

Polymerisation

R 243

Pe.

Oberhausen-Holteln, den 9. 1911

Verfahren zur Herstellung flüssiger Treibstoffe aus gasförmigen Olefinen.

Die Polymerisation von Olefinen zu flüssigen Treibstoffen ist an sich bekannt und vielfach beschrieben. Es ist sowohl bekannt, die Kondensation der Olefine mit oder ohne Verwendung von Katalysatoren durchzuführen. Für die Umsetzung der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Olefine unter Anwendung hoher, in der Grössenordnung von 50 - 200 Atm. liegender Drucke hat sich herausgestellt, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, eine restlose Umsetzung der Olefine zu bewirken. Die bei der Polymerisation entstehenden Produkte sind verhältnismässig temperaturempfindlich und neigen leicht zur Kohlenstoffabscheidung, wodurch Verstopfungen der Apparatur eintreten, die sich besonders dann bemerkbar machen, wenn die Umsetzungstemperatur so weitgehend gesteigert wird, dass eine über 50% der in den Ausgangsgasen enthaltenen Olefine hinausgehende Umsetzung erreicht wird. Es ist hierbei zu bemerken, dass der angegebene Zahlenwert von 50% nur einen Richtwert darstellt. Je nach dem Olefingehalt der zu bearbeitenden Gase und der Art der Olefine können die Kohlenstoffabscheidungen schon bei niedrigeren oder auch erst bei höheren Temperaturen einsetzen.

Es wurde nun erkannt, dass man durch Anwendung zweier Massnahmen, die jede für sich schon günstig auf den Verlauf der Polymerisation der Olefine einwirkt, deren besondere Wirkung aber besonders bei der Kombination beider Massnahmen eintritt, unter vollständiger Vermeidung von Kohlenstoffabscheidungen zur fast restlosen Aufarbeitung der Olefine unter Gewinnung eines hochwertigen flüssigen Treibstoffs gelangt.

Die erste Massnahme, auf die sich die vorliegende Erfindung erstreckt, besteht in folgendem:

Durch die eintretende Polymerisation der Olefine wird das Volumen des umzusetzenden Gases mit fortschreitender Bildung der Polymerbenzine verkleinert. Hierdurch wird die Strömungsgeschwindigkeit des Gases herabgesetzt und damit die Aufenthaltsdauer vergrössert. Arbeitet

man so, dass stufenweise oder kontinuierlich der Strömungsquerschnitt entsprechend der eintretenden Polymerisation verkleinert wird, so kann die Strömungsgeschwindigkeit der Gase trotz eintretender Polymerisation praktisch konstant gehalten werden. Es hat sich herausgestellt, dass durch systematische Verkleinerung des Strömungsquerschnitts die Kohlenstoffabscheidung auf ein fast unmerkliches Mass zurückgedrängt werden kann. Die Umsetzung der Olefine kann in Apparaten von verschiedener technischer Ausgestaltung durchgeführt werden. Beispielsweise weisen einige zweckmässige Ausführungsformen aufgeführt:

Das Gas wird in Röhrenerhitzer eingeleitet, die aus parallel angeordneten Rohren bestehen. Beispielsweise werden in der ersten Umsetzungsstufe 100 parallel geschaltete Rohre angewendet, wobei die Umsetzung so geleitet wird, dass bei Verwendung beispielsweise eines Gases von 60 Volumen-Prozent Olefingehalt 50-60% der Olefine umgesetzt werden. Ohne Zwischenabscheidung des Benzins wird das Gas dann in eine zweite Umsetzungsstufe eingeleitet, in welcher anstelle von 100 sich nur 60 - 70 Rohre von gleichem lichten Durchmesser befinden. In diesem Teil der Apparatur werden wiederum noch 50 - 60% der verbliebenen Olefine zur Umsetzung gebracht. Das Restgas gelangt daraufhin in eine dritte Umsetzungsstufe, in welcher nur noch 30 - 40 Rohre von gleichem Querschnitt vorhanden sind. In dieser dritten Stufe wird die Umsetzung dann praktisch vollständig durchgeführt. Bei anderen Olefingehalten der Ausgangsgase müssen entsprechend der anderen Kontraktion in den einzelnen Umsetzungsstufen eine entsprechend grössere oder kleinere Anzahl von Umsetzungsrohren angewendet werden.

