um ihn vom Einsatz ganz zu befreien. Es ist möglich, dass dieser Prozess zugleich eine Art Regenerierung des Katalysators darstellt, denn wir haben den letzten Katalysator bereits die 4. Woche in Gebrauch mit einer Betriebsstundenzahl von 142, ohne daß seine Wirksamkeit abgenommen hat.

Zusammenfassung:

Die Polymerisation von Olefinen mit festem Phosphorsäure-Katalysator ist ein von der U.S.P.C. patentiertes Verfahren. Die Anwendung von Hochdruck zeigt nach unseren Untersuchungen bessere Resultate, da die Polymerisation in flüssiger Phase, eine Überpolymerisation stark zurückdrängt. Ein weiterer Vorteil ist die Steigerung der Durchsatzmenge. Neuerdings wird dieses Verfahren der Hochdruckpolymerisation, das von uns selbständig gefunden wurde, von der U.S.P.C. in Grossen angewendet.

*Spiske*

Erklärung zu den einzelnen Beiblättern.

Beiblatt I, III und IV geben Siedekurven der erhaltenen Polymer-Produkte aus Kondensatbenzin und das erhaltene Polymerisationsverhältnis bei 70°C wieder.

Beiblatt VI zeigt die Siedelage der Poly-Produkte aus dem Gemisch Kondensat-Benzin und Gasöl im Verhältnis 1 : 1 mit dem dazugehörigen Polymerisationsverhältnis und dem Wert der C<sub>3-4</sub>-Polymerisation.

Beiblatt VII veranschaulicht die Siedekurven der Gasöl-Poly-Produkte mit Gasanalyse und der C<sub>3-4</sub>-Aufarbeitung in Vol

Beiblatt II stellt das Polymerisationsverhältnis (Vol über 200°C : Vol % Polymerisation bei 70°C) in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Durchsatzmenge bei verschiedenen behandelten Kondensat-Benzinen dar. Es ist hier sehr deutlich (an der roten Linie) der Vorteil der Anwendung von hohem Druck bei der Polymerisation zu erkennen. Während bei Punkt P<sub>1</sub> (200°, 10 at, 250 ccm) auf 31 Vol % Polymerisat 8 Vol % über 200° siedenden Bestandteile entfallen, steigt in Punkt P<sub>2</sub> (200°, 100 at, 250 ccm), trotz einer Polymerisationserhöhung auf 55 % der Anteil der über 200°C siedenden Produkte nur auf 8,5 %, d.h. bei einer Gesamtsteigerung der Polymerisation um ca. 44 % kommt es nur zu einer 6 %igen Erhöhung der über 200° siedenden Bestandteile.

Beiblatt V zeigt das Polymerisationsverhältnis in Abhängigkeit von Durchsatz und Temperatur bei einigen Kondensat-Benzinen in einstufigem und zweistufigem Polymerisationsprozess. Man sieht dass die zweistufige Polymerisation bei einer Gramsilvorpolymerisation am günstigsten abschneidet (rote Linie). Bei einer 47 %igen Polymerisation betragen in diesem Falle die über 200° siedenden Bestandteile nur 4,5 % und erhöhen sich bei einer 63 %igen Polymerisation (d.h. einer vollkommeneren Aufarbeitung, da nicht mehr Olefine im Kondensat-Benzin waren) auf 8 Vol %.

Inhaltsangabe der Tabellen.

Tabelle

- III: Einstufige Polymerisation von Kond.-Benzin
- IV: Gasolpolymerisation
- V: Polymerisation von Kond.-Benzin und Gasol ohne  $C_2H_4$
- VI: Polymerisation von Kond.-Benzin und Gasol und  $C_2H_4$
- VII: Untersuchung von 3 Poly-Benzinen
- VIII: Eigenschaften einiger Poly-Benzine bis  $200^\circ$  siedend.
- IX: Oktanzahl-Angabe einiger Poly-Benzine.
- X: Restgasanalysen.

Tabelle III.

Zusammenstellung einiger Versuche der einstufigen Polymerisation bei verschiedener Temperatur, Druck und Durchsatz ausgeführt:

Vers.	Einsetzung	Bedingungen			Vollst.-Prog.		Verh. K
		Temp. °C	Druck at	Kond. Polym. u. 200° cm/h	u. 200°		
23/III	Kond.-Benz.	150	100	1000	39	6,5	1 : 6
23/III	"	150	100	250	51	6,5	1 : 6
23/II	"	200	100	1000	52,5	6,5	1 : 6,2
23/I	"	200	100	250	55	6,5	1 : 6,5
28/II	"	200	130	3000	55	8,5	1 : 6,5
28/III	"	250	130	3000	55	10	1 : 6,5
28/IV	"	250	130	4500	59,5	9	1 : 8,6,6
26/I	Kond.-Benz.	200	100	250	62	10	1 : 6,2
26/II	mit Tonsil	200	100	1000	55,5	8,5	1 : 6,5
26/III	kalt behand.	250	100	1000	84	14	1 : 6,0
25/I	Kond.-Benz.	200	100	250	50,5	9	1 : 5,6
25/II	3 Teile u. Frakt. v. 20	200	100	1000	40,5	7	1 : 5,8
25/III	-70° eines Vorpolymer.	150	100	1000	30,5	5	1 : 6,1

Tabelle IV:

Zusammenstellung einiger Versuche der Gasol-  
Polymerisation.

Gesamt: 60 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 4,5 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Vers.	Bedingungen			Polymerisation	Polymerisation	Bemerkungen
	Temp.	Druck	ccm/h	v. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	v. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
44/I	200	100	250	90 %	61 %	Aenderung d. Geschwindigkeit bei
44/II	200	100	500	84 %	48 %	
44/III	200	100	1000	70 %	16 %	100 at
48/I	200	100	1000	70 %	16 %	
48/III	200	100	1500	63 %	fehlt	
48/II	200	100	2000	56 %	14 %	
47/I	200	5	250	73 %	12 %	Aenderung d. Druckes bei
47/II	200	10	250	80 %	13 %	
47/III	200	10	600	39 %	0 %	250 ccm.
47/IV	200	50	250	32 %	66 %	
47/V	200	50	1000	46 %	0 %	Aenderung d. Druckes bei
47/VI	200	100	1000	71 %	17 %	
47/II	200	10	250	80 %	13 %	Aenderung d. Geschwindigkeit bei
47/III	200	10	600	39 %	0 %	

Tabellen V und VI:

Polymerisation von Kond.-Benzin und Gasol

1.) Ohne Zusatz von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

$$\text{Gasol} = \text{C}_3\text{H}_6 = 43\% ; \text{C}_2\text{H}_4 = 0,5\%$$

Vors.	Bedingungen			Polymerisation v. C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Polymerisation v. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Bemerkungen
	Temp.	Druck	ccm/h			
49/V	200	100	250	92,5 %		wegen der geringen Menge v. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> genaue Messungen nicht möglich.
49/VIII	200	100	500	82 %		
49/VI	200	100	1000	65 %		
49/VII	200	100	2000	23 %		
49/II	200	10	1000	5,2 %		

2.) Mit Zusatz ohne C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

$$\text{Gasol: C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8 = 42,1\% ; \text{C}_2\text{H}_4 = 22,2\%$$

52/I	200	5	150	50 %	0 %
52/II	200	10	250	55 %	1 %
52/III	200	50	250	89 %	14 %
52/IV	200	50	500	72 %	11,5 %
52/V	200	50	1000	51 %	5,3 %
52/VI	200	100	250	90,5 %	18,0 %
52/VII	200	100	500	80 %	14 %

Tabelle VII:

Untersuchung von 3 Poly-Benzinen:

G = Poly-Benzin aus Gasol, über Granucil raffiniert, bis 165°C  
abdestilliert.

G<sub>1</sub> = Poly-Benzin aus Gasol u. Kondensat-Benzin (1:1) Mischung von  
Fraktion 20 - 70° und 70 - 200°C im Verhältnis 1 : 1, über Granucil  
raffiniert, bis 165°C abdestilliert.

G<sub>2</sub> = Poly-Benzin wie G<sub>1</sub>, nur das Mischverhältnis der Fraktionen 1:2

Bezeichnung	Engler-Analyse						
	G	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	Vol. %	G	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>
D <sub>20</sub>	0,6871	0,6967	0,7040	5	48	52	56
HD <sub>20</sub>	1,4106	1,4052	1,4082	10	52	56	62
Reid-Druck	0,68/38°	0,47	0,49	26	50	65	71
Olefine (Kattv)	77 %	67 %	57 %	30	67	72	78
Jodzahl	253,5	227,2	229,0	40	74	79	87
Oktanzahl	Prüfmotor in Reparatur			50	81	89	98
Harz-Test	205,5mg/ 100cm <sup>3</sup>	15,5	25,5	60	89	102	109
Siedebeginn	36°C	38°	40°	70	99	121	126
Siedeende	157°C	178°	176°	80	112	137	137
Gasverlust	3 %	3 %	3 %	90	127	152	152
50% Punkt	81°C	89°	98°	95	146	157	156
95% Punkt	132°C	160°	157°				

x Oktanzahl: Motor-Methode

x Harz-Test: Bombentest-Methode, Original + 0,02 g Kresol/100 cm  
Ind.-Zeit: = min. G = 180, G<sub>1</sub> = 240, G<sub>2</sub> = 240.

Tabolle VIII.

Eigenschaften einiger Benzine - bis 200°C geschritten.

Bedingungen d. Vers.	5at, 200°C, 400ccm/h	5at, 195°C, 250 ccm/h	100 at, 200°C, 250 ccm/h	100at, 200°C 500 ccm/h
Einsatz	Fond.-Benz.	1 : 1 Kond.-Benz. u. Gasol.	Fond.-Benz.	Gasol
d <sub>20</sub>	0,6686	0,6977	0,7278	0,729
nd <sub>20</sub>	1,4006	1,4048	1,4230	1,4190
Reid-Druck 30°C	0,95	0,88	-	-
Olefine %	72 %	66 %	57 %	72 %
Oktan-Zahl	84	89	90	96,5

Die höheren Poly-Fractionen zeigen bei einem Siedeanfang von 220°C und einem Siedende von 270°C folgende Konstanten:

$$d_{20} = 0,84 - 0,85$$

$$nd_{20} = 1,47 - 1,48$$

$$\text{Olefine} = 86 - 88 \%$$

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Tabelle IX.

Zusammenstellung einiger Versuche mit Angabe der  
Oktanzahl (Research).

Vers.	Einsatz	Bedingungen			Fraktion	Oktanzahl
		Temp.	Druck	cm <sup>3</sup> /h		
4	Kond.-Benz.	200°	5at	400	bis 200°	89,5
15	"	200°	5at	400	Rohprod.	93,5
15	"	200°	5at	400	70°-200°	94
23/I	"	200°	100at	250	70°-200°	94,5
33/III	"	200°	100at	1000	bis 200°	91,5
35/I	2stufige Polym.Kond.- Benzin	200°	100at	1000	bis 200°	89,5
9	Kond.-Benz. u. Gasol	200°	5at	250	bis 200°	89
44/II	Gasol	200°	100at	250	bis 200°	95,5
44/III	Gasol	200°	100at	500	bis 200°	96

Tabello X.

Rostgas - Analysen

A.) Polymerisation von Kondensatbenzin: Keine Gasentwicklung.

B.) Polymerisation von Gasol: Vers. 44/I. (200°, 100 at, 250 ccm/h)

Einsatzgas:

CO <sub>2</sub>	=	0,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	=	60,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	4,0
Cn H <sub>2n+2</sub>	=	35,0
CO	=	0,0
H <sub>2</sub>	=	0,0
H <sub>2</sub>	=	0,8
L.G.	=	2,1

Endgas:

CO <sub>2</sub>	=	0,4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	=	13,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	3,4
Cn H <sub>2n+2</sub>	=	81,2
CO	=	0,1
H <sub>2</sub>	=	0,0
H <sub>2</sub>	=	1,7
L.G.	=	2,2

C.) Polymerisation von Kondensatbenzin und Gasol: Vers. 49

Einsatzgas:

CO <sub>2</sub>	=	2,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	=	43,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	0,5
L.G.	=	2,0

Endgas: 49/I (160°, 100 at, 250 ccm/h) 49/V (100°, 100 at, 250

CO <sub>2</sub>	=	5,5	3,9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	=	20,0% (57% ig Polym.)	5,4% (93% ig Pol)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	0,7% (keine Polym.)	0,6% (45% ig Pol)
L.G.	=	2,04	1,99

D.) Polymerisation von Gasol und Athylen: Vers. 54.

Einsatzgas:

Endgas: I. (200°, 50 at, 250 ccm) IV. (200°, 50 at, 250 ccm)

CO <sub>2</sub>	=	0,0	CO <sub>2</sub>	=	0,0	0,0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	=	29	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	=	14,0 (50% ig C <sub>3</sub> -Pol)	17,7 (47% ig Pol.)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	34,4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	34,5 (17% ig C <sub>2</sub> -Pol)	30,6 (44% ig Pol.)

II. (200°, 50 at, 250 ccm)

CO <sub>2</sub>	=	0,0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	=	14,1 (50% ig C <sub>3</sub> -Pol.)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	=	35,5 (11% ig Pol.)

# Versuche mit Benzinzuführung (20-70%) von Versuchs im Kleinen Ofen

Einström benzol

K bei 70°

Versuch 20/II (200°C, 4 at., 250 cm/h) 1: 7.3

Versuch 30/II (200°C, 10 at., 250 cm/h) 1: 9.0

Versuch 30/III (200°C, 20 at., 250 cm/h) 1: 9.7

Versuch 20/IV (200°C, 50 at., 250 cm/h) 1: 12

Versuch 80/II (200°C, 100 at., 250 cm/h) 1: 16.4

Beiblatt

Vol. %

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

80

60

40

20

0

100

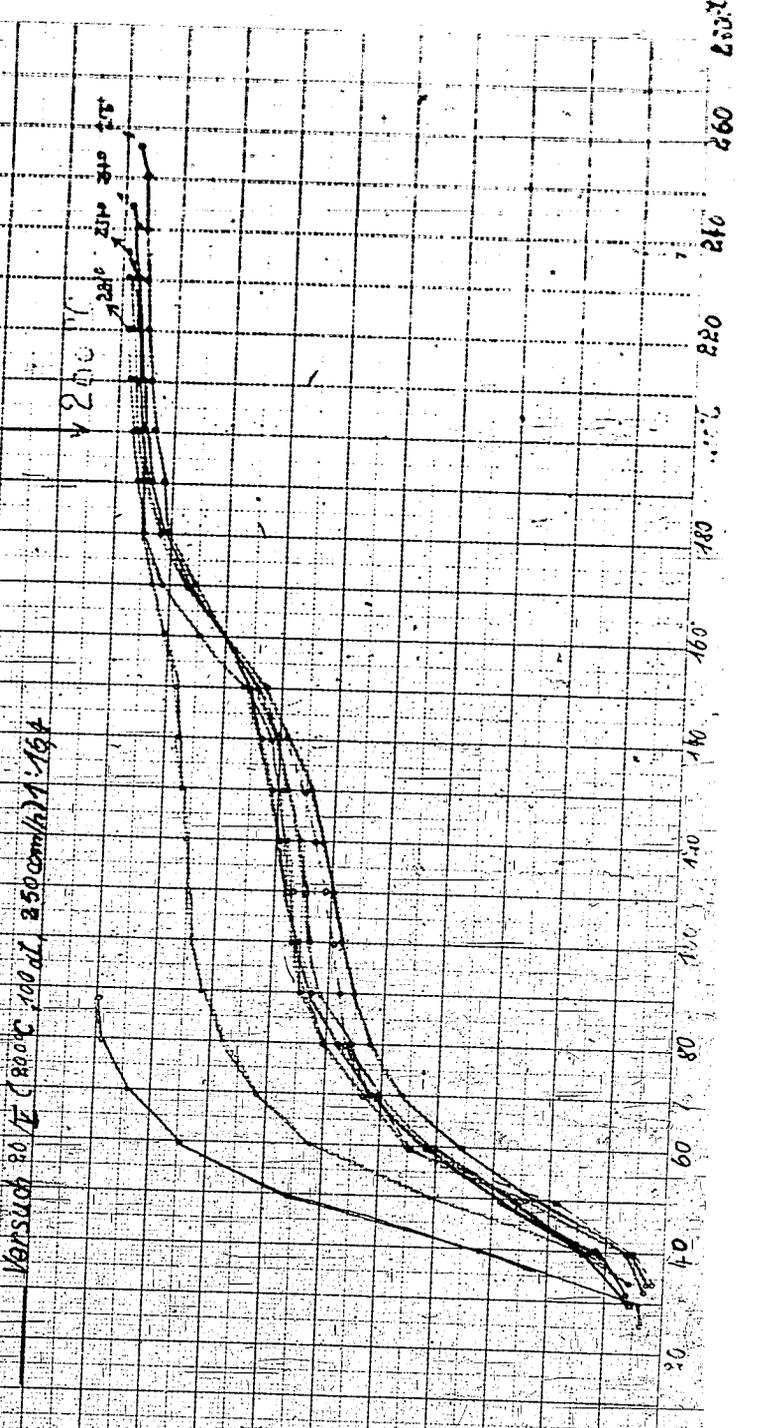
80

60

40

20

0



# Beiblatt II

Einrätz | kondensat - Benzin bis 80° abdestilliert

kond - Benzin mit Tensil kalt behandelt

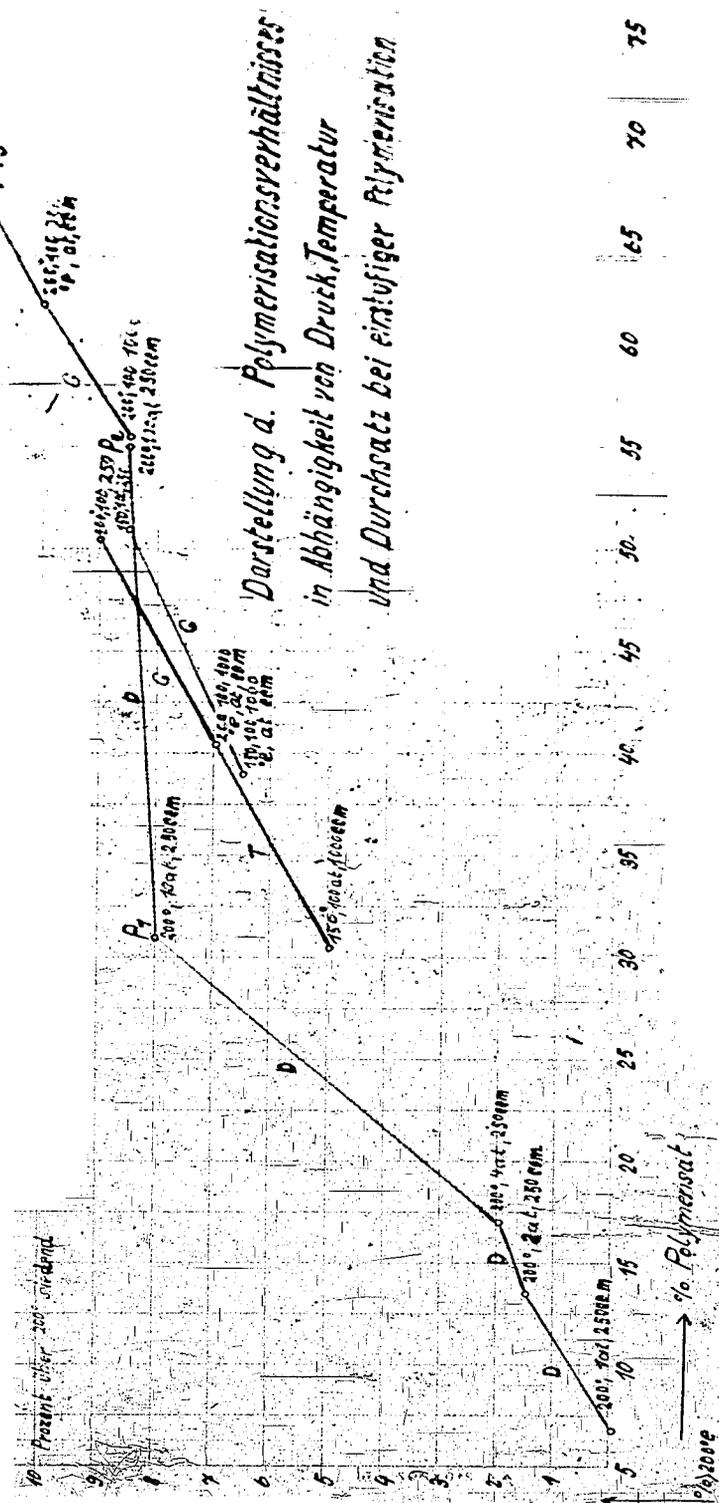
— | öligenartiges Gemisch (kond - Benz + Vorpolymerisat

D = Druck, T = Temperatur, G = Geschwindigkeit Durchsatz

256 g  
% of gum

T 16

10 Prozent über 200 überdnd



Darstellung d. Polymerisationsverhältnisses  
in Abhängigkeit von Druck, Temperatur  
und Durchsatz bei einstufiger Polymerisation

10/200g → % Polymerisat

Versuche im Kleinen Ofen

Mit Granusil behandeltes Kondensat, benzinf. 70° destilliert

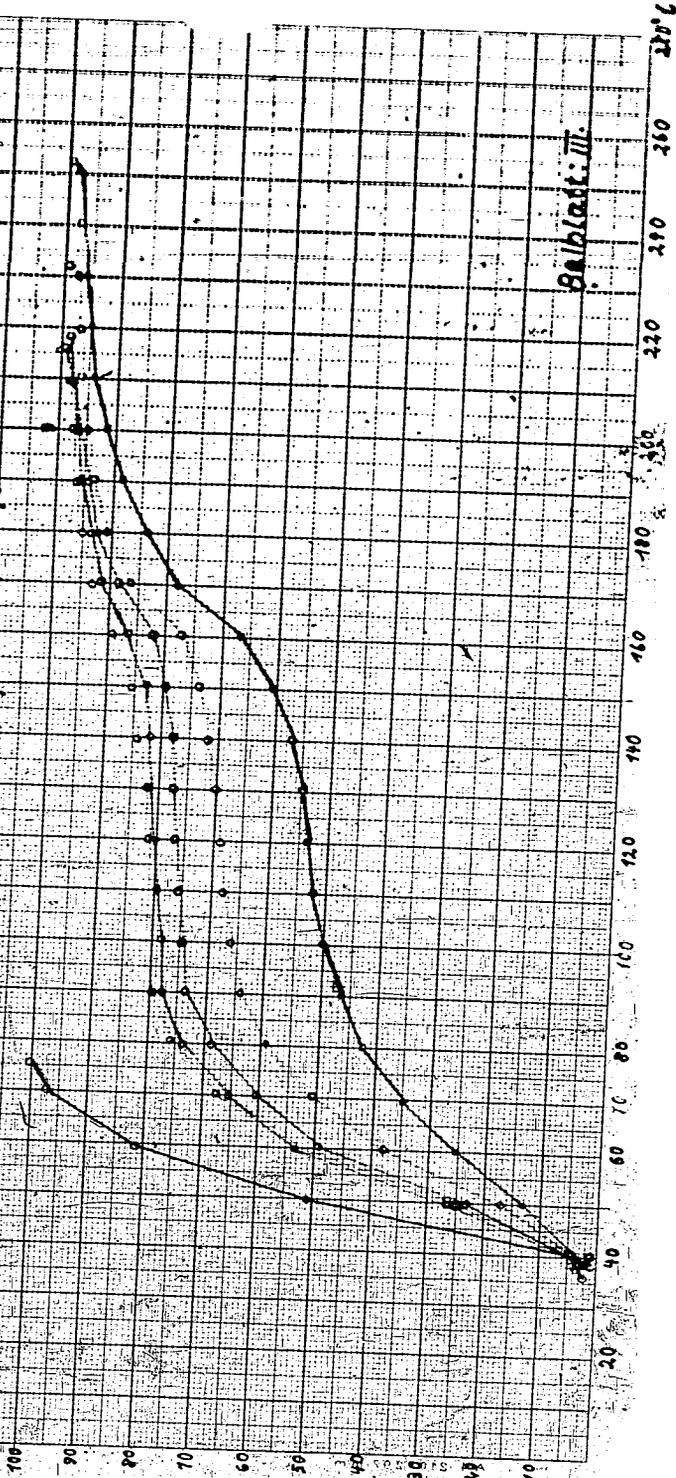
Versuch 4 I (200°, 100 at, 250 ccm/h) 67,5 : 8 = 7,7

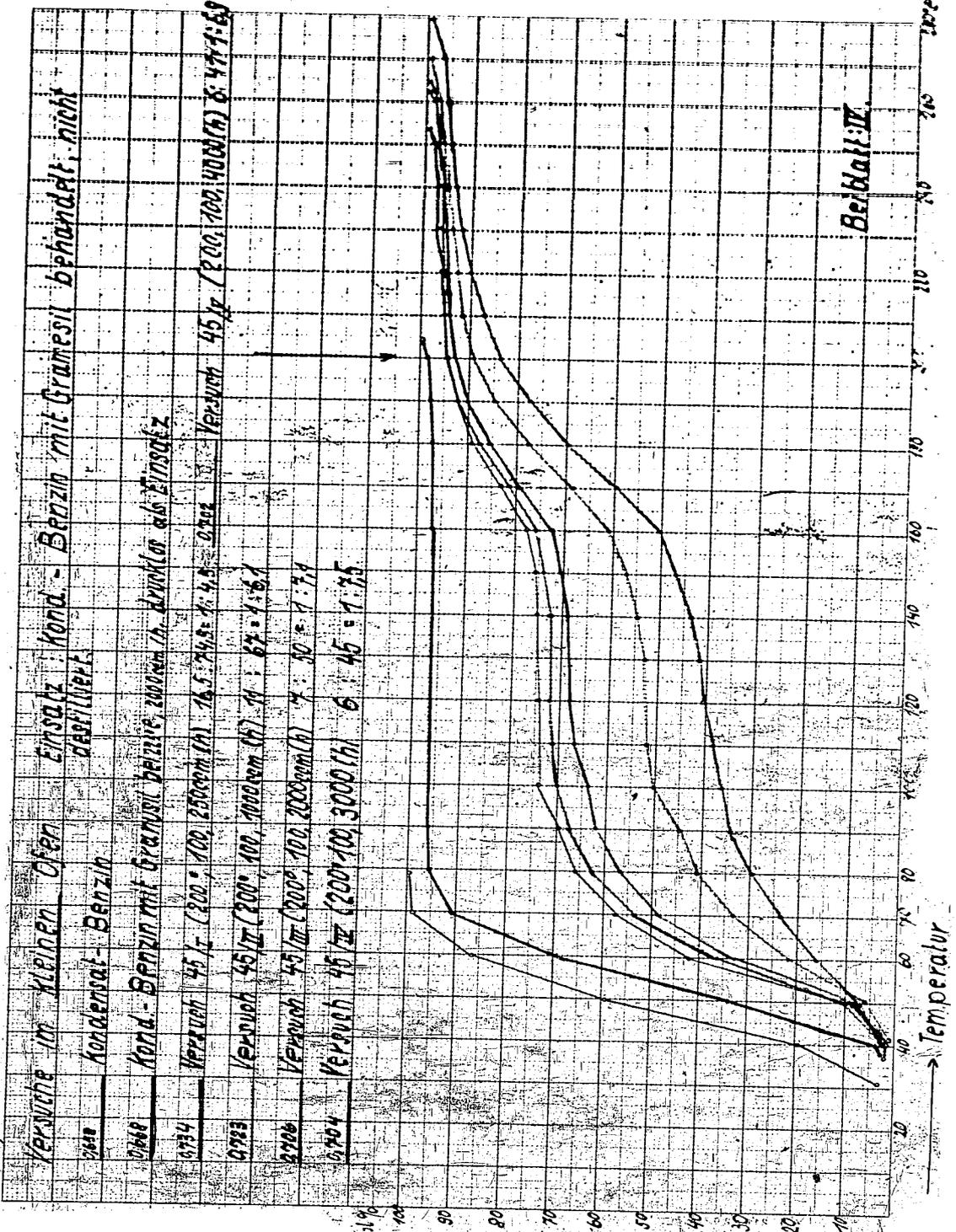
Versuch 4 II (200°, 100 at, 1000 ccm/h) 45 : 4,5 = 10,2

Versuch 4 III (200°, 100 at, 2000 ccm/h) 36,5 : 3,5 = 10,4

Versuch 4 IV (200°, 100 at, 5000 ccm/h) 27,3 : 3 = 10,5 (400°C)

Versuch 4 V (200°, 100 at, 4000 ccm/h) 29,5 : 2,5 = 11,8





Versuche im kleinen Ofen	Einsetzung Kondensat	Kondensat Benzol	Einsetzung Benzol	Kondensat Benzol	Einsetzung Benzol
0768	Kondensat	Benzol	200cm <sup>3</sup> (H)	16.5	24.5
0774	Kondensat	Benzol	200cm <sup>3</sup> (H)	16.5	24.5
0783	Kondensat	Benzol	200cm <sup>3</sup> (H)	16.5	24.5
0786	Kondensat	Benzol	200cm <sup>3</sup> (H)	16.5	24.5
0794	Kondensat	Benzol	200cm <sup>3</sup> (H)	16.5	24.5

Beibalt%

Temperatur





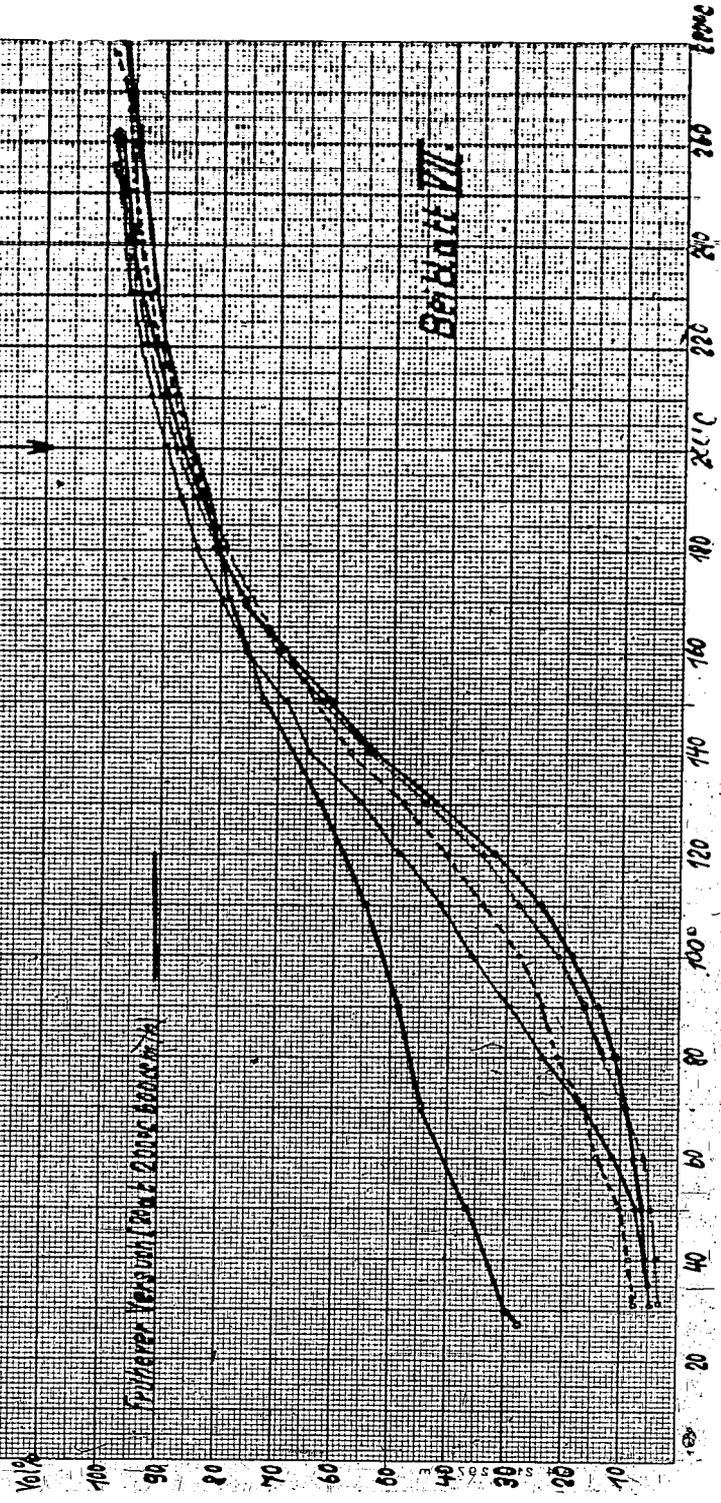
Versuche im Kleinen Ofen

Einsatz Gasöl

Versuch	Uhrzeit / Verlauf	Temp.	Original - Gas	$C_3H_6$	$C_4H_8$	$C_5H_{12}$
Versuch 44/1	200° 100, 250 mm/h	232	14	Original	64	0, $C_4H_8 = 4,04$
Versuch 44/2	200° 100, 250 mm/h	203	13	Gas 182	bei 100 mm/h	134, $C_4H_8 = 3,4$
Versuch 44/3	200° 100, 500 mm/h	204	12	Gas 200	bei 100, $C_4H_8 = 4,2$	144, $C_5H_{12}$
Versuch 44/4	200° 100, 1000 mm/h	203	10	Gas 174	bei 100, $C_3H_6 = 3,14$	58, $C_4H_8 = 5,8$

Gasöl

Fuller Versuch (nach 200°C Wasserbad)



Herrn Prof. Martin  
" Dr. Hagemann  
" Dir. Alberts  
" Dr. Schuff  
" Dipl. Ing. Wilke  
" Dipl. Ing. Drehschmidt.

---

Polymerisation von Gasol mit steigenden Durchsätzen.

(Auftrag Dir. Alberts)

Zusammenfassung:

- 1.) Durch die Verwendung von engen Reaktionsrohren war es möglich die Durchsatzmengen von Gasol im Vergleich zu den Mengen, welche die U.O.P.C. vorschreibt, zu verfünffachen, ohne daß die Polymerisation unter 90 % sank, ferner zu verzehnfachen, wobei die Werte der Polymerisation auch bei Erhöhung der Temperatur auf 240 - 250 °C nur auf 80 - 85 % zurückgingen.
- 2.) Die stark exotherm verlaufende Reaktion verursachte keine Überhitzungen; es trat eine gute Verteilung der Temperatur im Reaktionsrohr bei den großen Strömungsgeschwindigkeiten ein.

Die für diese Versuche verwendete Apparatur ist im Beiblatt 1 dargestellt. Sie besteht aus einem Reaktionsrohr (15 mm l.w., 1800 mm lang, ca 320 ccm Inhalt), das eine elektrische Beheizung mit 3 Außentemperatur-Meßstellen besitzt. Die Zuführung des Gasols zum Ofen geschieht aus einer Hochdruckpumpe mittels Eisenrohr (8 mm l.w.), das zwecks Vorwärmung des Gasols um eine kleine mit Wasser gefüllte Bombe gewickelt ist, die in einem Ölbad erhitzt wird. (Wicklung ca 6,8 m lang,  $F = 0,17 \text{ m}^2$ ). Die Wasserzufuhr wurde in der Weise durchgeführt, daß eine bestimmte Menge Stickstoff mittels Tauchrohr auf den Boden der kleinen mit Wasser gefüllten Bombe geleitet wurde, wo sie einen Teil des Wasserdampfes mitnahm. (Menge wurde vorher bei ver-

schiedener Temperatur und Druck bestimmt). Vor dem Ölbad wurde der mit Wasserdampf beladene Stickstoff in die Gasleitung eingeführt, um ein inniges Gemisch zwischen Gasol- und Wasserdampf zu erhalten, das gemeinsam im Ölbad erhitzt wurde, um so ein Kondensieren des Wassers auf der oberen Schicht des Kontaktes zu verhindern. Der Ofen ist mit Ipatief-Kontakt gefüllt. (275 ccm).

Die Amerikaner verwenden zur Polymerisation Reaktionsrohre von 50 - 80 mm l.W. und geben folgende Polymerisationsbedingungen an:

Temperatur: 190 - 205 °C, Druck: 50 - 70 at,  
Durchsatz; 1 l flüssiges Gasol = 0,5 kg auf 0,5 l Katalysator,  
Anfangssolefingehalt d. Gasols: 30 - 40 Vol %,   
H<sub>2</sub>O - Zusatz: 1 Mol % auf Gasol berechnet.

Bei den ersten Versuchen wurden diese Bedingungen genau eingehalten. Da in dem Ofen 275 ccm-Katalysator waren, ergab die vorgeschriebene Durchsatzmenge an Gasol mit 29,6 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> bei einer 95 - 98 %igen Polymerisation 120 ccm Poly-Benzin/h.

Da in früheren Versuchen - ohne H<sub>2</sub>O-Zusatz - sich steigende Durchsätze sehr günstig auf den Siedeverlauf der erhaltenen Produkte ausgewirkt hatten, sollte bei diesen Versuchen festgestellt werden, wie weit die Durchsätze überhaupt zu steigern sind, ohne dabei die Polymerisation stark zu erniedrigen, ferner wie sich die exotherm verlaufende Reaktion bei hohen Durchsätzen auf die Temperatur der einzelnen Reaktionszonen im engen Rohr auswirkt.

Die folgenden Versuche wurden mit 200 ccm, 400 ccm und 800 ccm Poly-Benzinanfall pro Stunde durchgeführt. Bei der Geschwindigkeit von 200 ccm/h genügte die Temperatur von 200 °C, um eine 90 - 95 %ige Polymerisation zu bekommen, bei 400 ccm Stundengeschwindigkeit mußte die Temperatur auf 220 - 225 °C erhöht werden, wenn die Polymerisation bei 90 - 95 % gehalten werden sollte. 400 ccm/h Kondensat entspricht einem Durchsatz von ca 1,2 kg Gasol oder einer Raumzeitausbeute von 1300 l Benzin/m<sup>3</sup> Reaktionsraum/h oder 1450 l Benzin/m<sup>3</sup> Kontakt/h.

Bei der weiteren Steigerung des Durchsatzes auf 800 cm<sup>3</sup>/h Kondensat nahm die Polymerisation trotz der Erhöhung der Temperatur auf 240 - 250 °C ab und erreichte einen Durchschnittswert von 80 - 85 %. ca 2,4 - 2,6 kg Gasol waren als Durchsatz nötig. Dies entspricht ungefähr der 10-fachen Menge, welche die Amerikaner für den Durchsatz angeben.

Die Raumzeitausbeuten betragen bei diesem Versuch 2600 l/m<sup>3</sup> Reaktionsraum/h oder 2900 l Benzol/m<sup>3</sup> Kontakt/h.

Da die Polymerisation bei einem Durchsatz von 800 cm<sup>3</sup>/h abnahm, wurde eine weitere Steigerung unterlassen. Diese Verhältnisse beziehen sich alle auf den Durchsatz des verwendeten Gasols mit 29,6 Vol % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Die Raumzeitausbeuten könnten bei höherem Olefingehalt entsprechend weiter gesteigert werden. Eine Überhitzung infolge entstehender Reaktionswärme konnte im engen Reaktionsrohr auch bei den hohen Durchsätzen von 2,5 kg Gasol/h nicht festgestellt werden.

Dies dürfte nach Ansicht von Dir. Alberts seinen Grund darin haben, daß die Abkühlungszonen der Aussenwandung infolge des geringen Durchmessers besser wirksam sein können und eine entstehende Spitzentemperatur der Reaktion im Innern des Rohres unmöglich machen, die bei Verwendung von Rohren mit grossem Durchmesser gerade bei großen Durchsätzen nicht zu verhindern sein wird. (Siehe Beiblatt I Zeichnung 2).

Aus der Gewichtskalkulation der einzelnen Versuche kann geschlossen werden, daß eine C-Ablagerung in Form von höherer Polymerisation kaum stattfindet, da die Versuche einen Wert von 1 - 2 % nicht übersteigen.

Ob eine schnelle Ermüdung des Katalysators bei hohen Belastungen eintritt, kann nicht gesagt werden, da Dauerversuche in dieser Richtung noch nicht durchgeführt worden sind.

Im Anschluß folgt eine Tabelle mit den Daten einiger Poly-Benzine mit steigendem Durchsatz.

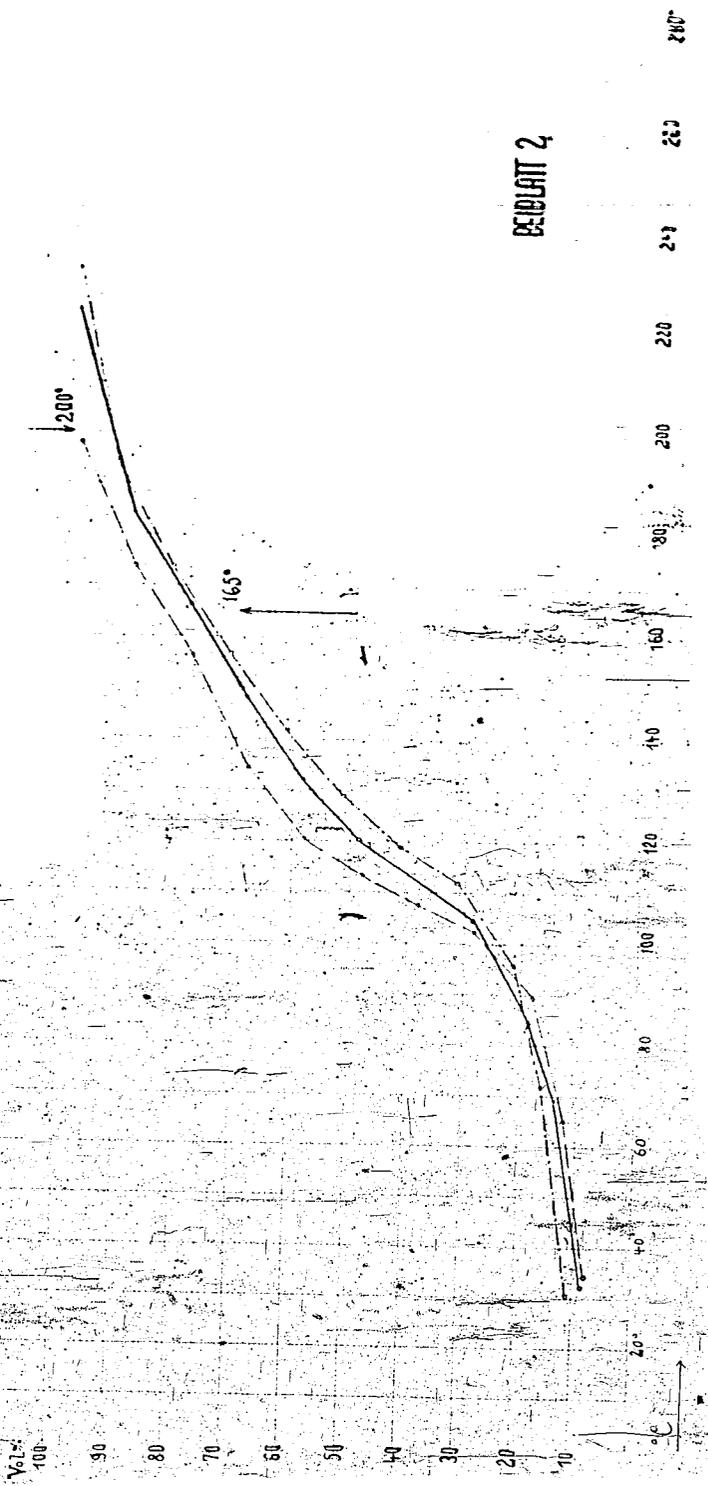
	I		II		III	
	Durchsatz 200 ccm/h		Durchsatz 400 ccm/h		Durchsatz 800 ccm/h	
	Roh	Destillat bis 200°	Roh	Destillat bis 200°	Roh	Destillat bis 200°
d <sub>20</sub>	0,725	0,735	0,723	0,735	0,718	0,727
nd <sub>20</sub>	1,4216	1,4226	1,4219	1,4225	1,4194	1,4172
Reid-Druck	0,47	0,24	0,71	0,24	0,46	0,15
Unge.s.n.K.%	90	92	86	90	89	76
O. - Z.	CFR. Mot. 79,5	Mot. 80,2 Res. 95,0	CFR. Mot. 78	Mot. 78 Res. 93,7	Mot. 78,8 Res. 93,7	Mot. 80,2 Res. 95,2
S.E.	30°	34°	32°	33°	34°	43°
S.E.	232°	194°	224°	196°	198°	195°
10%	-	93°	39°	88°	45°	95°
T. 50%	127°	121°	122°	117°	114°	113°
95%	210°	187°	205°	184°	190°	182°
S.K.Z.	137,5	126	134	122	128	122

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Eigenschaften der 3 Benzine ziemlich gleichwertig sind. Bei größerem Durchsatz (geringerer Polymerisation) ist die Siedelage (Beiblatt 2) am günstigsten und das spez. Gewicht am leichtesten. Fast die ganze Fraktion ist bei allen als Fahrbenzin zu verwenden. Der Anteil an Fliegerbenzin ( $-165^{\circ}\text{C}$ ) liegt mit 80 % sehr günstig. Die Oktan-Zahlen liegen auch alle in demselben Bereich nach C.F.R. Motor bei 78 - 80, nach Research bei 93 - 95 O.Z.

*Spiske*

VERSUCH 211 200-220°C, 60at, 400min/h  
 212 230-245°C, 60at, 800min/h  
 213 200°C 60at, 800min/h

POLYMERISATION v. CASOL m. H<sub>2</sub>O-ZUSATZ  
 (steigende DURCHSATZE.)



BEILAG 2

# POLYMERISATION-ANLAGE.

. 2.)