Man kann auch so verfahren, dass die Olefine in einen geheizten Ringraum eingeleitet werden, der aus einem äusseren zylindrischen Rohr und einem inneren Einsatz gebildet wird, der sich konisch verjüngt, sodass sich der Strömungsquerschnitt in der Richtung der strömenden Gase kontinuierlich verringert. Ferner kann auch in parallelen Rohren gearbeitet werden, deren lichter Durchmesser kontinuierlich abnimmt, oder in Profilrohren, die konisch sich erweiternde Einsatzkörper haben, sodass Ringräume gebildet werden, deren freier Querschnitt sich allmählich verengt. Aber auch andere beliebige Ausführungsformen mit stu-

fenweise oder kontinuierlich sich verringerndem Querschnitt können verwendet werden.

Die zweite wesentliche Massnahme, die besonders dann in Frage kommt, wenn die Gase nicht zu 100% aus Olefinen bestehen, sondern gesättigte Kohlenwasserstoffe oder sonstige an der Umsetzung nicht teilnehmende Gase enthalten, besteht darin, dass die Gase mit steigendem Verbrauch an Olefinen bei höheren Temperaturen umgesetzt werden. Es wurde nämlich erkannt, dass die für die kohlenstofffreie Umsetzung der Olefine benötigte Umsetzungstemperatur vom Partialdruck der Olefine abhängig ist, der im wesentlichen durch das Verhältnis der anwesenden Inertgase zu den anwesenden Olefinen bestimmt wird, und zwar muss die Umsetzungstemperatur umso höher gewählt werden, je niedriger der Partialdruck der Olefine ist. Bei einem Olefingehalt von 60% beträgt die notwendige Reaktionstemperatur ca. $450 - 460^{\circ}$, wobei zu bemerken ist, dass unter Olefinen im wesentlichen die Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül zu verstehen sind, wobei allerdings das Äthylen keineswegs ausgeschlossen sein soll. Ein Gas mit ca. 40 - 45% Olefinen wird am günstigsten bei etwa 500° umgesetzt, während ein Gas mit ca. 20 - 25% Olefinen zweckmässig bei 525° zur Umsetzung gelangt. Entsprechend dem Heruntergehen des Olefingehaltes muss nach der vorliegenden Erfindung die Umsetzungstemperatur gesteigert werden.

Für Gase mit einem gleichzeitigen Gehalt an Bestandteilen, die an der Umsetzung nicht teilnehmen und sich infolgedessen im Verlaufe der Umsetzung anreichern, hat sich die Kombination beider Massnahmen als besonders zweckmässig erwiesen, d.h. die Verringerung des Strömungsquerschnitts und die gleichzeitige Temperatursteigerung mit fortschreitender Reaktion.

An einem zahlenmässig belegten Ausführungsbeispiel sei die kombinierte Arbeitsweise näher erläutert. Die Apparatur bestand aus einem dreistufigen Röhrenaggregat. In der ersten Stufe wurden drei Rohre von 30 mm lichteem Durchmesser und 12 mm Wandstärke verwendet. Durch diese Rohre wurde ein Gas mit 61% Propylengehalt bei einer Temperatur von 460°

und einem Druck von 100 atm. hindurchgeleitet. Die Rohre waren auf einer Strecke von 600 mm geheizt und pro Rohr und Stunde wurden 1600 g olefinhaltige Gase eingesetzt. Nach Passieren dieser drei Rohre gelangte das Gas in zwei parallel geschaltete Rohre von gleicher Abmessung, die auf 500° geheizt waren. Von dort gingen die Restgase durch ein einziges Rohr, welches entsprechend dem verminderten Olefingehalt auf 525° geheizt war. Die anwesenden Olefine wurden zu 95% in flüssige hochwertige Benzine umgesetzt. Es wurde festgestellt, dass ein Kohlenstoffabsatz nur in kaum messbarer Menge erfolgte. Ferner zeigte es sich, dass eine Abspaltung von Methan oder dergleichen nur in einem so geringen Umfange erfolgt, dass eine sichere Feststellung des Methans überhaupt nicht möglich war. Nach den bisherigen Verfahren ist eine derartig glatte Umsetzung von Olefinen praktisch nicht möglich gewesen.

P a t e n t a n s p r u c h .

Verfahren zur Umsetzung von gasförmigen Olefinen in flüssige Treibmittel unter Anwendung hoher Drucke und hoher Temperaturen ohne Verwendung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass entsprechend der voranschreitenden Polymerisation der Strömungsquerschnitt der Gase vermindert, die Polymerisationstemperatur erhöht oder beide Massnahmen gleichzeitig angewendet werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT